

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE TAVLAMA SICAKLIĞININ
PİL ÖMRÜNE ETKİSİ

ZEYNEP AVDAN

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

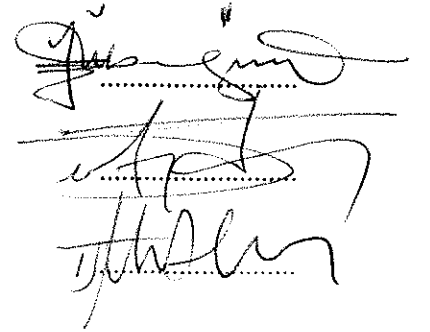
FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE TAVLAMA SICAKLIĞININ PİL ÖMRÜNE
ETKİSİ

ZEYNEP AVDAN

Prof. Dr. H. Yüksel GÜNEY
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniversitesi
Yrd. Doç. Dr. Ufuk ABACI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 19.12.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dünyadaki enerji ihtiyacını karşılamak için yapılan araştırma çalışmalarından birisi de fotovoltaiik alanda yapılmaktadır. Gelişme süreci ve yapısal özelliklerine göre birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak katagorize edilen güneş pilleri genelde inorganik, organik ve hibrid olarak üç grupta da toplanabilirler.

Bunlardan organik güneş pilleri inorganiklere kıyasla düşük verimlere sahip olmalarına karşın daha ucuz ve kolay üretilmeleri nedeni ile pek çok araştırmacının hala ilgisini çekmektedir ve her geçen gün veriminin artırılmasına yönelik pek çok gelişmelere şahit olmaktayız.

Organik güneş pilinde çalışma prensibi şu şekildedir; güneşten gelen fotonla fotoaktif ortamda oluşan eksitonların temas bölgesi dediğimiz donör akseptör arayüzeyindeki elektrik alan vasıtasıyla serbest yük taşıyıcıları haline gelmesi ve bu yük taşıyıcıların kontaklara ulaşmasıyla foto akımın oluşması şeklinde özetlenebilir.

Bu tez çalışmasında organik güneş pillerinin üretim sonrasındaki tavlama işleminin pillerin yaşam ömrünü nasıl etkilediğini araştırdık. Bunu yaparken farklı çevre koşullarında ölçümler tekrarlandı.

Tez çalışmamda danışmanım olan her zaman her şartta tecrübe ve bilgisini esirgemedi benimle paylaşarak bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof.Dr.H.Yüksel GÜNEY'e teşekkürlerimi sunmak isterim.

Yüksek lisans çalışmam boyunca zorluklarımda yanımda olan, desteklerini, sevgilerini ve dualarını eksik etmeyen öncelikle annem ve tüm aileme yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, 114F517 nolu Tübitak Projesi olanakları ile desteklenmiştir.

Kasım – 2017

Zeynep AVDAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xii
GİRİŞ	1
1. ENERJİ KAYNAKLARI VE GÜNEŞ ENERJİSİ	3
1.1. Enerji Kaynakları	3
1.2. Dünyada Kullanılan Enerji Kaynakları.....	4
1.3. Türkiye’de Kullanılan Enerji Kaynakları	5
2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI.....	7
2.1. Hidrolik Enerji	7
2.2. Jeotermal Enerji	7
2.3. Biyokütle Enerjisi	7
2.4. Rüzgar Enerjisi.....	8
2.5. Güneş Enerjisi	8
3. GÜNEŞ IŞIĞININ ÖZELLİKLERİ.....	10
3.1. Foton Enerjisi.....	11
3.2. Foton Akısı.....	11
3.3. Güneş	12
3.4. Uzayda Güneş Radyasyonu	12
3.5. Atmosferik Etkiler	13
3.6. Hava Kütlesi (Air Mass)	14
4. GÜNEŞ PİLLERİNE GENEL BAKIŞ	16
4.1. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması	17
4.1.1. Birincil üretim.....	17
4.1.2. İkincil Üretim.....	18
4.1.3. Üçüncül Üretim.....	18
4.2. İnorganik esaslı güneş pilleri	19
4.3. Organik esaslı güneş pilleri ve polimer diyotların ikili işlevi.....	20
5. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU.....	22
5.1. Organik Güneş Pillerine Genel Bakış.....	22
5.1.1. Fotonların soğurulması	24
5.1.2. Eksiton difüzyonu	25
5.1.3. Yük ayrışması	25
5.1.4. Yükün taşınması.....	25
5.1.5. Yükün toplanması	25

5.1.6. Tek tabakalı pil	26
5.1.7. Blend pil.....	27
5.1.8. Çift katmanlı pil.....	27
5.2. Organik Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri	28
5.3. Polaronlar ve Polaron Eksitonlar	28
5.3.1. İnorganik güneş pillerindeki eksitonlar	29
5.3.2. Organik güneş pillerindeki eksitonlar	29
5.4. P ve N Tipli Organik Yarıiletkenler.....	29
5.4.1. Fermi seviyesi	29
5.4.2. Katkılama.....	31
5.5. Organik Yarı İletkenlerin Yapısal Özellikleri Ve Güneş Pili Üretiminde Yapısal Faktörler	32
5.6. Serbest Yüklerin Oluşumu.....	33
5.6.1. Oksijen tuzaklarından dolayı foto oluşum	33
5.6.2. Donor-akseptör arayüzeyi	34
5.7. Donor Akseptor Materyalleri.....	36
5.7.1. Donor / akseptör özellikleri	36
5.7.2. Band aralığı.....	37
5.7.3. Çözünabilirlik.....	37
5.8. Elektrot Yarıiletken Ara Yüzeyleri.....	37
5.9. Elektrot Malzemeleri	39
5.10. Fotovoltaik Karakterizasyon.....	40
5.10.1. Güç dönüşüm verimliliği	40
5.10.2. Güneş pillerinin eşdeğer devre diyagramı	41
5.10.3. Fotovoltaik parametreler.....	44
6. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KARARLILIK VE ÖMRÜ ETKİLEYEN DEĞREDASYON MEKANİZMALARİ.....	48
6.1. Metal-Elektrot'un Bozulması.....	50
6.2. Hol Geçiş Katmanındaki Bozulma	51
6.3. Elektron Taşıma Tabakasındaki Bozulma	52
6.4. Aktif Tabakanın Foto - Oksidasyonu.....	53
6.5. PCBM 'ın Bozulması ve Etkisi.....	53
6.6. P3HT 'nın Bozulması ve Etkisi	54
6.7. Oksijen ve Su Molekülü Tarafından Olan Bozulma.....	55
6.8. Atmosfer'in Etkisi; Organik/Metal Elektrot Arayüzeyi	55
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	57
7.1. Tavlanan Aktif Tabaka Üzerine Etkisinin Araştırılması	57
7.1.1. Örneklerin hazırlanması.....	57
7.1.2. UV Ölçümleri (T= 25°C Nem = %40).....	57
7.1.3. Tavlanmış aktif tabakanın yüzey morfolojisi	60
7.1.4. UV sonuçlarının yorumlanması	61
7.2. Aktif Tabakanın Yaşlanması.....	61
7.2.1. Tavlanmamış aktif tabakanın ilk dört saatlik yaşlanması	62
7.2.2. Tavsız aktif tabakanın uzun süreli yaşlanması.....	62
7.2.3. Tavlanmış aktif tabakanın ilk dört saatte yaşlanması.....	63
7.2.4. Tavlanmış aktif tabakanın uzun süreli yaşlanması	63
7.3. Güneş Pillerinin Yaşlanma Deneyleri.....	64
7.3.1. Güneş pillerinin üretimi	64
7.3.2. IV grafikleri	66

7.4. Yaşlanmanın IPCE Deneyleriyle Araştırılması	69
7.4.1. %40 nem ortamında yapılan deneyler.....	69
7.4.2. Tavlama işleminin yaşlanmaya etkisi	72
7.4.3. %60 nem altında tavlama işleminin yaşlanmaya etkisi	74
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	80
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Enerji Kaynaklarının Genel Sınıflandırılması	3
Şekil 1.2.	Dünyada Tüketilen Birincil Enerji Kaynaklarının Dağılımı	4
Şekil 1.3.	Dünyada Tüketilen Birincil Enerji Kaynakları	5
Şekil 1.4.	2014 Yılında Türkiye’de kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımı.....	5
Şekil 1.5.	Türkiye ‘de Tüketilen Birincil Enerji Kaynakları	6
Şekil 3.1.	Güneş radyasyonunun spektrumu	11
Şekil 3.2.	Güneş ile cisim arasındaki mesafe	13
Şekil 3.3.	Hava kütlesi hipotenüsün boyunun cismin yüksekliğine (h) bölünmesiyle bulunur.....	15
Şekil 4.1.	Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimliliklerinin grafiği	17
Şekil 4.1.	P-n eklem yapıli inorganik fotovoltaiik güneş hücresi.....	20
Şekil 4.2.	(a)İleri (normal) beslemede MSM diyodu (Metal-Yarıiletken-Metal); elektron ve holler sırası ile katot ve anoda enjekte edilirler “ve polimerde ışımsal olarak birleşirler ve ışık salınır (b) Ters beslemede MSM diyodu üretilmiş elektron ve holler sırasıyla katot ve anotta toplanırlar.....	21
Şekil 5.1.	Bir organik güneş pilinin cihaz yapısı organik film bir veya daha çok yarıiletken tabakalardan oluşur.....	23
Şekil 5.2.	Organik güneş pilinde kayıp mekanizması ve dönüşüm basamaklarının gösterimi. Parantez içindeki semboller ise ECD içindeki kayıp mekanizmalarının nedenini gösteren nicelikleri ifade etmektedir.....	24
Şekil 5.3.	Organik güneş pilleri için D/A için 3 farklı özelliğini gösterir. Blend yapı D/A karışımı kullanılarak dönel kaplamayla elde edilebilir oysa çift katman iki ayrı kaplama işlemi gerektirmektedir. Üst üste cihaz bu ikisi ile yapılan işlemdir.....	26
Şekil 5.4.	Organik yarıiletkenler mekaniksel özelliklerine göre, işleme özelliklerine göre (çözünmez, çözünür, sıvı kristal) üç farklı gruba ayrılır	32
Şekil 5.5.	Temel yapıda daha çok, yan zincirlerin özellikleri, sayısı ve konumundaki büyük boyutlara bağılı olarak perilen diimidler gibi düzlemsel bir yapının mekaniksel özellikleriyle ilişkilidir	33
Şekil 5.6.	Organik yarıiletkende iki farklı arayüzey, a)yük transferini kolaylaştırabilir (D/A arayüzeyinde), b) enerji transferi (eksiton ayrılması yok). Arayüzey, HOMO ve LUMO seviyelerinin pozisyonuna bağılı olarak değışir.....	35
Şekil 5.7.	Elektrot arayüzeyi ile D/A cihazların enerji band şekillenimi. (a)temastan önceki durum. Temas sonrası Fermi seviyeleri (kesikli çizgiler) ve W_f eşitlenir ve band eğilimi meydana gelir: b)holler (ITO/D) ve elektronlar (A/Al) için blocking kontak c)holler (Au/D)	

	ve elektronlar (A/Ca) için non-blocking (ohmik) kontağın gösterimi.....	38
Şekil 5.8.	Elementlerin iş fonksiyonları. Sayılar, polikristalin haldeki elementlerin eV olarak iş fonksiyonlarını vermektedir.....	40
Şekil 5.9.	Güç dönüşüm verimliliği, yarıiletken band aralığının bir fonksiyonudur. Siyah çizgi AM 0 ve AM 1,5 güneş ışınımı olarak kabul edilir ve kesikli çizgi AM 0 ışınımı altında siyah cisim pilleri için sadece termodinamiğe dayalı eğridir. Grafik, AM 0 ve AM 1,5 koşullarının her ikisinde de 1,3 ve 1,5 eV arasında bir band aralığına sahip yarıiletkenin en yüksek verimi verdiğini gösterir.....	41
Şekil 5.10.	Bir diyot ve paralel bağlı akım kaynağından (I_{ph}) oluşan ideal bir güneş pili	42
Şekil 5.11.	Bir seri direnç (R_s) ile birlikte ek şönt direnci (R_p) kapsayan gerçek bir güneş pilinin şematik devresi	43
Şekil 5.12.	R_s nin artmasıyla ve R_{sh} in azalmasıyla IV eğrisinde meydana gelen değişikliğin şematik gösterimi.....	44
Şekil 5.13.	İdeal bir fotovoltaiik pilin ışıқта ve karanlık I-V eğrileri. I_{sc} kısa devre akımı, V_{oc} açık devre gerilimi, MPP maksimum güç noktası ve P_{max} güneş pilinin maksimum güç çıkışı	45
Şekil 5.14.	(a) Organik güneş pili için tabaka görünümü. (b) DA arayüzeyindeki enerji seviye sırası: organik bir güneş pilinin V_{oc} si, donör malzemenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'sunun arasındaki enerji farkına bağlıdır	46
Şekil 6.1.	(a) Hücrenin ideal yapısı, (b) ITO/PEDOT/rrP3HT:PCBM/Yb/Al hücresinin band diagramı, (c) [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM), (d) methano-fullerene-[6,6]-phenyl-C71 methyl butyrate (PC70BM), (e) regioregular poly(3-hexylthiophene), (f) poli (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), (g) poly (styrenesulfonate) (PSS).....	50
Şekil 6.2.	(a)Yeni hazırlanan, (b)Yaşlanmış ITO/BHJ/Ca/Al cihazı. BHJ ile aktif organik bölge temsil edilmiştir. Elektrodun alüminyum katmanı Al olarak gösterilmiştir. Kalsiyum oksidin belli bir kısmının içeren kalsiyum tabakası $Ca+CaO$ olarak gösterilmiştir. Siyah oklar Ca/Al arayüzeyinde boşluk oluşumunu gösterir ki bu boşluklar cihaz yaşlanırken genişlemektedir. (c) Bozulmamış fulleren yapısının aktif tabaka yakın gösterimi, (d) bozulmanın başlangıcında, PCBM in yan zincirindeki ilk kayıp. Bu kayıp topografide değişim meydana getirmez. (e) Sonraki aşamada; C60 içine oksijenin katılmasıyla bir epoksit yapısı oluşur ve böylece tabaka kalınlığı artar.....	51
Şekil 6.3.	Bozulmamış P3HT içinde oluşan süreçlerin şematik gösterimi; (a) Bozulmamış P3HT zincirinin yakınlaştırılmış halini gösterir, (b) fotooksidasyon ile zincirler parçalanır ve buharlaşarak tabaka kalınlığında azalma meydana gelir. P3HT:PCBM filminde oluşan süreçlerin şematik gösterimi; (c)aktif tabakanın büyütülerek P3HT ve PCBM moleküllerini gösterir (d) fotooksidasyonda, PCBM 'in içine oksijenin katılması tabakanın şişmesine neden olur (e) Numune daha uzun süre aydınlatılması üzerine, P3HT ve PCBM	

hem parçalanır hem de buharlaşır ve tabakanın çökmesi ile sonuçlanır	53
Şekil 6.4. (a) ITO/MeO-TPD:C ₆₀ F ₃₆ /ZnPc:C ₆₀ /C ₆₀ /BPhen/Al yapısında bir organik güneş pili için Bphen/Al ara yüzeylerinin şematik gösterimi, (b) Değişik deneysel koşullar için TOF-SIMS (Time of flight secondary ion mass spectromerty) spektroskopisinden elde edilen oksijenin girme profilleri, (c) BPhen'nin kimyasal yapısı, (d) su ve oksijen molekülleri için iki farklı giriş kanalı gösteren şema. Esas olarak oksijen molekülleri ince deliklerden (pinhole) difüze olurken, su molekülleri alüminyum tanecikleri arasından difüze olurlar	56
Şekil 7.1. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 80°C 'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri	57
Şekil 7.2. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 100°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri	58
Şekil 7.3. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 120°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri	58
Şekil 7.4. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 140°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri	59
Şekil 7.5. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 160°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri	59
Şekil 7.6. Tavlanmamış ve 120°C de tavllanmış aktif tabakanın yüzey morfolojisi	60
Şekil 7.7. Tavsız ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın ilk dört saatlik yaşlanma eğrileri	62
Şekil 7.8. Tavsız ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın uzun süreli yaşlanma eğrileri	62
Şekil 7.9. 120°C 'de tavllanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın ilk dört saatlik yaşlanma eğrileri	63
Şekil 7.10. 120°C 'de tavllanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın uzun süreli ışık altında yaşlanma eğrileri	63
Şekil 7.11. Tavsız referans güneş pilinin karanlık ve aydınlık IV eğrileri	66
Şekil 7.12. 40°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri	66
Şekil 7.13. 80°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri	67
Şekil 7.14. 120°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri	67
Şekil 7.15. 160°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri	68
Şekil 7.16. Tavsız örneğin IPCE eğrileri	69
Şekil 7.17. 40°C'de tavllanmış örneğin IPCE eğrileri	70
Şekil 7.18. 80°C'de tavllanmış örneğin IPCE eğrileri	70
Şekil 7.19. 120°C'de tavllanmış örneğin IPCE eğrileri	71
Şekil 7.20. 160°C'de tavllanmış örneğin IPCE eğrileri	71
Şekil 7.21. Farklı sıcaklıkta tavllanmış tüm örneklerin ilk dört saatlik IPCE eğrileri	72
Şekil 7.22. Farklı sıcaklıkta tavllanmış tüm örneklerin uzun zaman IPCE eğrileri	73

Şekil 7.23. Farklı sıcaklıkta tavllanmış örneklerin IPCE eğrileri (%60 nem)..... 74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Absorpsiyon sabiti, (cm ⁻¹)
c	: Işık hızı, (m/s)
E	: Uygulanan elektrik alan, (V/m)
E _A	: Elektron afinitesi, (eV)
E _B	: Bağlanma enerjisi, (eV)
E _C	: İletim bandının enerjisi, (eV)
E _F	: Fermi enerjisi, (eV)
E _V	: Valans bandının enerjisi, (eV)
ε ₀	: Boşluğun dielektrik sabiti, (F/m)
h	: Planck sabiti, (J.s)
I _{ph}	: Foto akımı, (mA)
I _{SC}	: Kısa devre akımı, (mA)
J	: Akım yoğunluğu, (mA/cm ²)
n	: Kırılma indisi, (sabit)
R _S	: Seri direnç, (ohm)
R _P	: Paralel direnç, (ohm)
T	: Mutlak sıcaklık, (°C)
V _{OC}	: Açık devre gerilimi, (V)
W _f	: İş fonksiyonu, (eV)
ξ	: Diyotun idealite faktörü, (sabit)
λ	: Dalga boyu, (nm)

Kısaltmalar

a-Si	: Amorf Silisyum
AgCl	: Gümüş Klorür
Al	: Alüminyum
Au	: Altın
AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
BHJ	: Bulk Heterojunction (Hacim Heteroeklem)
Br ₂	: Bromür
C ₆	: Karbon Atomu
C ₆₀	: Fuleren
Ca	: Calcium (Kalsiyum)
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
CV	: Cyclic Voltamety (Döngüsel Voltametri)

D/A	: Donor/Acceptor (Donor/Akseptör)
EQE	: External Quantum Efficiency (Dış Kuantum Verimliliği)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital)
I ₂	: İyodür
ITO	: Indium Doped Tin Oxide (İndiyum Katkılı Kalay Oksit)
IP	: İyonizasyon Potansiyeli
IPCE	: Incident Photon to Current Efficiency (Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimliliği)
IQE	: Internal Quantum Efficiency (İç Kuantum Verimliliği)
LED	: Light Emitted Diode (Işık Yayan Diyot)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük İşgal Edilmiş Moleküler Orbital)
OPV	: Organic Photovoltaic (Organik Fotovoltaik)
PA	: Polyasetilen
PANI	: Polyanilin
PCBM	: [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (Metanofülenen)
PEDOT:PSS	: Polistiren Katkılı Polietilen Dioksitiyofen
P3HT	: Poly(3-Hexylthiophene) (Poli-3-Hegziltiyofen)
PPV	: Poly(P-Phenylenevinylene) (Poli P-Fenilinvinil)
QE	: Quantum Efficiency (Kuantum Verimi)
Si	: Silisyum
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)

ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE TAVLAMA SICAKLIĞININ PİL ÖMRÜNE ETKİSİ

ÖZET

Organik güneş pilleri inorganik güneş pillerine göre hem ucuz hem de kolay üretilmelerine karşın güç dönüşüm verimleri daha düşük düzeylerde dir. Organik güneş pillerinin inorganik güneş pillerine göre diğer dezavantajı çevre koşullarından aşırı etkilenmeleri ve organik yapılarının kolay bozulmalarıdır. Organik güneş pillerinde araştırmaların çoğu verimlerinin artırılmasına yönelik iken organik güneş pillerinin ömrünün uzatılmasına yönelik çalışmalar daha az sayıdadır. Bu çalışmada ITO/ PEDOT: PSS/ P3HT: PCBM/ Al yapı lı güneş pilleri üretildi. Üretilen bu piller farklı tavlama sıcaklığında tavl anarak, tavlama sıcaklığının verime etkisi öncelikle araştırıldı.

Daha sonra farklı sıcaklıkta tavl anmış aktif tabakalarda soğurum spektrumları alınmış ve laboratuvar koşullarında uzun süreli ışık altında maruz bırakılarak foto aktifliğine ait ömrü araştırılmıştır. 80°C, 100°C, 120°C, 140°C, ve 160°C’de tavl anmış filmlerinin soğurum pikleri tavlama işle mi sonrası sırası ile %14, %14, %38 %13,5 ve % 9.5 düzeylerinde artmış tır.

Ayrıca 120°C de tavl anmış aktif filmde en iyi morfolojinin elde edilmesinin yanı sıra soğurum pikinin one setinin tavl anmamışa göre 25 nm daha yüksek dalga boyuna kaymış tır. Hangi sıcaklıkta olursa olsun tavl anan pillerin tavsız pillere kıyasla hem daha yüksek verime sahip oldukları hem de çevre koşullarından daha az etkilenip daha uzun ömürlere sahip oldukları görülmüş tır.

Güneş pillerinin üretim sonrası 120°C ‘de tavlama işleminin pilleri daha kararlı hale getirdiği ve daha uzun ömürlü yaptığı IPCE ölçümleri ile gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bozulma Mekanizmaları, Organik Güneş Pili, PİL Ömrü, P3HT:PCBM, Üretim Sonrası Tavlama.

BATTERY LIFE EFFECT OF THE ANNEALING TEMPERATURE IN ORGANIC SOLAR CELLS

ABSTRACT

Organic solar batteries are both cheaper and easier to produce than inorganic solar batteries, but power conversion efficiencies are lower. The other disadvantage of organic solar batteries compared to inorganic solar batteries is their over-exposure to environmental conditions and their easy deterioration of organic structures. While research on organic solar batteries is mostly for research purposes, studies on prolonging the life of organic solar batteries are few.

In this study, solar cells with ITO / PEDOT: PSS / P3HT: PCBM / Al were produced. The produced battery was annealed at different annealing temperatures, and the effect of annealing temperature was investigated first. Absorbance spectra were then taken from the active layers tempered at different temperatures and exposed to long-term light in laboratory conditions to investigate the lifetime of photoactivity. The absorbance peaks of the annealed films at 80 ° C, 100 ° C, 120 ° C, 140 ° C and 160 ° C increased by 14%, 14%, 38%, 13.5% and 9.5% respectively after annealing.

In addition, the best morphology was obtained in the annealed active film at 120°C, as well as shifting to a wavelength 25 nm higher than that of the one set of chilled pikes. Regardless of temperature, it is seen that the annealed solar cells are both affected by environmental conditions and have longer life time than those with unannealed solar cells.

Solar cells have been demonstrated with IPCE measurements made at 120°C after annealing, making the cells more stable and making them longer lasting.

Anahtar Kelimeler: Degredation Mechanisms, Organic Solar Cells, Battery Life, P3HT:PCBM, Post-Production Annealing.

GİRİŞ

Güneş canlılar için olmazsa olmaz bir enerji ve yaşam kaynağıdır. Güneş pilleri genelde elektrik enerjisine dönüştüren cihazlar olarak tanımlanır. Fotovoltaiklerin (PV) keşfi ilk olarak 1839'da Fransız fizikçi Alexandre-Edmond Becquerel tarafından fotoelektrokimyasal işlemi gözlemledi. Gümüş bromit ve gümüş kloritle kaplı platinyum elektrotların sulu solüsyonunda fotoakımı keşfetti. İlk olarak Smith ve Adams sırasıyla 1873 ve 1876 yıllarında selenyumla çalışarak fotoakımı hakkında rapor hazırladı. 1950'lerin sonunda ve 1960'larda görüntüleme sistemlerinde fotoreseptör olarak organik materyallerin potansiyel kullanımı başladı [1].

Güneş pillerinin hayatımıza girmesi, gelişmesi ve ticarileşmesi Silisyum esaslı güneş pilleri ile olmuştur. Silisyum güneş pilleri önemini hala korumaktadır. Ancak üretilmesi ileri teknoloji ve maliyetli üretimler gerektirmektedir. Silisyum dışında farklı bir inorganik güneş pili denemeleri ZnS/CdS ve Cu₂S-CdS thin (ince) film güneş pili ile yapılmıştır. Cu₂S-CdS Güneş pilinde %10 a varan güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Günümüzde bunların dışında nanoparçacık katkılı güneş pilleri, kuantum dot katkılı güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) ve organik (OPV) ve hibrid güneş pilleri üzerinde araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Si Güneş pillerinde verim için 2000 yılında %24,7 ler de iken günümüzde Alman Fraunhofer Enstitüsü araştırmacılarının Güneş pillerinin verimini %44,7 ye ulaştırmayı başarmışlardır. 2002 yılında dünya çapındaki Güneş piline dayalı 500 MW lik kurulu gücün %40'ını tek kristal Si, yaklaşık %51'ini multi (çoklu) kristal Si ve %8'ini ise thin (ince) film amorf Si esaslı güneş hücresi oluşturuyordu. Silisyum esaslı Güneş pillerinin üretimindeki yüksek maliyet problemi araştırmacıları farklı materyallere ve farklı üretim teknolojilerini geliştirme yönünde önemli bir yarış ve de araştırma motivasyonu sağladı. Verimlilik ve kararlılık esas alındığında Si esaslı Güneş pillerinin hala ekonomik değerini uzun süre daha koruyacağı görülmektedir. Organik fotovoltaikler de %11,5 düzeylerinde verime ulaşıldığı görülmüştür.

Organik güneş pillerinde çalışmaların bir kısmının organik güneş pillerinin verimini artırmaya yönelik yeni organik malzemelerin geliştirilmesi üzerinde ve hatta organik-inorganik hibrid güneş pilleri üzerine yoğunlaşmış olduğunu görmekteyiz. Bu bağlamda pek çok organik polimer esaslı foto aktif materyal ve pek çok hibrid yapılı (organik-inorganik) güneş pilleri tasarlanmış geliştirilmiş ve üretilmiştir. Daha da ileri gidilerek, nanoparçacık ve kuantum dotlar katkılı, hibrid güneş pilleri geliştirilmiştir. Organik güneş pilleri üzerine yapılan araştırmaların bir kısmı ise çevre koşullarının etkilerinin minimize edilmesi için tekniklerin geliştirilmesi ve yaşam süresinin artırılmasına yönelik olduğunu görmekteyiz.

Organik güneş pillerindeki düşük verim; serbest yük oluşum mekanizmasındaki fark ve organik yarıiletkenlerin inorganik yarıiletkenlere göre çok daha geniş bir bant aralığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük verimlerine rağmen Organik güneş pilleri (OPV) inorganik güneş pillerine gören pek çok avantajlı yanı da bulunmaktadır. Esneklik, hafiflik, düşük maliyet ve hızlı işlenebilirlik bunlara örnek gösterilebilir. Fakat bunun yanında organik güneş pillerinin ömrünü sınırlayan pek çok bozulma mekanizması söz konusudur. Oksijen, nem, yüksek sıcaklık ve ışığa karşı duyarlılık buna örnek olarak gösterilebilir [2-4].

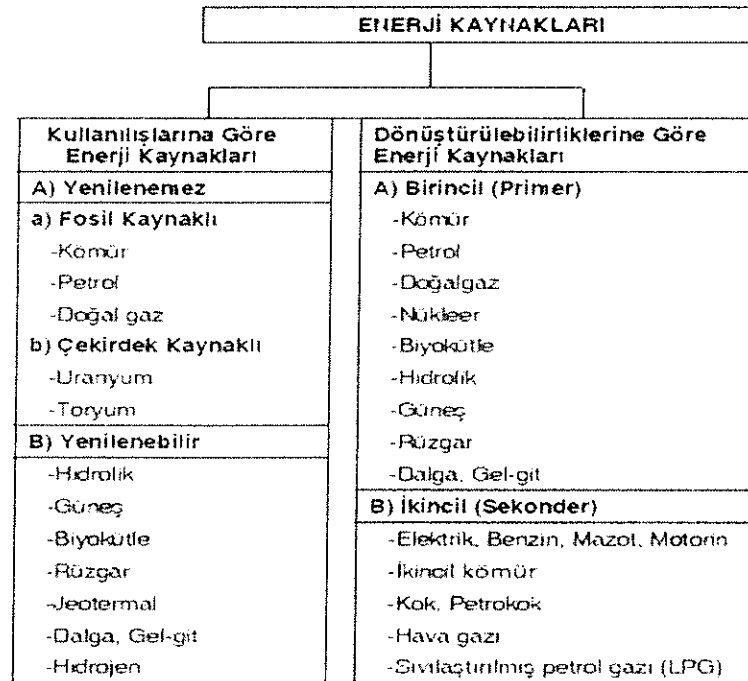
Şu ana kadar pek çok çalışmada organik güneş pillerinde bozulma mekanizmaların yaşam ömrüne etkisini ele almıştır [5,6]. Bu çalışmalarda organik güneş pillerinin farklı bozulma mekanizmalarından etkilenecek bozulmaya uğradıkları gösterilmiştir. Bazı bozulma mekanizmaları hızlı bazıları yavaş, bazıları ise çok hızlı gelişmektedir. Nem, sıcaklık ve uzun süreli ışığa maruz kalma organik güneş pillerinin yaşam ömürlerinin azaltan doğal süreçler olarak karşımıza çıkmaktadır [7].

Bu tez çalışmasında organik güneş pillerinde tavlama sıcaklıklarının farklı nem ve sıcaklık koşulları altında performanslarını nasıl etkilediğini belirlemesi hedeflenmiştir. Tavsız piller ile farklı sıcaklıklarda tavllanmış pilleri farklı nem koşullarında performanslarının zamanla değişimlerini kıyaslamak tezin esas amacını oluşturmaktadır.

1. ENERJİ KAYNAKLARI VE GÜNEŞ ENERJİSİ

1.1. Enerji Kaynakları

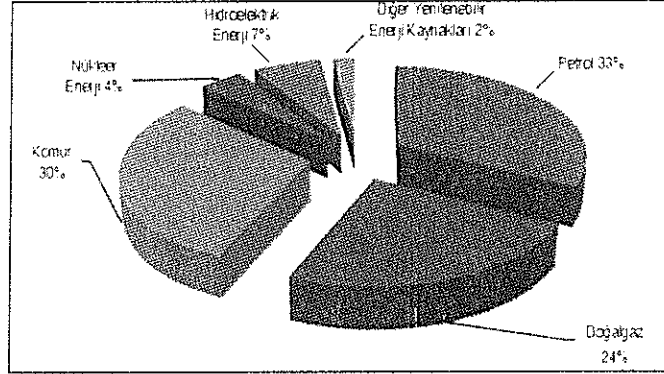
Enerji kaynaklarının sınıflandırılması yenilenebilirlik özelliğine göre yapılır. Kullanıldığında tükenmeyen, sürekli devam eden yenilenebilir enerji kaynakları olarak tanımlanırken, kendini yenilemeyen enerji kaynağına ise yenilenemez enerji kaynakları olarak tanımlanır. Yenilenemez kaynaklar fosil kaynaklı ve çekirdek kaynaklı olarak ikiye ayrılır. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi enerji kaynakları fosil kaynaklı enerji kaynaklarına, uranyum ve toryum atomuna dayalı enerji kaynaklarına çekirdek (nükleer) kaynaklı enerji grubuna dahildir. Dönüştürülebilirliklerine göre birincil (primer) enerji kaynakları enerjinin dönüşümüne uğramamış kaynaklardır. Birincil enerji kaynakları; kömür, petrol, nükleer, doğalgaz, hidrolik, biyokütle, dalgagelgit, rüzgar ve güneştir. İkincil (sekonder) enerji ise, birincil enerjilerin dönüştürülmesi sonucu ile elde edilmiş enerji türüdür. Benzin, elektrik, mazot, kömür, motorin, ikincil kömür, petrokok, hava gazı ve sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ikincil tür enerjidir [8].



Şekil 1.1. Enerji Kaynaklarının Genel Sınıflandırılması [1]

1.2. Dünyada Kullanılan Enerji Kaynakları

Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının çoğu birincil enerji kaynağından karşılanmaktadır. 2014 yılı verilerine göre dünyada tüketilen toplam birincil enerji 12928,40 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol)' dir. Dünyadaki bu tüketimin kaynaklara göre dağılımı Şekil 1.2 'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Dünyada Tüketilen Birincil Enerji Kaynaklarının Dağılımı [1]

Görüldüğü gibi; enerji kaynaklarının dağılımında petrol (%33), kömür (%30), doğalgaz (%24), hidroelektrik enerji (%7), nükleer enerji (%4) ve diğer (%2) olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer yenilenebilir kaynaklar; rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerjisi ve güneş enerjisidir [1].

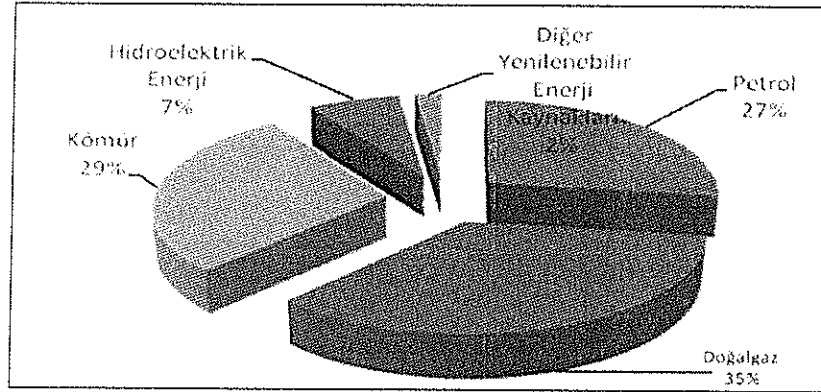
Yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları 2013 ve 2014 yıllarında tüketim miktarları Şekil 1.3. 'de görülmektedir.

	Yenilenemez Enerji Kaynakları					Yenilenebilir Enerji Kaynakları			Genel Toplamı
	Petrol	Doğal Gaz	Kömür	Nükleer Enerji	Toplam	Hidroelektrik Enerji	Diğer Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Toplam	
2013 Yılı Tüketim Miktarı [Mtep]	4179,1	3052,8	3867,0	563,7	11662,6	861,6	283,0	1144,6	12807,15
2013 Yılındaki Tüketimin Toplamı İçindeki Payı (%)	32,6	23,8	30,2	4,4	91,1	6,7	2,2	8,9	100
2014 Yılı Tüketim Miktarı [Mtep]	4211,1	3065,5	3881,8	574,0	11732,5	879,0	316,9	1195,9	12928,40
2014 Yılındaki Tüketimin Toplamı İçindeki Payı (%)	32,6	23,7	30,0	4,4	90,7	6,8	2,5	9,25	100
% Değişim Oranı (2014/2013)	0,8	0,4	0,4	1,8	0,6	2,0	12,0	4,5	0,95

Şekil 1.3. Dünyada tüketilen birincil enerji kaynakları [1]

1.3. Türkiye’de Kullanılan Enerji Kaynakları

Yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynaklarının Türkiye’deki kullanıma yüzdeleri Şekil 1.4’de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. 2014 Yılında Türkiye’de kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımı [1]

Şekilden; bu dağılım sırasıyla doğalgaz (%34,9), kömür (%28,6), petrol (%27), hidroelektrik enerji (%7,3) ve diğer yenilenebilir enerji (%2,2) ‘dır. Burada diğer kaynaklar; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisidir.

Türkiye’de 2013 ve 2014 yıllarında yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynaklarının yüzde değişim tablosu aşağıda verilmiştir.

	Yenilenemez Enerji Kaynakları					Yenilenebilir Enerji Kaynakları			Genel Toplam
	Petrol	Doğal Gaz	Kömür	Nükleer Enerji	Toplam	Hidroelektrik Enerji	Diğer Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Toplam	
2013 Yılı Tüketimi Miktarı [Mtep]	33,6	41,1	31,6	-	106,3	13,4	2,3	15,7	122,01
2013 Yılındaki Tüketimin Toplamı İçindeki Payı (%)	27,6	33,7	25,9	-	87,1	11,0	1,9	12,9	100
2014 Yılı Tüketimi Miktarı [Mtep]	33,8	43,7	35,9	-	113,4	9,1	2,8	11,9	125,33
2014 Yılındaki Tüketimin Toplamı İçindeki Payı (%)	27,0	34,9	28,6	-	90,5	7,3	2,2	9,5	100
% Değişim Oranı (2014/2013)	0,5	6,5	13,6	-	6,7	-32,0	21,7	-24,2	2,72

Şekil 1.5. Türkiye 'de Tüketilen Birincil Enerji Kaynakları [1]

2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

2.1. Hidrolik Enerji

Hidroelektrik enerjinin kaynağı suyun potansiyel enerjisidir. Kinetik enerjiye dönüştürülen bu potansiyel enerji türbinler ve jeneratörler sayesinde elektrik enerjisine dönüştürülür. Dünya elektrik üretiminin %16,3'ü hidroelektrik enerjisi tarafından karşılanmaktadır. Hidroelektrik santraller termik santraller gibi çevreyi fazla kirletmezler. Fakat baraj yapılacak alanın sular altında kalmasıyla çevrede değişiklikler meydana gelmektedir. Ülkemiz teorik hidroelektrik potansiyeli dünya teorik potansiyelinin %1'i, ekonomik potansiyeli ise Avrupa ekonomik potansiyelinin %16'dır [9].

2.2. Jeotermal Enerji

Yerkabuğunun derinliklerindeki ısınn fay hatlarından sıcak su veya buhar olarak kendiliğinden ya da sondajlarla çıkartılmasıyla elde edilen enerjiye jeotermal enerji denir. Sıcak su kullanımı çok eskilere kadar gitmektedir. Fakat modern anlamda ilk olarak İtalyanlar jeotermal enerjiyi elde etmişlerdir. Dünya üzerindeki jeotermal enerji kapasitesinin 12,594 Megawatt dolayında olduğu tahmin edilmektedir. Jeotermal enerjiden ısıtmada, endüstride, tarımda ve elektrik elde etmede yararlanılmaktadır. İzlanda'da 1943 yılından beri konutlar jeotermal enerji ile ısıtılmaktadır. Ayrıca yollar ve kaldırımların ısıtılmasında da kullanılmaktadır [9].

2.3. Biyokütle Enerjisi

Doğal ürünlerden elde edilen enerjidir. Biyokütle enerjisi olarak adlandırılan bu enerji türü organik maddelerden elde edilen enerjidir. Bitki ve hayvan atıklarından yararlanma yöntemidir. Başlıca biyokütle kaynakları şunlardır;

Odun (çeşitli ağaçlar)

Bazı yağlı tohumlu bitkiler (ayçiçeği, kolza, soya fasulyesi)

Elyaf bitkileri (keten, kenevir, sorgum v.b)

Karbonhidratlı bitkiler (patates, buğday, mısır, pancar v.b)

Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b)

Sanayi atıkları

Hayvansal atıklar

Bazı organik bazlı atıkların oksijensiz ortamdaki fermantasyonu (mayalanma) sonucu ortaya çıkan renksiz, kokusuz, mavi bir alevle yanan gazdır. Çin ve Hindistan'da biyogaz üretimi çok önemlidir. Çin'de hayvan ve insan atıklarının kullanıldığı yedi milyon biyogaz üretim ünitesi bulunmaktadır. Biyogaz enerjisi için bitkiler de kullanılmaktadır. Bitki atıkları arasında şeker kamışı, mısır, kauçuk ve kavak vardır. Bu bitkilerin atıklarındaki çürüme bazı yakıtların meydana gelmesine yol açar. Brezilya'ya mısır ve şeker kamışından alkol elde edilmekte, bu alkol da motor yakıtı olarak kullanılmakta ve %20 oranında da petrole katılabilmektedir. Almanya'nın Münih kentinde kurulan çöp santralinde saatte 70 ton çöp yakılarak enerji üretilebilmektedir. Bazı yağlı tohum bitkilerinden (kolza, aspir, ayçiçeği gibi) elde edilen yağların bir katalizör eşliğinde alkol ile reaksiyonu sonucu ortaya çıkan yakıt biyodizeldir. Kızartma yağları ve hayvansal yağlar da biyodizel hammaddesi olarak kullanılır [9].

2.4. Rüzgar Enerjisi

Temiz ve yenilenebilen bir enerji kaynağı olan rüzgârdan eskiden yel değirmenleri sayesinde günümüzde ise modern türbinler yardımıyla elektrik elde edilmektedir. Yel değirmenleriyle elektrik elde etme ilk olarak 1890 yılında Danimarkalılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Rüzgâr gücünden elektrik elde eden ülkelerin başında ABD gelmektedir. ABD Dünya rüzgâr enerjisi üretiminin %26'sına tek başına sahiptir. %22,4 ile Çin ikinci sırada, %7,9 ile Almanya üçüncü sırada yer alır.

2.5. Güneş Enerjisi

Temiz ve masrafsız bir enerji kaynağı olan güneşin en önemli özelliği bol ve sınırsız olmasıdır. Kullanımı giderek artan güneş enerjisinden önceleri ısı enerjisi olarak son yıllarda ise gelişen teknoloji ile beraber elektrik enerjisi olarak yararlanılmaktadır. Güneş panelleri ve fotovoltaiik pillerle giderek azalan maliyetlerle elektrik enerjisi elde edilmektedir. Güneş enerjisiyle çalışan otomobiller yapılmıştır. Fakat bunlar

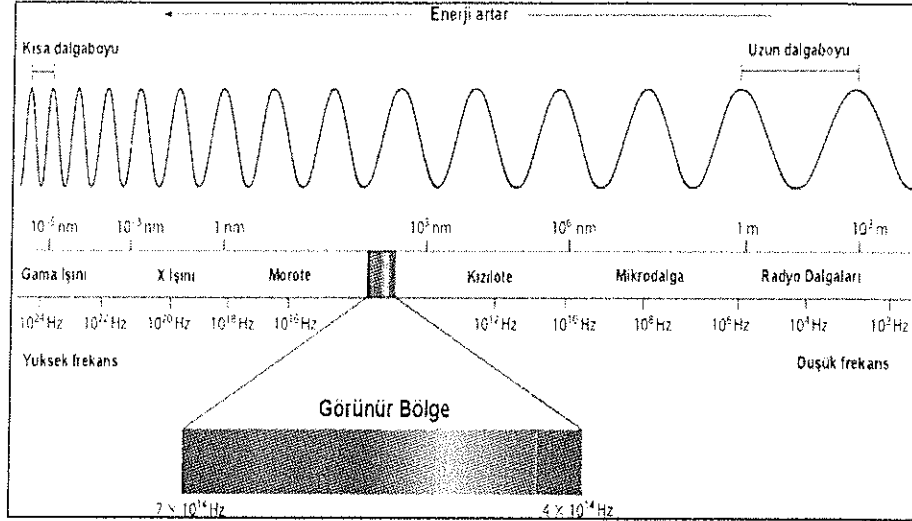
genellikle tek kişilik ve çok sınırlı güce sahip araçlardır. Yapabildikleri hız 5 km/h'ı geçemediğinden günlük kullanımda yer edinemeyecek kadar verimsizdirler. Güneş enerjisiyle çalışan bir diğer şey de güneş ocağıdır. Yemek pişirme amaçlı olarak kullanılan güneş ocakları son derece kullanışlı araçlardır. Kırsal bölgelerin sosyoekonomik kalkınmasına destek olan, orman tahribatını önlemeye yardımcı olan güneş ocaklarıdır. Güneş enerjisinden sıcak su da elde edilmektedir. Örneğin Fransa ile İspanya arasındaki Pirene dağları üzerinde kurulu olan güneş kolektörlerinden 320 derece sıcaklık sağlanmaktadır. Aynı şekilde evlerin çatısına monte edilen güneş panellerinden sıcak su elde etmek de mümkündür ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Avustralya, Japonya, İsrail ve ABD güneş enerjisinden yararlanan ülkelerin başında gelmektedir[9].

3. GÜNEŞ IŞIĞININ ÖZELLİKLERİ

Güneş ışığı "elektromanyetik radyasyon" ve Şekil 3.1 de gösterilen elektromanyetik spektrumun küçük bir alt kümesidir. Elektromanyetik spektrum, ışığı belirli bir dalga boyuna sahip bir dalga olarak açıklar. Planck ışığın toplam enerjisinin, benzer enerjili parçacıklardan veya enerjinin kuantumlanmış halinden yapılmış olduğunu önermiştir. Einstein; fotoelektrik etkiyi incelerken (bazı metaller ve yarıiletkenlere ışığın çarparak, elektronların ortaya çıkması) kuantum enerji elementlerinin değerlerini doğru bir şekilde ayırmıştır. Bugün, kuantum mekaniği ışığın dalga doğasını hem de ışığın parçacık doğasını açıklıyor. Kuantum mekaniğinde bir foton; diğer tüm kuantum mekaniksel parçacıklar gibi örneğin elektronlar, protonlar vb. en doğru şekliyle "dalga-paket" olarak resmedilmiştir. Dalga paketi uzaysal olarak (lokalize) yerel durumlarda, bir parçacık olarak hareket eder. Duruma bağlı olarak, bir foton, dalga ya da parçacık olarak görülebilir. Bu kavrama "dalga-parçacık ikiliği" denir. Işık; foton adı verilen kuantum mekaniksel parçacığın bir türüdür çünkü özelliklerinin tam bir fiziksel açıklaması ışığın kuantum-mekanik analizini gerektirir. Güneş ışığının fotovoltaiik dönüştürücülerle veya herhangi bir diğer nesneyle etkileşiminin belirlenmesinde çeşitli karakteristik özellikleri vardır [10].

Güneş enerjisinin

- 1) Gelen ışığın spektral içeriği
- 2) Güneşten gelen radyant güç yoğunluğu
- 3) Güneş radyasyonun fotovoltaiik modüle hangi açıyla vurduğu
- 4) Belirli bir yüzey için bir yıl ya da gün boyunca güneşin radyal enerjisi gibi önemli karakteristik özellikleri vardır.



Şekil 3.1. Güneş radyasyonunun spektrumu [3]

3.1. Foton Enerjisi

E ile gösterilen bir fotonun enerjisi λ dalga boyu ile karakterize edilebilir. Fotonun enerjisi ve dalga boyu arasında ters bir ilişki vardır;

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (3.1)$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ joule} \times \text{s}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$h \times c = 1.99 \times 10^{-25} \text{ joule-m}$$

Bu ilişki (3.1) bize şunu söyler; ışık yüksek enerjili fotonlar içerirken (mavi ışık) kısa dalga boyuna sahip olmaktadır. Bu tür parçacıklar örneğin fotonlar veya elektronlarda kullanılan birim joule yerine elektron - volt (eV)'dır. 1eV bir elektronun 1 voltluk potansiyel farkı altında kazanacağı potansiyel enerjiye denir. Böylece bir fotonun enerjisi; $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ dır.

3.2. Foton Akısı

Foton akısı birim alan başına saniyedeki foton sayısı olarak tanımlanır;

$$\Phi = \frac{\# \text{foton}}{\text{secm}^2} \quad (3.2)$$

Foton akısı, fotovoltaik hücrelerde üretilen elektron sayısının belirlenmesinde önemlidir ve dolayısıyla bir güneş pilinden üretilen akımla doğrudan ilişkilidir. Foton akısı; fotonun enerjisi veya dalgaboyu hakkında bilgi vermez, ışık kaynağının foton enerjisi veya dalgaboyu da belirtilmelidir. Belirli bir dalga boyunda, foton dalga boyu veya enerjinin ve o dalga boyundaki foton akısının birleşimi, belirli dalga boyundaki fotonların güç yoğunluğunu hesaplamak için kullanılabilir. Güç yoğunluğu tek bir fotonun enerjisi ile foton akısının çarpılmasıyla bulunur.

$$H\left(\frac{W}{m^2}\right) = \Phi \frac{h\nu}{\lambda} \quad (3.3)$$

3.3. Güneş

Güneş; çekirdeğinde hidrojeni helyuma çeviren nükleer füzyon reaksiyonları sayesinde 20 milyon derece - Kelvin üzerindeki iç sıcaklığıyla sıcak gaz küresidir. İç kısımlarda (çekirdek) radyasyon görülmez çünkü güneş yüzeyine yakın hidrojen atomlarının bir tabakası tarafından kuvvetle emilir. Isı konveksiyon yoluyla bu katman aracılığıyla aktarılır[1].Güneşin yüzeyi fotosfer olarak adlandırılır, buradaki sıcaklık 6000 Kelvin'dır ve yakından bir karacisme benzer. Güneşten yayılan toplam güç tek bir dalga boyundan oluşmaz, bir çok dalga boyuna sahiptir bu nedenle de insan gözü ile beyaz veya sarı görünür. Bu farklı dalga boylarında bir gökkuşağı durumunda bir prizma ya da su damlacıkları içinden ışık geçirerek görülebilir. Farklı dalga boyları farklı renkler gösterir ama tüm dalga boyları insan gözüyle görülemez [10].

3.4. Uzayda Güneş Radyasyonu

Güneş tarafından uzaya yayımlanan toplam gücün yalnızca belli bir kısmı, uzaydaki güneşten biraz uzaktaki bir nesneye çarpar. Güneş ışıının şiddeti (W/m^2 cinsinden H) güneş ışığından dolayı nesneye gelen güç yoğunluğu olarak tanımlanır. Güneşin yüzeyindeki güç yoğunluğu yaklaşık 6000 K deki bir karacisime kadar ve güneşten gelen toplam güç bu değerin güneş yüzey alanı ile çarpımına eşittir.

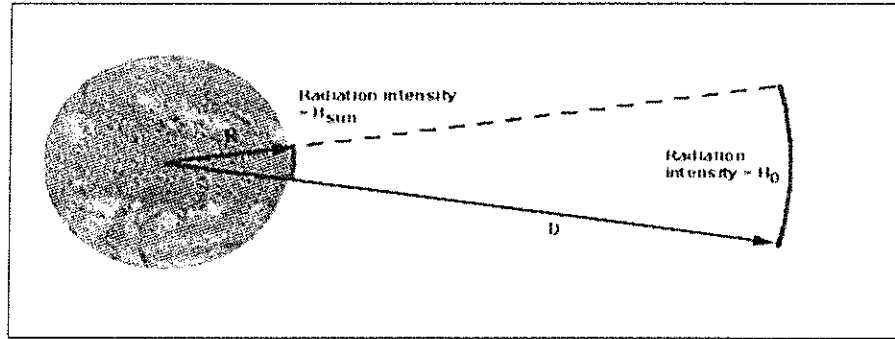
Bununla birlikte; güneşten bir miktar uzakta, güneşin toplam gücü çok daha geniş bir yüzey alanına yayılmıştır ve bu nedenle uzayda bir cisim üzerindeki güneş ışıını cisim güneşten uzaklaştıkça azalmaktadır. Güneşten D kadar mesafedeki bir cisim

üzerindeki güneş ışınlamı, güneşten yayılan toplam gücün güneş ışığının düştüğü yüzey alanına bölünerek bulunur. Güneş tarafından yayılan toplam güneş radyasyonu σT^4 ile güneşin yüzey alanı $(4\pi R_{\text{sun}}^2)$ çarpımı ile verilir. Burada R_{sun} güneşin yarıçapıdır. Güneşten gelen enerjinin düştüğü yüzey alanı $4\pi D^2$ olacaktır. D güneş ile cisim arasındaki mesafedir. Bu nedenle güneş radyasyon yoğunluğu H_0 in (W/m^2) şu şekilde ifade edilir;

$$H = \frac{R^2}{D^2} \times H_{\text{sun}} \quad (3.4)$$

H_{sun} = Stefan - Boltzman'ın kara cisim denklemi tarafından belirlenen güneş yüzeyindeki güç yoğunluğudur. (W/m^2) cinsinden)

R_{sun} = Güneşin Yarıçapı (m cinsinden)



Şekil 3.2. Güneş ile cisim arasındaki mesafe

3.5. Atmosferik Etkiler

Atmosferik etkiler, dünyanın yüzeyindeki güneş radyasyonu üzerinde çeşitli etkilere sahiptir. Fotovoltaik uygulamalar için başlıca etkileri şunlardır;

- 1) Atmosferdeki emilim, saçılma ve yansıma nedeniyle güneş radyasyonunun gücünde bir azalma
- 2) Bazı dalga boylarının diğer dalga boylarına göre daha büyük emilimi ve saçılması nedeniyle güneş radyasyonunun içeriğindeki değişiklik
- 3) Güneş radyasyonun içine indirekt bileşenlerin girmesi veya difüzyonu
- 4) Gelen radyasyon gücüne ek etkileri olan atmosferdeki yerel değişiklikler (su buharı, bulutlar ve kirlilik gibi).

Güneş radyasyonu atmosferden geçtikçe gazlar, tozlar ve aerosoller fotonları emer. Özel gazlar, özellikle ozon, karbondioksit ve su buharı bu atmosferik gazların bağ enerjilerine yakın enerjileri olan fotonlar yüksek emilime sahiptir. Bu emilim, spektral radyasyon eğrisinde derin yarıklara neden olur. Örneğin kızılötesi ışının büyük kısmı 2µm üzerindeki su buharı ve karbondioksit tarafından emilir. Benzer şekilde ultraviyole ışığın çoğu 0,5 µm civarındaki ozon tabakası tarafından soğurulur. Atmosferdeki özel gazlar tarafından olan emilim, karasal güneş radyasyonunun spektral içeriğini değiştirirken, genel güce nispeten küçük bir etkisi vardır. Güneş yukarı çıktığında, bu atmosferik elementlerden dolayı emilim, görünür spektrumda kısmen azalmaya neden olur, bu nedenle ışık beyaz görünür. Bunun yanında, daha uzun yol mesafeleri için daha yüksek enerjili (düşük dalga boyu) ışık daha etkili bir şekilde emilir ve dağılır [10].

3.6. Hava Kütlesi (Air Mass)

Hava kütlesi; ışığın atmosferi mümkün olan en kısa yol uzunluğuna normalleştirdiği (yani güneşin tepede olduğu zaman) yol uzunluğudur. Hava kütlesi ışık atmosferden geçerken ışık, hava ve tozun emilimini ölçer;

$$AM = \frac{1}{\cos(\Theta)} \quad (3.5)$$

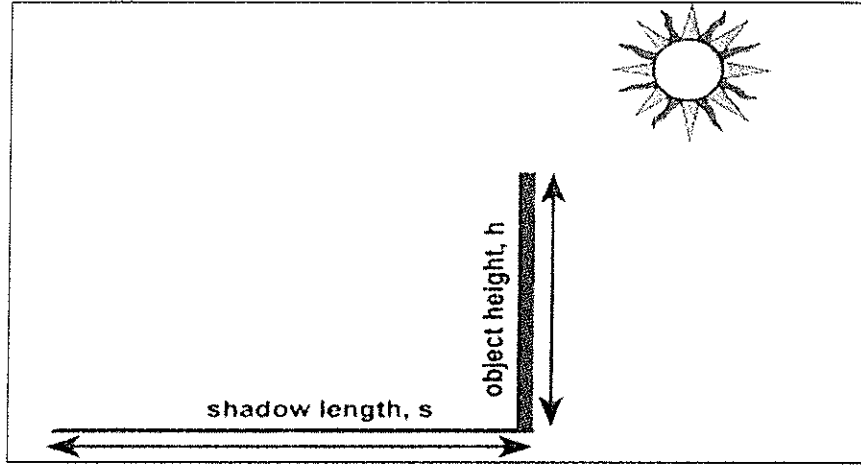
İle ölçülür.

Θ dikeyden gelen açıdır. (Zenit Açısı)

Güneş tepedeyken hava kütlesi '1' dir.

Bir güneş pillinin etkinliği, ışığın hem güç hem de tayfındaki değişmelere karşı duyarlıdır. Farklı zaman ve yerde ölçülen güneş pilleri arasında doğru bir karşılaştırma yapmak için, hem dünya atmosferi dışındaki hem de dünya yüzeyindeki radyasyon için standart bir spektrum ve güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Dünya yüzeyindeki standart spektrum AM 1,5 G olarak adlandırılır (G, küresel anlamına gelir ve hem direkt hem de difüze radyasyonu içerir) veya AM 1,5 D'yi (sadece direkt radyasyonu) anlamına gelir. Global spektrum, doğrudan spektrumdan %10 daha yüksektir. Bu hesaplamalar AM 1,5 G için yaklaşık 970 W/m² verir.

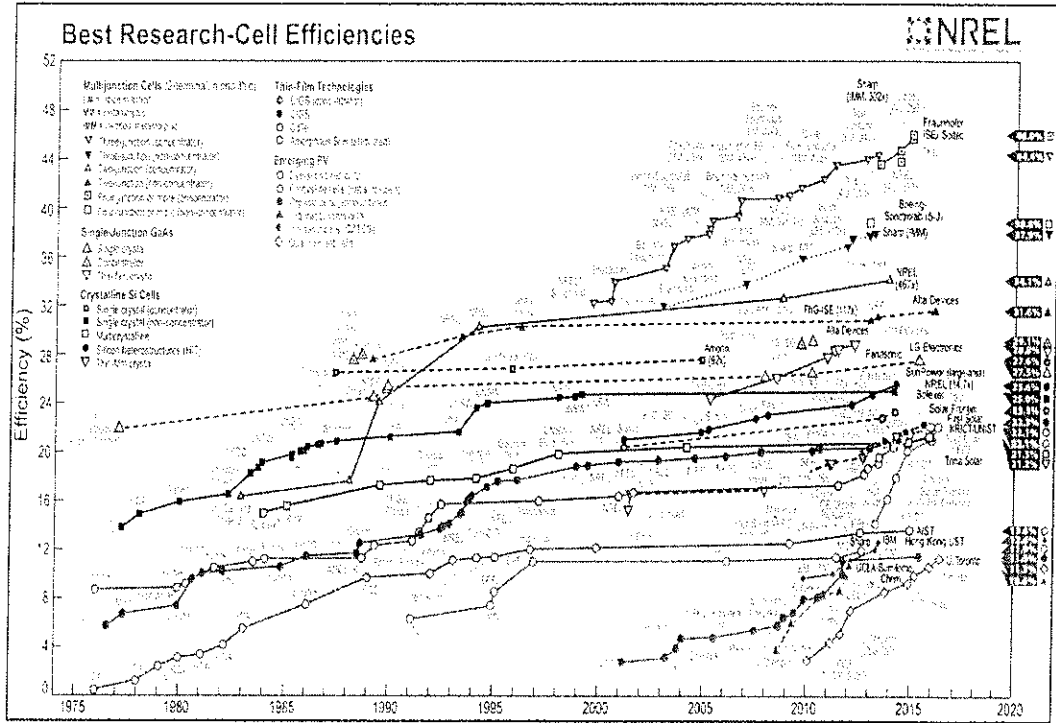
Bununla birlikte, standart AM 1,5 G spektrumu, güneş ışınımında doğal değişiklikler olması nedeniyle $1 \text{ kW} / \text{m}^2$ vermek üzere normalize edilmiştir. Dünya atmosferinin dışındaki standart spektruma AM0 denir, çünkü ışık hiçbir aşamada atmosferi geçemez. Bu spektrum genellikle güneş pillerinin beklenen performansını tahmin etmek için kullanılır.



Şekil 3.3. Hava kütlesi hipotenüsün boyunun cismin yüksekliğine (h) bölünmesiyle bulunur

4. GÜNEŞ PİLLERİNE GENEL BAKIŞ

İlk fotovoltaiik (PV) p-n eklemının 1954 teki keşfinden sonra fotovoltaiik hücrelerin üretiminde, mimarisinde, üretim teknolojisinde büyük gelişmelere paralel olarak, güç dönüşüm veriminde de önemli düzeyde artışlar elde edilmiştir. Silisyum güneş pillerinde verim için 2000 yılında %24,7 ler de iken günümüzde alman Fraunhofer Enstitüsü araştırmacılarının güneş pillerinin verimini %44,7 ye ulaştırmayı başarmışlardır [11]. 2002 yılında dünya çapındaki güneş piline dayalı 500 MW lik kurulu gücün %40 nı tek kristal Si, yaklaşık %51 ini polikristal Si ve %8 ini ise ince film amorf Si esaslı güneş hücresi oluşturuyordu. Silisyum esaslı güneş pillerinin üretimindeki yüksek maliyet problemi araştırmacıları farklı materyallere ve farklı üretim teknolojilerini geliştirme yönünde önemli bir araştırma motivasyonu sağladı [12-22]. Verimlilik ve kararlılık esas alındığında Si esaslı güneş pillerinin hala ekonomik değerini uzun süre daha koruyacağı görülmektedir. Silisyum esaslı güneş pilleri genelde birinci nesil güneş pilleridir. Daha kolay ve daha ucuz üretim tekniği arayışı ve foto aktif organik yarı iletkenlerin keşfi üçüncül nesil olarak bilinen gruba giren organik güneş pillerinin geliştirilmesine yol açmış ve bu alanda pek çok araştırmacı farklı fotoaktif polimerler geliştirmenin yanı sıra güç dönüşüm verimini arttıran pek çok üretim süreci geliştirmişlerdir. Organik esaslı güneş pillerinde güç dönüşüm veriminin inorganik güneş pillerine göre daha düşük düzeylerde olması araştırmacıların ilgisi hibrid güneş pilleri (inorganik-organik) üzerine kaymıştır. Pek çok hibrid yapıllı güneş pilleri tasarlanmış geliştirilmiş ve üretilmiştir. Üçüncü nesil güneş piller grubuna giren hibrid yapıllı güneş pillerinin en önemlileri ise inorganik nanoparçacık katkılı güneş pilleridir. Özellikle inorganik kuantum dotlar, hibrid güneş pillerinin güç verimini artırılmasında kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimliliklerinin grafiği

Şekilden de görüldüğü gibi günümüzde tek kristal silisyumda %25 silisyum heteroeklem yapılarında %25,6 Çok eklemli hücrelerde ise %46 düzeylerde güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Organik esaslı güneş pillerinde ise en iyi elde edilen verim %11,5 düzeylerindedir. Bu verim organik güneş pillerinin çok kolay ve ucuz üretilabiliyor olması nedeni ile oldukça önemli ve ilgi çekicidir. Bu nedenledir ki pek çok araştırmacı bu konuda heyecanla araştırmalarına devam etmektedir. Özellikle kuantum parçacıklarının (quantum dot) kullanıldığı hibrid güneş pillerinde verimin 11,3 lere ulaşması bu alanda pek çok gelişme alanlarının olduğunu göstermesi bakımından önemlidir [23].

4.1. Güneş Hücrelerinin Sınıflandırılması

4.1.1. Birincil üretim

Güneş pillerinin üç çeşit üretimi vardır. Birinci jenerasyon üretim (1G) tek tip PN – Eklem tekli veya çoklu kristalin silikon yapıları hücrelerdir. Pek çoğu ticari amaçla üretilmiş olan bu tip güneş pillerinin %90 'ı mevcut fotovoltaik pazarda yer almaktadır. Gelen güneş ışığının belli bir oranının güneş hücresi tarafından kullanılabilir güç haline dönüştürülmesinin ölçüsü olan güç dönüşüm verimi (PCE)

fotovoltaik performansını değerlendirmenin en yaygın olan yoludur. Shockley ve Queissier her türden tekli eklem güneş pilinin maksimum teorik verimi 1,1 e V 'lık bir bant aralığı için %33 olacağını hesapladılar. Kerr ve arkadaşları 90 µm kalınlığındaki tekli eklem silikon güneş pilinin maksimum teorik verimini %29 olarak hesaplanmıştır. Verimin düşük olmasına neden olan mekanizmalardan biri yarıiletkenlerin bant aralığıdır. Dünyaya ulaşan çoğunlukla infrared olan güneş ışığının; iletim bandındaki bant genişliği üzerindeki elektronları uyaracak kadar enerjili değildir. Kısa dalga boyundaki (UV) ışık fonon olarak bilinen örgü titreşimleri üretir. Bu nedenle, enerjinin önemli bir kısmı, ısı olarak kaybolur. Polikristal silikon çoğu güneş pilinde kullanılır ve güç dönüşüm verimi (PCE'ler) yaklaşık %11-16 arasında değişmektedir. Monokristal silikon piller, silikon örgü ve daha yüksek verimlere sahip olan tek kristal yapıdan dilimli (wafer) yapı şeklinde üretilmektedir. Bu pillerin verimi %20'nin üzerindedir. Tekli silikon güneş pilleri için, maksimum teorik verimlilik %25'lere yaklaşmaktadır. Birincil üretim güneş pilleri yüksek verimlilik ve yüksek ömre sahiptir fakat üretim maliyetleri ve ekonomik rekabet elektrik üretimini önlemektedir [24].

4.1.2. İkincil üretim

Fotovoltaiklerin malzeme ve üretim maliyetlerini azaltmak için son on yılda ince film güneş pilinde maliyetleri daha düşük ikincil nesil üzerine odaklanmıştır. Amorf silikon, CdS/CdTe ve Cu(In,Ga)Se₂ tabanlı güneş pilleri, püskürtme, fiziksel buhar birikimi ve plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar birikimi, tipik kristalin silikon pillerden daha düşük verime sahiptir. Bakır indium galyum selenid (CIGS) pilinin ölçülen son verimi %19,6 dır. 2G ince filmlerin kristalin silikon ince film pillere göre en büyük avantajı: hızlı ve kolay bir şekilde daha düşük maliyetle üretme kabiliyetidir. Yüksek verim ve düşük üretim maliyetleri ile ikincil nesil piller fotovoltaik pazarda yerini alacaktır[24].

4.1.3. Üçüncül üretim

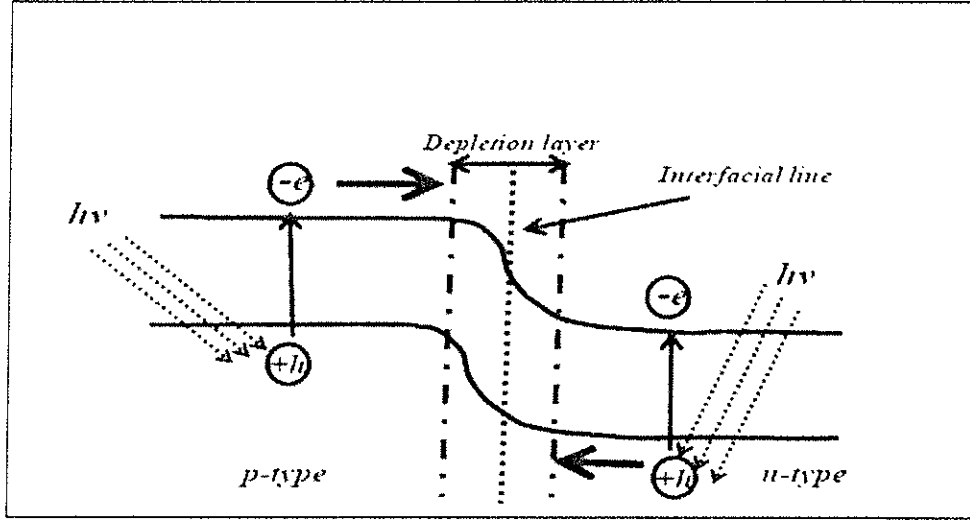
3G güneş pilleri tasarım açısından çeşitlidir; OPV'ler DSC (Dye-sensitized solar cell) boya bazlı hücreler ve çok iletkenli hücreleri içerir. 2G tipi hücreler gibi, güneş enerjisi üretimi için ekonomik açıdan uygulanabilir. Organik fotovoltaiklerde ışık emilimi ve boya bazlı organik boyaların foto uyarımını arttırmak için polimer veya

küçük moleküller kullanılır. Hem OPV hem de DSC' ler ortalama verime sahiptir; sırasıyla en yüksek PCE 'ler %8,3 ve %10,4'dır. Bunun yanında düşük malzeme ve işleme maliyetleri verimdeki düşük sonucu bir ölçüde telafi etmektedir. Çoklu eklem güneş pillerinde organik güneş pilleri ve boya bazlı pillerin aksine, maliyet oranını düşürmek ve verimliliği en üst düzeye çıkarmaya odaklanılmıştır. Çoklu eklemli hücreler aslında birkaç hücrenin üst üste getirilmiş halidir. Her yarıiletken, PV nin yakalayabileceği güneş spektrumunun bir kısmını yükseltmek için farklı band genişliklerine sahiptir. Güneş spektrumuna mükemmel şekilde uyan Shockley ve Queisser'in teorik verim limiti %66'lara ulaşmaktadır [24].

4.2. İnorganik Esaslı Güneş Pilleri

İnorganik fotovoltaiiklerde, güneş ışığını elektrığe dönüştürmek için pn-eklemi kullanılır Şekil 4.1. Bir pn-eklemi, p- tipi (pozitif katkılanmış) ve n-tipi (negatif katkılanmış) yarıiletken ile beraber oluşturulur. Bir p-tipi yarıiletken, özden bir yarı iletkenin üç değerlik elektrona sahip bir element ile katkılanması ile oluşturulur, örneğin silisyum kristali içine bor elementi katkılanır ve silisyumun değerlik bandı içinde yük taşıyıcı olarak işlev görecekt ekstra holler oluşur. Bir n-tipi yarıiletkende ise, fosfor gibi beş değerlikli elektron içeren element katkılanır ve yarı iletkenin iletim bandında bu kez elektronlar oluşur. P ve n tipi yarıiletkenler bir araya getirilerek bir p-n eklemi oluşturulduğunda, elektronlar eklem boyunca difüzyonla hareket ederek, yakınında p-tipi bölgeye girer. Bunun sonucu olarak eklem bölgesinin p tarafında negatif iyon ve n tarafında pozitif iyonlar birikir. Eklem bölgesinde bu iyonların oluşturduğu elektrik alan elektron akışını dengeler ve elektronların difüzyonu durur. Denge sağlandığında, eklem karşı net yük akımı yoktur bu nedenle serbest yüklerin olmadığı bu iki eklem arasındaki bölgeye “tüketim bölgesi” olarak adlandırılır. Bu tüketim bölgesinde oluşan iç elektrik alan n tipli bölgeden p tipli bölgeye elektron difüzyonunu engeller. Silikondan yapılmış böyle bir p-n eklemi ışık altında tutulduğunda silikon yarıiletkendeki değerlik elektronları ışığın görünür bölgesine karşılık gelen enerji aralığındaki fotonları soğurur ve iletim bandında bir elektron ve de değerlik bandında bir boşluk yaratır. Oluşan Wannier excitonun elektronu ve boşluk birbirine çok zayıf bir bağla bağlıdır çünkü ortamın yüksek dielektrik sabitinden ötürü çok düşük exciton bağlanma enerjisine sahiptir (silisyumda 9,3 meV iken C₆₀ ta 1500 meV civarındadır).

Bu nedenle eklemde oluşan iç elektrik alan elektron ve pozitif yüklü holü birbirinden kolaylıkla ayırır. Elektronlar ve holler bu iç alan etkisi ile uygun olan elektrotlara doğru akar ve elektrotlarda toplanırlar. Bu iki elektrot kısa devre edildiğinde dış devreden foto akımı akmaya başlar [25].



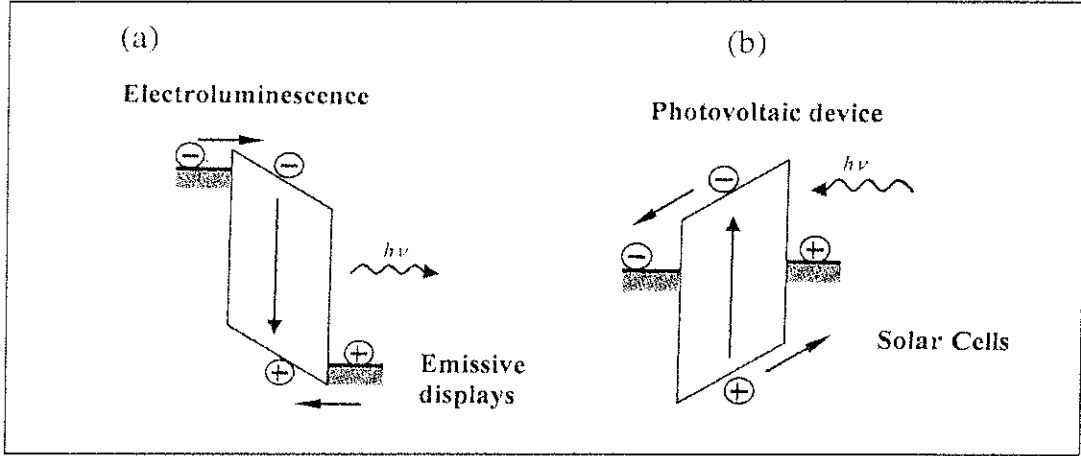
Şekil 4.1. P-n eklem yapıları inorganik fotovoltaik güneş hücresi [25]

4.3. Organik Esaslı Güneş Pilleri ve Polimer Diyotların İkili İşlevi

Bir yarıiletken lüminesans özellikli polimer ince filmin elektrotlarına gerilim (voltaj) uygulandığında, foton salar; yani bir polimer led elektrik enerjisinden ışık üretir. Fotovoltaik hücreler ise ışık enerjisini elektriksel enerjiye dönüştürür; fotonla elektronlar ve holler üretilir akabinde dış elektrotlarda toplanır (Şekil 4.2). Fotodetektörlerin oluşumu ise fotovoltaik hücreye benzerdir. Fotodetektörler kısa devre koşulları altında veya ışıqla üretilmiş elektron ve holler toplama verimini kuvvetlendirmek için ters besleme altında çalıştırılır. Bir foto detektör için amaç dış devreye enerji sağlamaktan çok fotonu algılamaktır [26].

Işığın emilimi yoluyla elektrik enerjisi üretimi için üç adım gereklidir.

- 1)Fotonların emilimi için fotoaktif malzeme
- 2)Işıqla indüklenmiş yük ayrımı ve mobil taşıyıcıların üretimi
- 3)Elektronların bir elektrotta ve hollerin karşı elektrotta toplanması



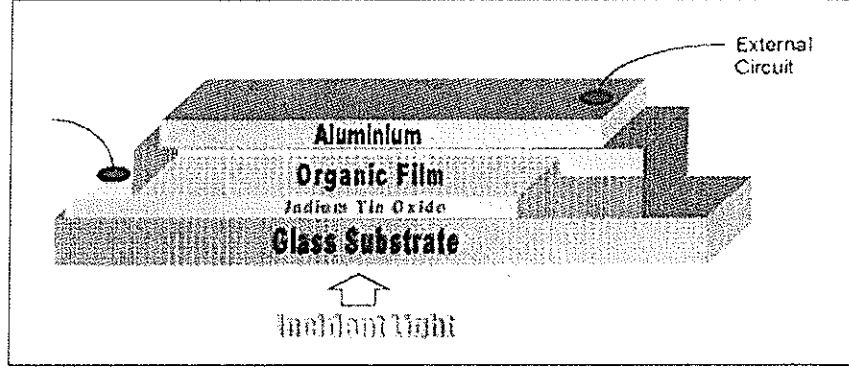
Şekil 4.2. (a) İleri (normal) beslemede MSM diyodu (Metal-Yarıiletken-Metal); elektron ve holler sırası ile katot ve anoda enjekte edilirler ve polimerde ışımsal olarak birleşirler ve ışık salınır (b) Ters beslemede MSM diyodu üretilmiş elektron ve holler sırasıyla katot ve anotta toplanırlar [26]

5. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN TEMEL ÖZELLİKLERİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1. Organik Güneş Pillerine Genel Bakış

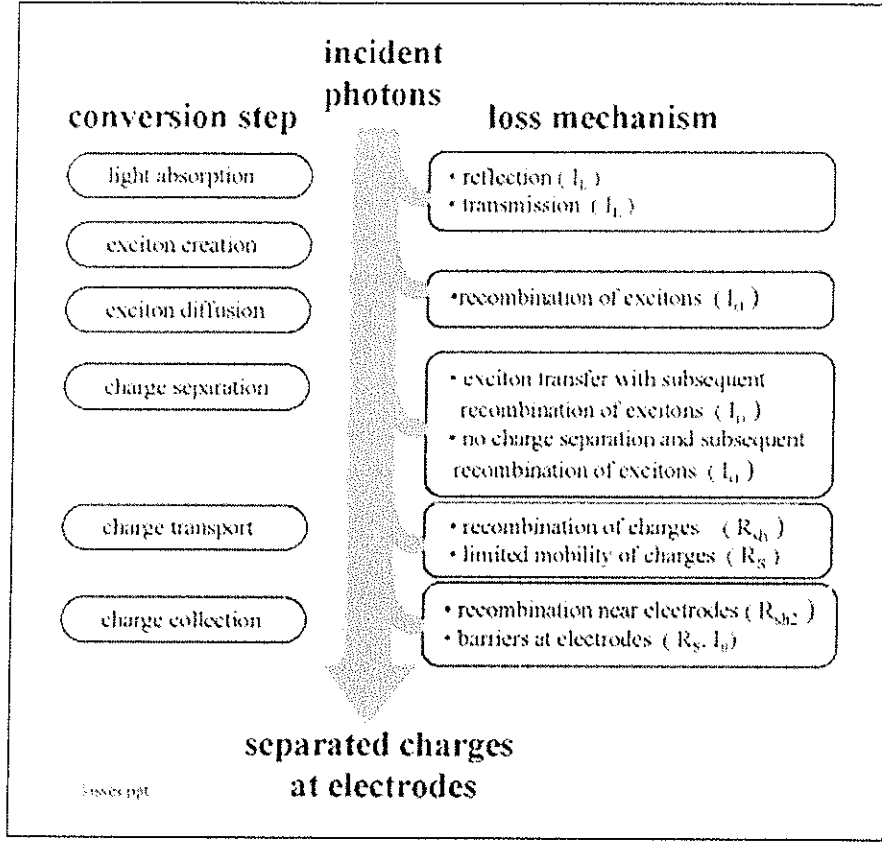
Güneş ışığının elektriksel güce dönüşmesi için, hem negatif ve pozitif yüklerin hem de bu yükleri dış bir elektrik devresinde hareket ettirebilecek bir sürücü kuvvetin oluşturulması gerekmektedir. Bu devrede bir bilgisayar ekranı ya da su pompası motoru olabilir. Bu aletler bir dış devreye bağlandığında, dönüştürülmüş güneş enerjisiyle çalışabilecektir. Aslında bir güneş pili (Şekil 5.1) güneş ışığıyla çalışan bir elektron pompası gibi düşünülebilir. Elektronların “pompanabileceği” maksimum yükseklik, güneş pilinin üreteceği en yüksek gerilime eşittir. Maksimum akım, pompanın hızına bağlıdır. “Pompanın” saniyede 100 elektronu (100 elektron/s) valans bandından (VB) iletkenlik bandına (CB) çıkarabildiğini düşündüğümüzde, dış devrede dolanan akım, örneğin yük direnciyle 80 elektron/s ye indirilirse kalan 20 elektron/s cihazı terk etmeden VB’ na geri dönecektir. Gerçek yarıiletkenlerde de, bu kaçak akımlar, ışıkla uyarılmış yük taşıyıcılarının rekombinasyonu ile kolayca gerçekleşir veya bizim benzetmemizle “pompananan” elektronlar valans bandına geri dönerler. Bu kaçak akımların nedenleri; yapı kusurları ve band aralığı içinde yerel izin verilmiş enerji düzeylerinin ortaya çıkmasına yol açan ideal yarıiletken yapıdan sapmalardır.

Hiçbir kusur olmasa bile daha geniş bir zaman ölçeğinde meydana gelen ışınlımsal rekombinasyon bozunum sürekli var olmaktadır. Çünkü band aralığı içinde mümkün enerji düzeylerinin varlığına ihtiyaç duymadan tamamen banttan banda rekombinasyon meydana gelebilir [27].



Şekil 5.1. Bir organik güneş pilinin cihaz yapısı organik film bir veya daha çok yarıiletken tabakalardan oluşur [27]

Işınımsal olmayan rekombinasyon bulunmadığı özel hali için, belirli bir bant aralığına sahip bir yarı iletkenin güç dönüşüm verimini ve açık devre voltajının üst sınırıyla ilgili tahminlerde bulunmak mümkündür. Şekil 5.2 de, bir organik güneş pilinde fotonla oluşturulan ekzitonların ayrılmış yüklere dönüşüm aşamaları görülmektedir. Ayrıca şekilde, eşdeğer devre diyagramında (ECD) kullanılan kayıp mekanizmaları ile ilgili elektriksel niceliklerde gösterilmektedir. Organik yarıiletkenlerde fotonların soğurulması, serbest yüklerden daha çok bağlı elektron-hol çiftlerinin (eksitonlar) meydana gelmesine yol açmaktadır. Enerji taşıyan ama yük taşımayan bu eksitonlar, yüklerin ayrıştığı ayrışma bölgesine difüze olurlar. Daha sonra ayrışan yüklerin cihazın elektrotlarına, gerilim oluşturmak için hollerin anoda ve elektrotların katoda gitmeleri gerekir ve dış bir devreye uyumu için kullanılabilir olmaları gerekir [6].



Şekil 5.2. Organik güneş pilinde kayıp mekanizması ve dönüşüm basamaklarının gösterimi. Parantez içindeki semboller ise ECD içindeki kayıp mekanizmalarının nedenini gösteren nicelikleri ifade etmektedir [27]

Organik güneş pillerinde dönüşüm basamaklarını aşağıda tek tek yorumlanmıştır.

5.1.1. Fotonların soğurulması

Pek çok organik cihazda, aşağıdaki sebeplerden dolayı gelen ışığın, sadece küçük bir bölümü soğurulur.

Yarı iletken bant aralığı çok yüksektir. Dünyaya gelen güneş ışığının %77'sinin soğurulabilmesi için yarıiletkenin 1,1 eV (1100 nm) luk bir bant aralığına sahip olması gerekir. Yarı-iletken polimerlerin çoğunluğunun bant aralığı 2,0 eV'den (600 nm) daha yüksektir, bu nedenle organik yarıiletken materyaller gelen güneş ışığının ancak %30'unu soğurabilirler.

Organik tabakalar çok incedir. Tipik bir düşük yük taşıyıcı ve eksiton hareketliliği için tabaka kalınlığı 100 nm civarında olmalıdır. Neyse ki, organik malzemelerin

soğurma katsayıları örneğin Si' unkinden çok yüksektir ve eğer bir yansıtıcı geri kontak kullanılırsa, %60-90 arası soğurma için 100 nm lik bir kalınlık yeterlidir.

Fotovoltaik malzemelerin soğurma kayıplarına etkilerinin anlaşılabilmesi için sistematik ölçümler yapılmalıdır. İnorganik cihazlarda kullanılan yansıtıcı kaplamalar, daha az baskın olan rekombinasyon gibi diğer kayıpların daha kolay belirlenmesini sağlayabilir [27].

5.1.2. Eksiton difüzyonu

İdeal olarak, ışıkla uyarılan tüm eksitonların ayrışma alanına ulaşmaları gerekir. Bu bölge yarı-iletkenin diğer ucunda bulunduğundan difüzyon uzunlukları, gerekli tabaka kalınlığına eşit olmalıdır (yeterli soğurma). Aksi durumda, rekombine olurlar ve fotonlar kayba uğrar. Polimerlerde ve pigmentlerde eksiton difüzyon aralıkları normalde 10 nm civarındadır. Ama perilenler gibi bazı pigmentlerin eksiton difüzyon uzunluklarının 100 nm'nin üstünde olduğu bilinmektedir [27].

5.1.3. Yük ayrışması

Yük ayrışmasının organik yarı-iletken/metal ara yüzlerinde, elektron afinitesi (EA) ve iyonizasyon potansiyelleri (IP) farklı malzemeler arasında gerçekleştiği bilinmektedir. Bir malzemede elektron alıcısı (Akseptör, A) gibi hareket ederken, diğeri pozitif yükünü muhafaza eder ve dolayısıyla elektron vericisi (Dönör, D) şeklinde adlandırılır çünkü aslında elektronunu A'ya vermiştir. İA ve EA arasındaki fark yeterli olmazsa, eksiton yüklerine ayrışmadan düşük bant aralıklı malzeme üzerine atlayabilir. Yani yüklerini foto-akıma katmadan rekombine olur [27].

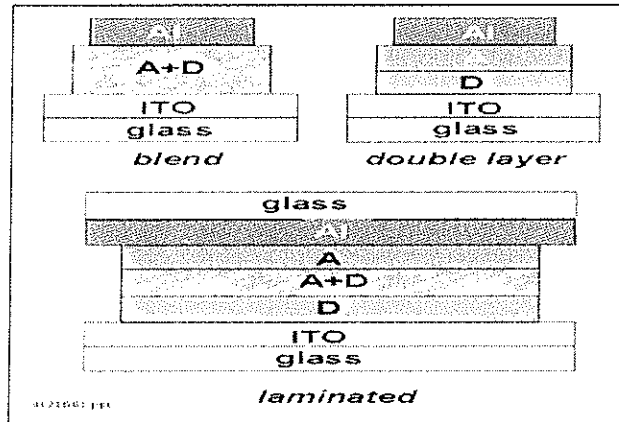
5.1.4. Yükün taşınması

Elektroda giderken, özellikle hem elektrotlara hem hollere taşıma ortamı olarak aynı malzeme kullanılıyorsa, rekombinasyondan etkilenirler. Ayrıca, farklı atomlar veya yüklerle etkileşim hareketin hızını düşürebilir ve dolayısıyla akımı azaltır [27].

5.1.5. Yükün toplanması

Yüklerin, düşük iş fonksiyonlu elektronik bir malzemeye (örneğin Al, Ca) girebilmeleri için genellikle ince bir oksit tabakasından meydana gelen engeli

aşmaları gerekmektedir. Ayrıca, metalle yarı-iletken. erişimi engelleyecek şekilde (blocking contac) bir temas sağlamış olabilir. Bu durumda elektronlar hemen metale ulaşamazlar. Organik malzemelerde hem eksiton hem yük taşınması için bunların molekülden moleküle sıçrama yapması gerektiği not edilmelidir. Bu yüzden, sıkı paketlenmiş birbirine molekül yapısının yakın bölümlerinde moleküller arası bariyerlerin genişliğini azaltacağı ve yassı tabaka şeklindeki bir moleküler yapının, dağınık üç boyutlu moleküllerden daha iyi taşınma özellikleri sağlar. Sıkı yoğun moleküler yapının yüksek düzeyde soğurma katsayılarına sahip oldukları bilinmektedir. Şekil 5.3' de bir elektron verici (D) ve bir elektron alıcıdan (A) oluşmuş iki bileşenli piller için kullanılan cihaz tasarımları görülmektedir. Yük ayrışması, bu ikisinin arasında ara yüzeyde gerçekleşir. İdeal olarak D malzemesi, sadece yüksek iş fonksiyonlu elektrot malzeme (ITO) ve A malzemesi de düşük iş fonksiyonlu elektrot malzeme (Al) ile temas halinde olmalıdır [27].



Şekil 5.3. Organik güneş pilleri için D/A için 3 farklı özelliğini gösterir. Blend yapı D/A karışımı kullanılarak dönel kaplamayla elde edilebilir oysa çift katman iki ayrı kaplama işlemi gerektirmektedir. Üst üste cihaz bu ikisi ile yapılan işlemdir [27]

Aşağıda, zayıf ve güçlü yönleriyle bugün bilinen dört farklı mimarinin kısa bir özetini vermekteyiz;

5.1.6. Tek tabakalı pil

Tek tabakalı piller, tek bir yarı-iletken malzemeden meydana gelmektedirler ve genellikle Schottky tipi aygıtlar veya Schottky diyotları olarak adlandırılır çünkü yük

ayrışması, bir elektrotla dönüştürücü (Schottky) ekleme olmaktadır. Diğer elektrot ara yüzünün ise ohmik yapıda olduğu sanılmaktadır. Yapı basittir ama tek tip molekül kullanıldığından tüm görünür aralığı kapsayan soğurmaya rastlanmaz. Foto-aktif alan genellikle çok incedir ve ışıqla uyarılmış pozitif ve negatif yükler aynı malzemeye taşındıkları için rekombinasyona uğramaları genellikle olasıdır.

5.1.7. Blend pil

Bu tipin güçlü yönü, eğer moleküler karışım halinde ise ve benzer moleküller arası iyi bir teması mümkün kılan bir oranda yer alıyorsa, geniş bir ara yüz alanına sahip olmakta ve eksitonların çoğunun D/A ara yüzüne ulaşabilmektedir. Bu amaca genellikle tam olarak ulaşılmamıştır.

5.1.8. Çift katmanlı pil

Bu yapıda, yükler ayrı ayrı tabakalara taşınır. Bu sayede, doğru elektrotla bağlantı sağlanarak, ayrı yük taşıyıcıların zıt işaretlileri ile rekombinasyon olasılığı azaltılmış olur. Bu yapının sakıncası, ara yüzün küçük olup, sadece ince tabakanın eksitonlarının ona ulaşip ayrışmasına izin vermesidir.

5.1.9. Üst üste pil yapısı

Bu yeni tip pil, yukarıdaki iki yapının avantajlarını birleştirmeye yönelik başarılı bir girişimi temsil etmektedir. Yük ayrışması; iki tabakanın birleştiği orta noktada gerçekleşir ve yükler, sadece kendilerine uygun tabakayla taşınmaktadır. Bu yapının ayrıca, birleştirilmeden önce her iki tabakanın da ayrı ayrı işlem görebilmesi (güçlendirme, fiziksel/kimyasal dönüşüm) ve iki altlık arasında anlık koruma gibi avantajları da bulunmaktadır.

Sakıncası, organik yarı-iletkenlerin bazı mekaniksel özelliklerinin birbiriyle karışmış bir tabaka meydana getirmesinin gerekliliğidir (düşük camsı geçiş sıcaklığı). Güneş pilinde güneş enerjisi dönüşümü, organik ve inorganik yarı-iletkenler için prensipte aynı olduğundan, güneş pili parametrelerinin (FF, Voc, EQE) tanımı, eşdeğer devre diyagramı (ECD) kavramı veya IV özelliklerinden direnç parametrelerin elde edilmesi gibi “genel özellikler” aynı olduğu görülmektedir.

5.2. Organik Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Organik malzemelerdeki foto fizik, inorganik yarıiletkenlerinki ile kıyaslandığında bunlarda şiddetli elektron-fonon etkileşmesinin varlığından ötürü genellikle farklıdır. Organik materyallerin foto fiziği henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Temel farklılıklardan biri bu malzemelerdeki foto uyarılma, otomatik olarak serbest yük taşıyıcılarının oluşumuna izin vermez, fakat 0,4 eV civarında bağlanma enerjili elektron-hol çifti (eksiton) meydana getirir. Bu eksitonların ve yüklerin film içinde taşınması ve elektrotlarda toplanmasından önce ayrılmaları gerekmektedir. Eksiton ayrılımı tek tabakalı cihazlarda rectifying arayüzeyde (Shottky kontak) veya elektron-donor ve elektron- akseptör yarıiletken malzeme arasındaki ara yüzeylerde meydana gelir. Bu ara yüzeyin alanının daha büyük olması daha fazla eksitonun bu alana ulaşmasını sağlar ve orada ayrılırlar. Ek olarak, eksitonların düşük difüzyon uzunlukları (yaklaşık 10 nm) ışığın büyük bölümünü absorbe edebilmek için gerekli olan film kalınlığı ile kıyaslandığında (tipik olarak > 100 nm), organik güneş pillerinde pratik olarak yüksek dönüşüm verimliliğine katkıda bulunabilmesi için sınırlamalar söz konusu olmaktadır.

5.3. Polaronlar ve Polaron Eksitonlar

Yüklenmiş sanki-parçacık (quasi-particles) için polaron teriminin kaynağı, klasik polar kristaller içinde yatar, örneğin elektron çekirdeği çekerken, komşu elektronu iter, elektronun daha yakın civarlarında örgünün polarizasyonu gerçekleşir. Bunun yanı sıra bu polarizasyona eşlik eden bozulma etkin kütlenin artmasına ve böylece sanki parçacıkların mobilitesinin azalmasına neden olur. Gerçekte, inorganik katılarla kıyaslandığında büyük elektron-örgü çiftleşmesi gösteren kendi bağ yapıları ile ilgili olarak ayrı bir sınıfları vardır.

Güçlü elektron-örgü çiftlenimi, konjuge sistemlerdeki polaronlar ve polaron eksitonları gibi sanki-parçacıkların oluşumundan sorumludurlar.

Bu yarı parçacıklar, yarıiletken band aralığında görülen parçacıklarla ilgili ek enerji seviyeleriyle tanımlanabilir photo-induced absorption spectroscopy gibi hassas belirleme yöntemleri kullanılarak konjuge sistemlerdeki polaronlar belirlenebilir. Konjuge sistemlerdeki polaronlar sadece kendi yakınlarındaki polarizasyonu

etkilemezler, aynı zamanda bağların yapısını σ dan π ye ve aksine uyarılma yolu ile ve hareket esnasında bile değiştirebilirler. Bu süreç genellikle uyarılmış durumdan daha katı yapıları oluşturur, ki bu yapılar quoinid konfigürasyon adıyla adlandırılır. Yüklü uyarılmadaki foto oluşumu genellikle zincirler arasındaki yüklerin ayrılmasıyla oluşur, en etkin oluşum çoğu polimer iskeletine dik polarize olmuş ışığın gönderilmesiyle olan foto uyarılmalarıdır.

İnorganik ve organik sistemlerde eksitonlar arasındaki farklar şöyle özetlenebilir;

5.3.1. İnorganik güneş pillerindeki eksitonlar

İnorganik eksitonlarının bağlanma enerjisi E_b 16 meV civarında olduğu hesaplanmıştır, bunun anlamı bu eksitonlar düşük sıcaklıklarda baskın olarak önemli hale gelmektedirler. (kT , E_b ile karşılaştırıldığında küçüktür). Kendi bileşen parçacıklarından farklı olarak, Bose-Einstein denklemiyle tanımlanan işgal istatistiğiyle, bir inorganik eksiton fermiyondan çok bir bozon olarak tanımlanmıştır. Bu eksitonlar eğer kirlilikler veya kusurlarla bağlanırsa kendi enerjilerini daha fazla azaltır. Serbest eksiton gazı elektron-hol sıvı fazını oluşturmak için yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaşabilir.

5.3.2. Organik güneş pillerindeki eksitonlar

Organik yarıiletkenlerdeki – özellikle PPV ve türevleri gibi konjuge polimerler için - eksitonların bağlanma enerjisi E_b , son on yıldır yoğun tartışma konusudur. Orta değerlerden (0,4 eV civarında) çok yüksek değerler (0,95 eV a kadar) arasındaki E_b değerleri önerildi. Organik kristallerdeki eksitonlar daha sıkı bağlıdır.

5.4. P ve N Tipli Organik Yarıiletkenler

5.4.1. Fermi seviyesi

Yarıiletkenlerdeki Fermi seviyesinin enerji pozisyonu iki sebepten dolayı önemlidir:

- 1) Metalin iş fonksiyonu ile Fermi seviyesi blocking veya ohmik kontakın yarıiletken/metal arayüzeyinde oluşup oluşmadığıyla ilgilenir.

2) Fermi seviyesinin durumu, iletkenlik tipi – yarıiletkenin öncelikli olarak valans bandında holleri veya iletkenlik bandında elektronları iletip iletmediğinin bir ölçümüdür. Yarıiletkendeki Fermi seviyesinin enerji pozisyonu, denge koşulları altında izin verilmiş enerji seviyelerini işgal eden elektron ve hollerin arasındaki dengeyi gösterir. Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakınsa, daha fazla elektron katkıda bulunacağından malzemeye n-tip iletken denir – zıttı durumda p-tip iletken olarak görülür.

Böylece, Fermi seviyesinin pozisyonu, iletkenlik bandındaki durumların etkin yoğunluğu N_C ve valans bandındakilerin N_V , donör konsantrasyonu Denklem (5.1) ve Denklem (5.2) N_D ve akseptör konsantrasyonu N_A nın fonksiyonu olarak gösterilebilir:

n-tip yarıiletkenler için;

$$E_F = E_C - kT \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (5.1)$$

p-tip iletkenler için;

$$E_F = E_V - kT \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (5.2)$$

E_V ve E_C , sırasıyla valans bandının üst kenarı ve iletkenlik bandının alt kenarıdır.

Aydınlık altında, valans bandında hollerin daha yüksek konsantrasyonu E_F yi aşağıya çekerken, iletkenlik bandındaki elektronların artan yoğunluğu E_F yi yukarı kaydırır.

Sonuç olarak, iki farklı Fermi seviyesi Denklem (5.3) ve Denklem (5.4) yarı Fermi seviyesi denir. Bu non-denge koşulları altındaki durumu tanımlamak için ileri sürülür.

$$E_{FN} = E_C + kT \ln \left(\frac{n}{N_C} \right) \quad (5.3)$$

$$E_{FP} = E_V + kT \ln \left(\frac{N_V}{p} \right) \quad (5.4)$$

n, iletkenlik bandında elektronların yoğunluğunu ve p valans bandındaki hollerin yoğunluğunu gösterir. E_{FN} ve E_{FP} elektron ve hollerin dengesiyle oluşan yarı Fermi seviyeleridir – her ikisi bir yarıiletkende bulunabilir.

5.4.2. Katkılama

İnorganik yarıiletkenlerde, dopant atomlarıyla meydana gelen katkılama, oda sıcaklığında ek serbest yük taşıyıcıları sağlar, böylece ekstra yükler yük taşıyıcılarının bu tipi için iletkenliği artırır. Yukarıda bahsedildiği gibi, Fermi seviyesinde ekstra elektronlar girerse iletkenlik bandına doğru, hareketli hollerin konsantrasyonu artırılırsa valans bandına doğru hareket eder. Organik yarıiletkenlerde katkılama genellikle atomlardan çok yabancı moleküllerin girmesiyle olur. Konjuge sistemlerde katkılama etkisine ulaşmanın başka bir olasılığı CV ile ulaşılabilen ve araştırılabilen elektrokimyasal oksidasyon veya indirgemedir. Bundan başka, hareketli yüklerin konsantrasyonundaki değişimler, örneğin iletkenlik bandındaki elektronların tuzaklanmasıyla elde edilebilir. Böylece valans bandındaki hareketli yüklerin konsantrasyonu (hareketli elektronlar ile ilgili) artar. Bu şekilde Fermi seviyesi valans bandına doğru kayar ve malzemeyi katkılı p-tipi iletken yapar yani elektron taşıyan malzemeden daha çok hol taşıyan malzeme yapar. Hareketli yük taşıyıcılarında net bir artış olmadığında iletkenlik artmaz (yük taşıyıcı mobilitesi etkilenmedikçe) [27].

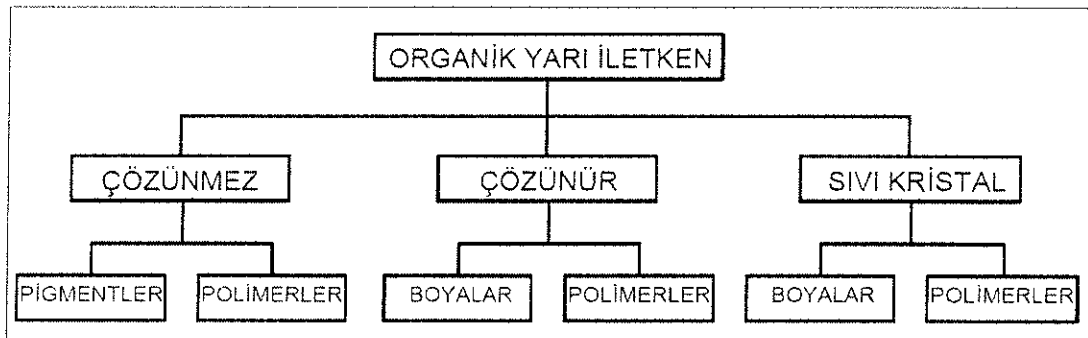
Bununla beraber, oksijene maruz kalındığında (özellikle ışıktaki) genellikle artan iletkenlik görülmüştür. Bu etki eksitonun ayrılmasından dolayı yük taşıyıcılarının oluşumuyla açıklanabilir. P-tipi malzemelere örnekler şunlardır: Cl_2 , NO_2 , I_2 , Br_2 , o-chloranil ve 2,4,7-trinitrofluorenone gibi organik moleküller, H_2O , O_2 . Diğer p-tipi dopantlar TCNQ veya C_{60} ya da CN-PPV ya da perilen diimidler gibi yüksek elektron afinitesine sahip yarıiletkenlerdir.

N- tip malzemeler için dopantlar örneğin alkali metaller, phenothiazines ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip yarıiletkenlerdir. Katkılamanın farklı bir şekli yarıiletken molekülündeki hareketli yük taşıyıcılarının aslında artan konsantrasyonuyla sonuçlanır ve böylece önemli ölçüde artan bir iletkenliğe (karanlık ve aydınlığın her ikisinde de) yabancı moleküllerin kompleksleşmesiyle ulaşılabilir. Bu katkılamada moleküller tercihen büyüktür (polimerler) böylece bir

tuz oluşturmak için başka (farklı) bir dopantla nötralize olabildiği başka bir malzeme içine nüfus edemezler ve içine giremezler (örneğin p/n eklem cihaz içinde). Katkılı inorganik yarıiletkenlerle kıyaslandığında, organik yarıiletkenler çok az hareketli yüklere sahiptir – özellikle karanlıkta – böylece ışıklandırmadan ya da katkıdan dolayı ekstra hareketli yükler büyük bir fark gösterir [27].

5.5. Organik Yarı İletkenlerin Yapısal Özellikleri ve Güneş Pili Üretiminde Yapısal Faktörler

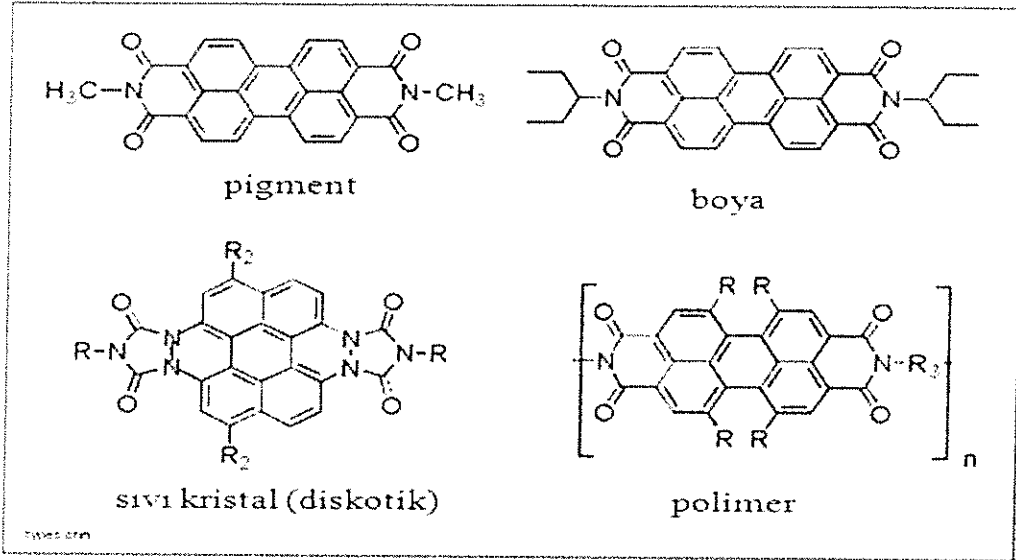
Organik yarıiletkenlerin elektronik ve optiksel özellikleri konjuge sistemlere belirli fonksiyonelliklerin eklenmesiyle değiştirmek mümkündür. Bu özellikler güneş pilleri veya LED ler gibi cihazların işletimi için önemlidir. Bununla birlikte mekaniksel yani ek olarak, blend (harman) ya da üst üste yapılmış cihazların üretimi çok fazla iş gerektirir veya termal tekniklerini kullanmak zorunluysa bile uygulanamaz. Şekil 5.4 organik yarıiletkenlerin kendi işleme ve mekaniksel özelliklerinden dolayı farklı kategorilere nasıl bölünebildiğini göstermektedir. Ayrıca sadece bir kaç tekrarlanan birimi olanlar (oligomer) veya hiç tekrarlamayan birimi olmayanlar (monomer) ve tekrarlanan birimi 10 dan fazla olanlar (polimer) arasında da ayırım yapılmıştır. Çözünürlerse boyalar olarak, çözünmezlerse pigmentler olarak adlandırılır [27].



Şekil 5.4. Organik yarıiletkenler mekaniksel özelliklerine göre, işleme özelliklerine göre (çözünmez, çözünür, sıvı kristal) üç farklı gruba ayrılır [27]

Sıvı kristalin malzemeler LED lerde ve organik güneş pillerinde kullanılmak üzere araştırma konusu olmuştur. Belirli bir sıcaklık aralığı için bu malzemeler moleküllerin bir sıvı içindeymiş gibi hareket eden bir fazı gösterir. Moleküller yapısal düzenleme sunmak için kuvvetli bir asimetriye sahip olmalıdırlar ve böylece

hem çubuk biçiminde (calamitic) hem de disk biçiminde (diskotic) molekül olarak bulunur.



Şekil 5.5. Temel yapıda daha çok, yan zincirlerin özellikleri, sayısı ve konumundaki büyük boyutlara bağlı olarak perilen düimidler gibi düzlemsel bir yapının mekaniksel özellikleriyle ilişkilidir. [27]

Şekil 5.5 Mekaniksel özellikler yan zincirlerin sayılarına ve konumlarına bağlı olduğunu göstermektedir. Yan zincirler genellikle çözeltiye girmek için ana moleküle eklenir.

Moleküller arasında toplanmayı engellemek dışında molekül içinde çözünürlükte daha başarılıdırlar. Özellikle düzlemsel moleküller π - π etkileşimlerden dolayı birbirlerine yapışmaya yatkındırlar ve çözücülerin çoğunda katıların bir araya gelmesine neden olur. Büyük yan zincirler bu molekülleri ayırır ve onları tek moleküllerin etrafını sararak yani onları çözecek hale getirir. Normalde daha küçük molekül daha iyi çözünür ve/veya daha düşük süblimleşme sıcaklığına sahiptir ama daha büyük moleküller dönel kaplama sayesinde daha iyi filmler elde edilebilir.

5.6. Serbest Yüklerin Oluşumu

5.6.1. Oksijen tuzaklarından dolayı foto oluşum

Oksijen organik malzemelerin iletkenlik bandında elektronlar için bir tuzak olarak bilinir ve böylece valans bandında daha fazla serbest holler oluşmaktadır. Bu sayede oksijenin p tipi iletkenliği destekleyici bir rolü vardır. Oksijen tuzakları eksiton

ayrılım yerleri olarak da görev yapabilir ve böylece eksitonun varlığında serbest yük taşıyıcıları da oluşmaya yol açar. Mekanizma şudur; Oksijen tuzagındaki bir elektron kendi enerjisini azaltabilir – şöyleki; ya serbest bir holle ya da eksitonun holüyle rekombine olduğu düşünülür. Üç farklı durum yazılabilir;

1- Elektron, henüz ayrılmamış bir eksitondan ortaya çıkar ve farklı bir eksitondan gelen bir holle rekombine olabilir. Eksitonların her ikisi ayrılır, fakat diğer iki rekombinasyon sadece iki yük üretebilir (ilk eksitondan holler ve diğerinden elektronlar).

2- Sadece bir rekombinasyon partneri bir eksitonla birleşebilir. Bunun anlamı, sadece bir yük taşıyıcısı oluşturmak için ayrılmasıdır.

3- Rekombinasyon partnerlerinden hiçbirisi bir eksiton için yararlı olmaz. İki yük de kaybolur, hiçbirisi oluşmaz diye düşünülebilir.

Elektron ve hollerin her ikisi de, yukarıdaki sıralamaya göre aynı olasılıkla oluşabilir. Ne olursa olsun, oksijen tuzagındaki elektron, negatif yüklerin mobilitesini baskın olarak azaltabilir.

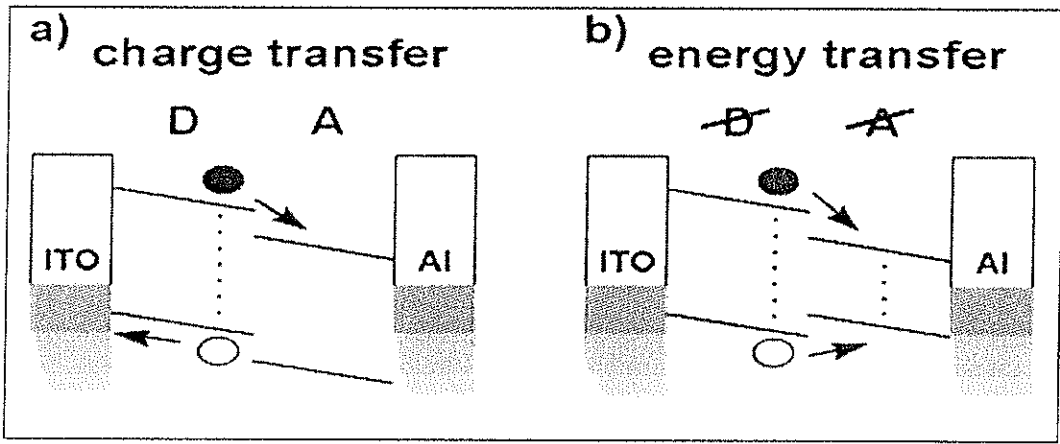
Aslında kusurlar, yasak enerji aralığının ortası ve iletkenlik bandı arasında serbest enerji düzeyine imkan sağlar. Örneğin, ışıkla oksidasyona uğramış PPV nin, eksiton bölünmesini kolaylaştıran karbonil grupları içerdiğini düşünülür, ama eksiton taşıma özellikleri yanında elektron ve hollerin her ikisini de azaltabilir [27].

5.6.2. Donor-akseptör arayüzeyi

İki yük taşıyıcısının rekombinasyonu olduğu sürece, tuzaklardan dolayı yüklerin foto oluşumunun çok verimli olmayacaktır. Bu konuda, serbest yük taşıyıcılarının oluşumu için - bir elektron donör (D) ve bir elektron akseptör (A) ara yüzeyinin şeklinde olmalıdır. İlk etapta, inorganiklerdeki p/n eklemine hatırlatabilir fakat organiklerde fiziksel aşama çok farklıdır. Yük transferinde, malzemelerden biri daha yüksek elektron afinitesine (EA) diğeri daha düşük iyonizasyon potansiyeline (IP) sahipse bu iki malzeme arasındaki arayüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Elektron afinitesi büyük olan diğerinin iletkenlik bandından bir elektronu alır ve böylece elektron akseptör olarak bilinir; iyonizasyon potansiyeli daha düşük olan malzeme temas halindeki yarıiletkenin valans bandından bir holü alır, böylece hole

akseptör ya da temas halindeki akseptöre elektron verdiğinden dolayı elektron donör olarak isimlendirilmektedir [27].

IP ve EA'nın verilerinin yeterince büyük olması gerekmektedir, böylece meydana gelen alan 0,4 eV civarındaki eksitonun bağlanma enerjisinden atlayabilir. Aksi halde, yük transferi oluşabilir fakat eksitonlar uygun yüklere ayıramazlar ve D/A ara yüzeyinde rekombine olurlar.



Şekil 5.6. Organik yarıiletkende iki farklı arayüzey, a) yük transferini kolaylaştırabilir (D/A arayüzeyinde), b) enerji transferi (eksiton ayrılması yok). Arayüzey, HOMO ve LUMO seviyelerinin pozisyonuna bağlı olarak değişir [27]

Şekil 5.6 (b), uyarılma enerjisi taşıyan bir eksitonun (eğer hol ve elektronun her ikisi kendi enerjilerini azaltabilirlerse) yüksek band aralığı olan malzemeden diğerine transfer edildiğini göstermektedir. Bazı enerji kayıplarıyla birlikte uyarılma enerji transferinin bu işlemi foerster transferi olarak bilinir ve daha düşük enerjilere doğru eksitonun emisyon bandındaki kayma için uygulanır (örneğin LED lerde). Termalizasyon kayıplarından kaçınmak için düşük band aralıklı malzemenin önüne daha büyük band aralıklı absorplayıcıyı (emici) yerleştirmek gerekmektedir. Foerster veya organik yarıiletken malzemelerin belirli kombinasyonlarıyla oluşup oluşmadığını genelde (malzemelerin biri ya da ikisi ışık yaymıyorsa) belirlemek zordur. Eğer yayarsa, blend oranına karşı PL eğrisini çizmelidir. Eğer her iki saf haldeki bileşenin PL i blende göre azalırsa, Foerster transferin varlığı söz konusu olmaz. Ancak artarsa Foerster transferin varlığı açıktır. Eksiton ayrılımasının doğrulanması, sadece tek (saf) bileşenden oluşmuş eşdeğer bir cihazla blend bir güneş pilinin EQE sinin karşılaştırılmasıyla anlaşılabilir. Eğer blend pilin EQE si açıkça bütün spektrumun üstündeysse, D/A arayüzeyinde eksiton ayrılımı olur. Ekstra

bir ispat, bileşenlerin deneysel/teorik LUMO-HOMO verileri de eksiton ayrılması için band kenarlarının yeterli ofsetinin belirlenmesiyle yapılabilir. Bu da Fermi seviyelerinin doğru olarak bilinmesiyle mümkündür. Organik yarıiletkenlerde Fermi seviyelerinin tanımlanması yapılabilir fakat literatürde çok az sayıda veri vardır. Fermi seviyesi yarıiletken band aralığının genellikle ortalarında olduğu düşünülür. HOMO ve LUMO seviyeleri, genellikle döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden bulunur.

Yarıiletken içindeki akım, yükseltgenme ve indirgenmenin olduğu gerilimlerde bir pik oluşturur. Yükseltgenme ve indirgenme gerilimleri HOMO ve LUMO seviyeleri olarak bilinir. Film ve çözelti için CV değerleri de birbirinden farklıdır. Foto uyarılmanın kT den (26 meV) daha büyük bağlanma enerjisine sahip eksitonların şekillenmesinde olduğu göz önüne alındığında, yüklerin fotooluşumu genellikle tuzaklar, elektron veya hol akseptör gibi görev yapabilen ya da basitçe eksitonları ayırabilen elektrik alan oluşturan bir metal veya bir D/A arayüzeyi, gibi dış bir faktörle ilişkilidir.

5.7. Donor Akseptör Materyalleri

5.7.1. Donor / akseptör özellikleri

Bu iki terim, gerçekte ayrı ayrı kullanılmaz. Bir malzemenin diğer birçok malzemeye göre elektron akseptör yapan özelliği bulunur. Elektron akseptör özellik gösteren işlevselliklere örnekler: CN, CF_3 , F, = O (keto-gruplar) veya diimidler (perylene ve türevleri). Bu gruplar, doymamış (konjuge) sistemlere eklendiğinde elektron çekici olarak görev yaparlar. Bütün molekülün elektron afinitesini artırma yeteneği, sadece bu işlevselliklerin elektron çekme özelliklerine bağlanmaz. Aslında indükleyici ve mezomerik etkinin her ikisinin bir sonucudur. İndükleyici etki yan grupların elektronegatifliği ile tanımlanırken mezomerik etki serbest elektron çiftinin etkisini dikkate alır. Birçok konjuge yapı, farklı çift/tek bağların yani π elektron düzenlenmesiyle yapılabilir. Olası π elektron yerleştirmelerinin ortalaması özel moleküler yapının bütün mezomerik etkisi olarak görülür.

5.7.2. Band aralığı

Pratik bir kural olarak band aralığı, geniş konjuge π -sistemin olduğu materyallerde daha küçüktür. Konjuge bir sistem içerisindeki Sülfür, Eg yi daraltmaya eğilimlidir. Eğer molekül, çekme/itme sistemini oluşturmak için konjuge yapı yoluyla birbirine bağlanmış elektron akseptör ve donordan oluşuyorsa, band aralığı küçük olmalıdır. Böyle yapılar bazan taban durumunda bile yük transferini gerçekleştirebilir (örneğin yük transfer tuzu) veya enerjisi transferi tamamlamak için sadece küçük ekstra (ışık) gerekebilir.

5.7.3. Çözünabilirlik

Eğer moleküllerin konjuge π -sistemlerinin düzlemsel parçaları birbirlerine çok yakın değilse çözünürlüğü iyi olduğu denilmektedir. Aksi halde, birbirlerine yapışır (π - π etkileşmeden dolayı), topluluklar yani daha büyük kümeler (yani çözücü içermeyen parçacıklar) oluştururlar. Esnek ve büyük yan zincirler veya moleküler düzlemlerin yapıştığı atomlar moleküllerin birbirlerine yaklaşmalarını önleyebilir. Genel kural şudur: Moleküller benzer yapıya sahip çözücülerde çözünür. Su, alkol veya isopropanol gibi polar çözücüler polar molekülleri çözerken; daha az polar çözücüler (toluen, xylene) non-polar molekülleri çözer. Pratik bir kural olarak, karbon ve hidrojenin başka diğer atomları içeren çözücülerin polar olma şanslarının daha iyi olduğu söylenebilir- özellikle yapı asimetrik ise.

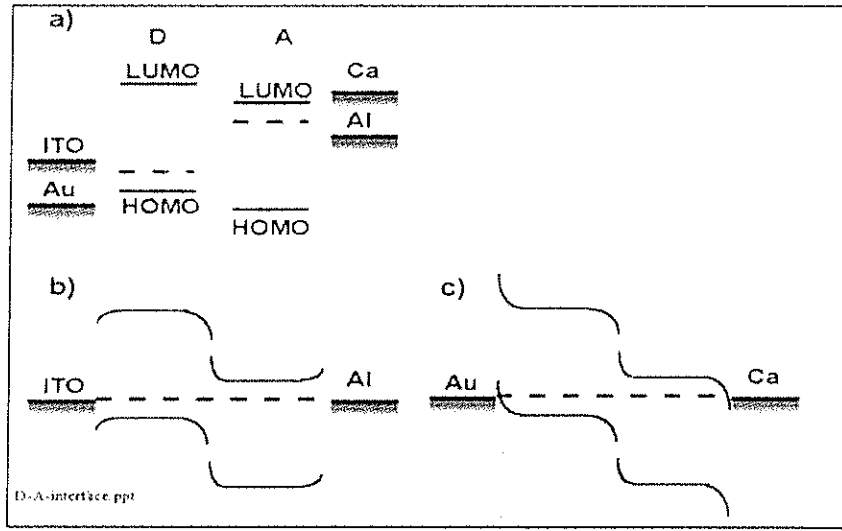
5.8. Elektrot Yarıiletken Ara Yüzeyleri

Katkılı yarıiletkenler ve metaller arasındaki temasın teorisi 1938 de Mott ve Shottky tarafından yapılmıştır. Metalik kontaklardan yarıiletkenlere yük aktarımı yaygın olarak çalışılmış ve yarıiletken literatüründe detaylı olarak bahsedilmiştir. Bununla birlikte, geliştirilen modellerin organik yarıiletkenlere uygulanabilirliği mevcut değildir.

Organik yarıiletken / elektrot ara yüzeyindeki davranışa tahminde bulunmak ve anlamak için temel kavramları kullanarak bu durum anlatılır; Şekil 5.7 da, kontak öncesi ve kontak sonrası durum için beklenildiği gibi band enerji diyagramı bulunmaktadır. Kontak sonrası band eğilmesinin bütün ara yüzeylerde olduğu,

Fermi seviyeleri ve iş fonksiyonlarının eşitlendiği görülmektedir. Elektrotların iş fonksiyonu, kısa devredeki durumu göstermek için burada eşit olarak çizildi. Yarıiletkenlerin elektron afinitesi ve iyonizasyon potansiyelinin her ikisi de, karşılık gelen vakum seviyesinin band eğriliğini ve düşey kaymayı takip ettiğinden dolayı, band eğiliminin olduğu yerde bile değişime uğramaz. Her iki elektrodun iş fonksiyonunun malzemenin Fermi seviyesinden daha içerde olması ihtimaline karşı, temas halinde band eğilimi Şekil 5.7 (b) deki gibi olur. Elektron akseptörün iletkenlik bandından fotouyarılmış elektronlar, Al elektroda ulaşmadan önce bir engele rastlarlar. Benzer durum ITO kontak yakınlarındaki valans bandından gelen holler için de doğrudur.

Kontakların bu tipleri engelleyici kontak olarak isimlendirilir. Bu kontaklar, elektrot potansiyelinin değişmesiyle non-blocking kontak haline dönüşür, bu durumda doğrultucu (rectifying) ya da Schottky kontak olarak adlandırılır.



Şekil 5.7. Elektrot arayüzeyi ile D/A cihazların enerji band şekillenimi. (a) temas öncesi durum. Temas sonrası Fermi seviyeleri (kesikli çizgiler) ve W_f eşitlenir ve band eğilimi meydana gelir: b) holler (ITO/D) ve elektronlar (A/Al) için blocking kontak c) holler (Au/D) ve elektronlar (A/Ca) için non-blocking (ohmik) kontakın gösterimi [28]

Al, sadece n-tip yarıiletkenlerin iletkenlik bandı ile blocking kontak oluştur fakat değerlik bandı ile ohmik kontak meydana getirir. Bu sonuç, belirli arayüzey durumlarının rectifying olma nedenidir çünkü n-tip yarıiletken kendi iletkenlik bandında elektronların taşınımını sağlar (elektronlar için bloklama yapar).

D/A arayüzündeki yük ayrımı A (n-tip) iletkenlik bandında elektronların ve D (p-tip) nin valans bandında hollerin fazla olmasına olanak sağlarken, yük taşıyıcılarının her ikisi yarıiletken dışına gitmek isterlerse bariyere rastlar. Böylece bu cihaz içindeki akım kontak bariyerleri ile azalır. Şekil 5.7 kontak malzemesi olarak Au ve Ca kullanılırsa, durumun iyileştirildiğini gösterir. Her iki elektrodun iş fonksiyonu yarıiletkenlerin Fermi seviyelerinden daha çok band aralığının ortasından uzaktadır.

Böylece temas sonrası, band eğilimi tersine oluşur, böylece uyarılmış durumdaki elektronlar Ca elektroda ve holler Au elektroda bir bariyerle karşılaşmadan giderler. Deneyler, organik cihazlarda kullanılan ITO ve Al nun yerine Au ve Ca nun kullanılmasının Voc, Isc ve EQE değerlerini ciddi bir şekilde arttırdığını göstermiştir. Ca, Al ile kıyaslandığında daha düşük iş fonksiyonuna sahip olduğundan oksidasyona daha müsaittir. Au şeffaf olması için çok ince olmak zorundadır ve pahalıdır, ayrıca aşındırma (etching) yoluyla çalışılması oldukça zordur. Bu sebeplerden dolayı ITO ve Al elektrotlar araştırma cihazları için daha elverişlidir [28].

5.9. Elektrot Malzemeleri

Organik cihazlarda elektrot malzemelerinin iş fonksiyonları, elektrotların ayrı ayrı yük taşıyıcıları için (valans bandında holler, iletkenlik bandında elektronlar)ohmik ya da blocking kontak oluşturup oluşturmadığı yarıiletkenin Fermi seviyesi ve LUMO/HOMO ile birlikte tanımlandığı için önemli bir yer tutar. Ayrıca, elektrot malzemelerinin iş fonksiyonlarındaki farklılık Voc yi büyük oranda artırır. Şekil 5.8 de, W_f değerleriyle elementlerin periyodik tablosu verilmiştir [27]. Şekil 5.8 deki değerler sadece poli kristalin malzemeleri içerir.

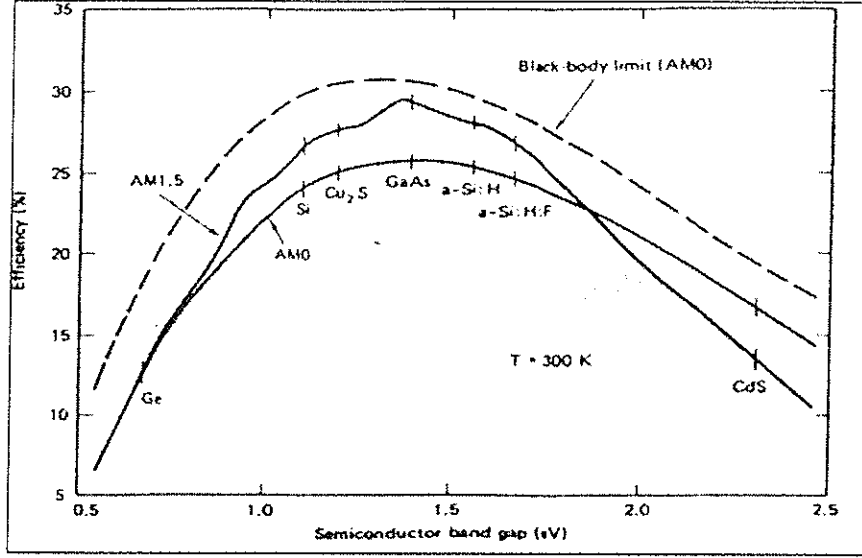
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IB	II	IIIA	IVA	VA	VIA		
Li	Be									B	C	N	O		
2.9	4.98									4.15	5.0	-	-		
Na	Mg									Al	Si	P	S		
2.75	3.66									4.28	4.85	-	-		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
2.30	2.87	3.5	4.33	4.3	4.5	4.1	4.5	5.0	5.15	4.65	4.33	4.2	5.0	3.75	5.9
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
2.16	2.59	3.1	4.05	4.3	4.6	-	4.71	4.98	5.12	4.26	4.22	4.12	4.42	4.55	4.95
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
2.14	2.7	3.5	3.9	4.25	4.55	4.96	4.83	5.27	5.65	5.1	4.49	3.84	4.25	4.22	-
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U										
-	-	-	3.1	-	3.63										
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
			2.9	-	3.2	-	2.7	2.5	3.1	3.0	-	-	-	-	-

Şekil 5.8. Elementlerin iş fonksiyonları. Sayılar, polikristalin haldeki elementlerin eV olarak iş fonksiyonlarını vermektedir [27]

5.10. Fotovoltaik Karakterizasyon

5.10.1. Güç dönüşüm verimliliği

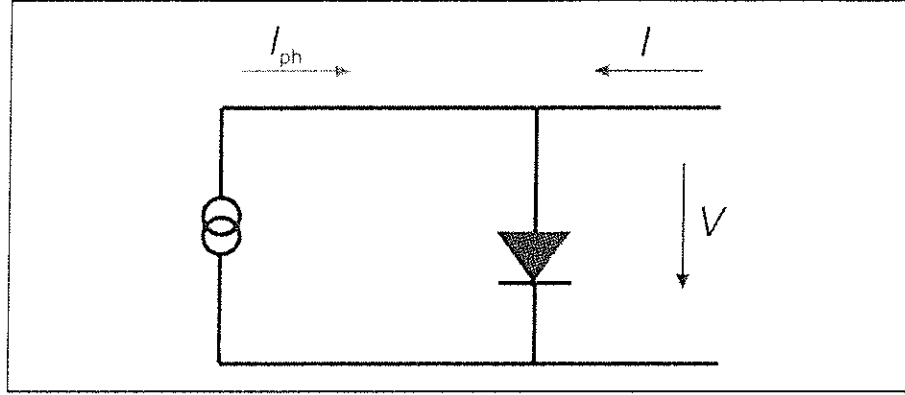
Pratikte, fotouyarılmış bir elektron, iletkenlik bandında (LUMO) en düşük seviyeye ulaşana kadar enerjisini fononlara vererek kendi potansiyel enerjisini azaltabilir. Fonon enerjisini ısıya dönüştürdüğünde bu durum termalizasyon (thermalisation) olarak bilinir. Termalizasyonun bir sonucu olarak, yarıiletken band aralığının uygulanabilir gerilimlerin bir ölçümü olduğu bilinir. Daha yüksek band aralığı daha yüksek gerilimi gerektirir. Diğer taraftan, düşük band aralıklı malzeme daha fazla foton emer ve böylece foto oluşmuş yük taşıyıcılarının sayısı yani fotoakım artar. Daha düşük band aralığı daha yüksek fotoakımdır. Böylece, verilen bir aydınlık spektrumu için optimal bir band aralığı olmalıdır. Shockley ve Queisser, sadece ışınimsal rekombinasyonu ve güneş radyasyonunu sıfır (toprak) kabul ederek, verilen bir band aralığıyla bir yarıiletken için maksimum güç dönüşüm verimliliğini hesaplayan ilk kişilerdir. Si gibi 1,12 eV luk band aralığına sahip bir yarıiletken için %30 luk bir değer elde ettiler. Band aralığı ile maksimum güç dönüşüm verimliliğinin nasıl değiştiği Şekil 5.8 da görülmektedir.



Şekil 5.9. Güç dönüşüm verimliliği, yarıiletken band aralığının bir fonksiyonudur. Siyah çizgi AM 0 ve AM 1,5 güneş ışınımı olarak kabul edilir ve kesikli çizgi AM 0 ışınımı altında siyah cisim pilleri için sadece termodinamiğe dayalı eğridir. Grafik, AM 0 ve AM 1,5 koşullarının her ikisinde de 1,3 ve 1,5 eV arasında bir band aralığına sahip yarıiletkenin en yüksek verimi verdiğini gösterir[27]

5.10.2. Güneş pillerinin eşdeğer devre diyagramı

Eş değer devre diyagramları genellikle, diyotlar, akım ve gerilim kaynakları, dirençler gibi ideal elektriksel devre elemanlarıyla, kompleks yarıiletken cihazların elektriksel davranışını tanımlamak için kullanılır. Daha önce bahsedildiği gibi, organik güneş pillerindeki akım-gerilim bağıllığını tanımlayan kendine ait bir teori hala olmadığından, inorganik pilleri tanımlayan denklemler kullanılmak zorundadır. Organik güneş pillerindeki fotoakımın inorganik pillerdekine kıyasla önemli derecede farklı yolla oluşmasına rağmen, inorganik denklemler organik pillerdeki akım-gerilim karakteristiğini ilginç bir şekilde iyi tanımlamaktadır[28].



Şekil 5.10. Bir diyot ve paralel bağlı akım kaynağından (I_{ph}) oluşan ideal bir güneş pili[28]

İdeal bir güneş pilinin I-V karakteristiği bir diyodun karanlık akımı;

$$I(V) = I_{sat} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right) \quad (5.5)$$

ve

$$I(V) = -I_{ph} \quad (5.6)$$

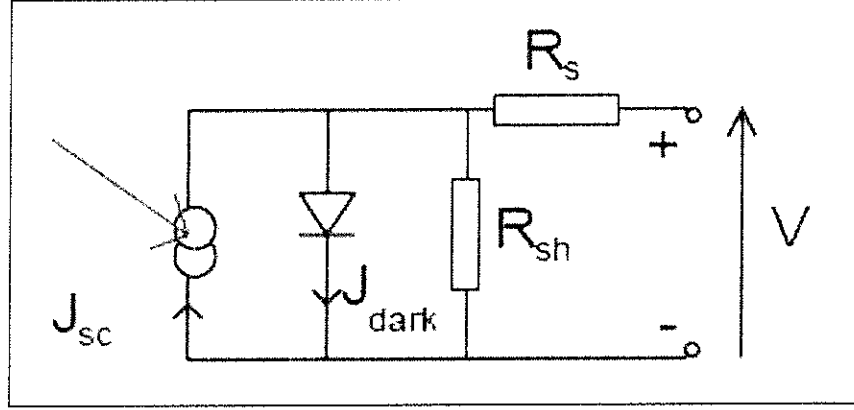
foto akımın toplamı olarak tanımlanabilir. Burada I_{sat} diyodun doyumluk akımı ve ξ diyodun idealite faktörüdür. İdealite faktörü, yarıiletken teorisinden 1 elde edilir. Ancak gerçek diyotlarda ideal diyot bağıntısından ($\xi=1$) sapma olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Silisyum temelli diyotlarda ξ nın, düşük akımlar için 2 ve yüksek akımlar için 1 arasında değiştiği bulunmuştur. Denklem (5.5) ve Denklem (5.6) birleştirilirse:

$$I(V) = I_{sat} \left(\exp \frac{eV}{k_B T} - 1 \right) - I_{ph} \quad (5.7)$$

elde edilir.

Denklem (5.7) standart güneş pili denklemidir. Şekil 5.9, ideal bir güneş pilinin eşdeğer devresini göstermektedir. Gerçek bir güneş pili ise, ideal bir diyottan ve ona paralel akım kaynağından oluşur.

Böyle gerçek bir pile ilave olarak, devreye pilin yük taşıyıcılarının mobilitesine bağlı olan yük taşıyıcı ortamın iletkenliğine karşılık gelen bir seri direnç (R_s) ve yük taşıyıcılarının tekrar birleşmesini temsil eden bir paralel direnç (şönt direnci) (R_p) bağlanır (Şekil 5.10).



Şekil 5.11. Bir seri direnç (R_s) ile birlikte ek şönt direnci (R_p) kapsayan gerçek bir güneş pilinin şematik devresi [28]

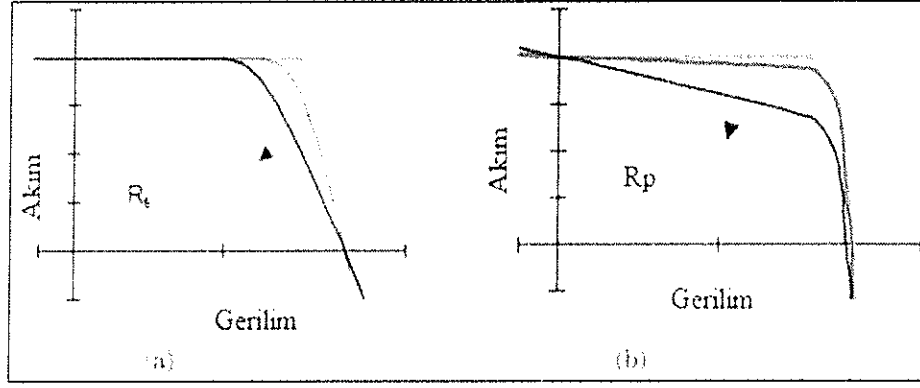
R_p (Şönt direnci), ayrılma bölgesi (örneğin DA arayüzeyi), yük taşıyıcılarının rekombinasyonundan oluştuğu düşünülür. Seri direnç (R_s), R_p 'dan birkaç kat daha küçükse, ayrılma bölgelerinden daha uzaktaki (örneğin elektrot yakınlarında) rekombinasyonlar da dahil olur. Tersi durumda ikinci bir R_{p2} düşünülmelidir. R_p , IV eğrisinde 0, V kısmında eğimin tersi alınarak elde edilebilir[28].

$$R_p \approx \left(\frac{1}{V}\right)^{-1} \quad (5.8)$$

Çünkü çok küçük voltajlarda diyot iletken değildir. Dış kaynak tarafından sürülen akım ($R_p + R_s$) ile hesaplanır. Seri direnç (R_s), sıralı taşınım ortamındaki yük taşıyıcılarının mobilitesini (donor malzemesindeki hollerin ve elektron akseptör malzemesindeki elektronların mobilitesini) dikkate alır. R_s , yüklerin daha uzun hareket etme mesafesiyle yani daha kalın taşıma tabakasıyla da artar. Seri direnç (R_s), IV eğrisinin lineer hale geldiği yerde V_{oc} den daha büyük pozitif gerilimlerdeki ters eğimden bulunur.

$$R_s \approx \left(\frac{1}{V}\right)^{-1} \quad (5.9)$$

Organik güneş pilleri, küçük R_p değerlerinden ziyade yüksek R_s değerlerinden çoğunlukla zarar görür. İnorganik güneş pilleriyle kıyaslandığında IV eğrisinin şekli bu direnç değerlerinden önemli ölçüde etkilenir. R_s ve R_p 'den dolayı IV eğrisinin değişimi Şekil 5.11'de gösterilmektedir.



Şekil 5.12. R_s nin artmasıyla ve R_{sh} in azalmasıyla IV eğrisinde meydana gelen değişikliğin şematik gösterimi [28]

R_s ve R_p 'nin etkisini de göz önüne alırsak, Denklem (5.7)'ten aşağıdaki denklem elde edilir;

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat} \left(\exp \frac{eV_p}{k_B T} - 1 \right) + \frac{V_p}{R_p} \quad (5.10)$$

$V_p = V - I R_s$ yazılırsa, son denklem şu şekilde olur;

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat} \left(\exp \frac{e(V - I R_s)}{k_B T} - 1 \right) + \frac{V - I R_s}{R_p} \quad (5.11)$$

IV Seri direnç üzerine $V(R_s) = I R_s$ gerilimi düşer, Şönt direnci üzerindeki akım;

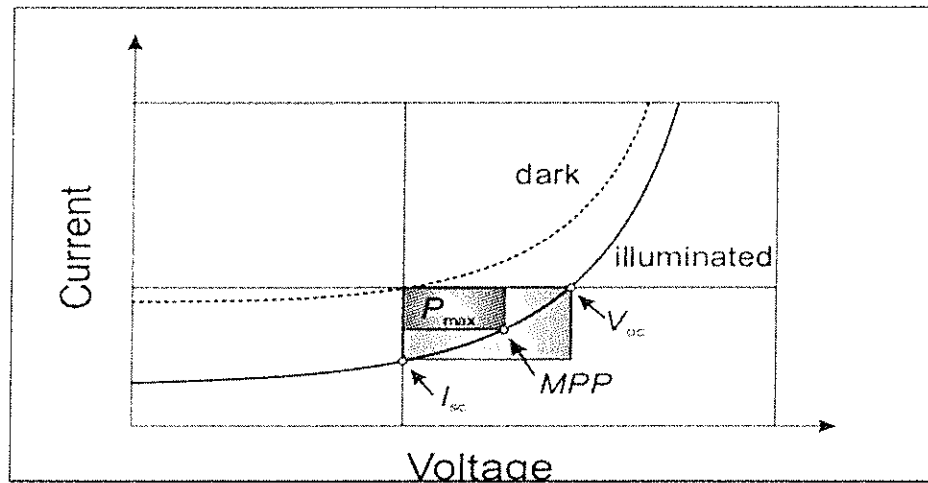
$$I_{sh} = \frac{V - I R_s}{R_p} \quad (5.12)$$

Akımına eşit olur. $V (I=0) = V_{oc}$ durumu, güneş pilinin açık devre gerilimini tanımlarken, $V (I=I_{sc}) = 0$ durumu kısa devre akımı olarak tanımlanır.

5.10.3. Fotovoltaik parametreler

Bir fotovoltaik hücrenin doğrudan ölçülebilen parametreleri; kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolgu faktörü (FF), güç dönüşüm verimliliği (η_p) ve gelen

fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE)'dir. Şekil 5.12, bir güneş pilinin ışık altında ve karanlıkta ideal I-V eğrilerini göstermektedir. Koyu eğri ideal bir diyot karakteristiğini gösterir. Işık altında I-V eğrisi fotonun oluşturduğu akımdan dolayı negatif akımlara doğru kayar. Bir güneş pilinden akım akmadığı zamanki gerilimi açık devre gerilimi olarak adlandırılır. Birkaç çalışmada organik bir güneş pilinin V_{OC} 'sinin DA arayüzeyindeki HOMO ve LUMO arasındaki ΔE enerji farkına güçlü bir şekilde bağlı olduğu gösterilmiştir (Şekil 5.13). Bununla birlikte, V_{OC} 'nin deneysel verileri bazı malzeme sistemleri için ΔE 'den hesaplanan sonuçla farklılık gösterebilir. Bu farklılık DA arayüzeyindeki donör ve akseptörün özel elektronik özelliklerinin bir sonucu olabilir. Böylece, açık devre gerilimini etkileyen moleküler malzeme özelliklerinin tam anlaşılması ve yüksek V_{OC} sağlayan yeni OPV malzemelerin keşfedilmesi önemlidir [28].



Şekil 5.13. İdeal bir fotovoltaik pilin ışıқта ve karanlık I-V eğrileri. I_{sc} kısa devre akımı, V_{oc} açık devre gerilimi, MPP maksimum güç noktası ve P_{max} güneş pilinin maksimum güç çıkışı [28]

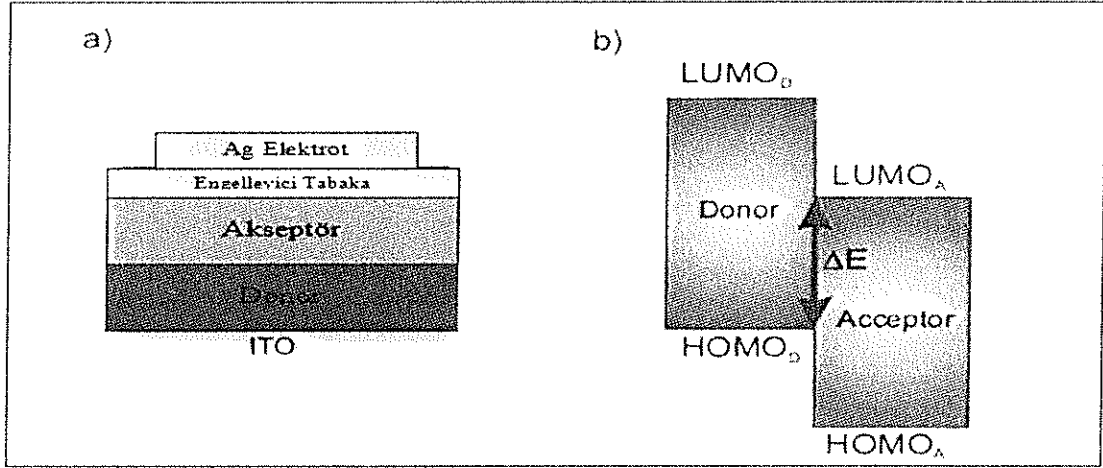
$V=0$ için güneş pilinden akan akımdır, ki bu tamamen foto uyarılmış yük taşıyıcılarına bağlı bir durumdur.

$$I_{sc} = I_l \text{ (Aydınlık)} \quad (5.13)$$

Bir fotovoltaiik pilin maksimum elektrik gücü $P_{\max}$, I-V eğrisinin maksimum güç noktası ile tanımlanabilir. Böylece, dolgu faktörü şu şekilde yazılabilir:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (5.14)$$

FF, Şekil 5.13'deki gri ve kırmızı alanların oranıyla verilebilir. FF, fotovoltaj bir pilin özelliğinin bir göstergesidir. FF önemli derecede pilin seri elektriksel direnciyle ve bundan dolayı pilin organik tabakasındaki yük taşıyıcılarının mobilitesiyle ilgilidir.



Şekil 5.14. (a) Organik güneş pili için tabaka görünümü. (b) DA arayüzeyindeki enerji seviye sırası: organik bir güneş pilinin V_{oc} si, donör malzemenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'sunun arasındaki enerji farkına bağlıdır[28]

Dolgu faktörü için genel değerler, inorganik piller için 0,75-0,85 arasında iken organik bir güneş pili için 0,55-0,7 arasındadır. IPCE, gelen foton sayısı N_{foton} ve foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının sayısının $N_{yük}$ (güneş pilinin dışından alınabilen) oranı olarak tanımlanır. Bu pil içinde yük taşıyıcılarınca soğrulan fotonların dönüşümünü gösteren iç kuantum verimliliğinden daha küçüktür.

Bunun sonucu olarak, IPCE yansıma, saçılma ve yeniden birleşme kayıplarını hesaba katmaktadır. Hemen hemen %100'e kadar değerlere ulaşabilen iç kuantum verimliliğinin aksine, dış kuantum verimi doğrudan I_{sc} (kısa devre akımı) ve gelen ışığın şiddeti (J_0) ile tanımlanabilir;

$$IPCE = \frac{N_{yük}}{N_{foton}} = \frac{I_{sc}}{J_0} \times \frac{h\nu}{\lambda q} \quad (5.15)$$

Burada q bir elektronun yükü, c ışık hızı, λ gelen ışığın dalga boyu ve h Planck sabitidir.

Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliğinin tanımında maksimum çıkış gücü ($P_{\max}$), gelen ışığın gücüyle (P_L) ilişkilidir. Dolayısıyla verim şu şekilde ifade edilir;

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_L} = \frac{I_{sc}}{J_0} V_{oc} FF \quad (5.16)$$

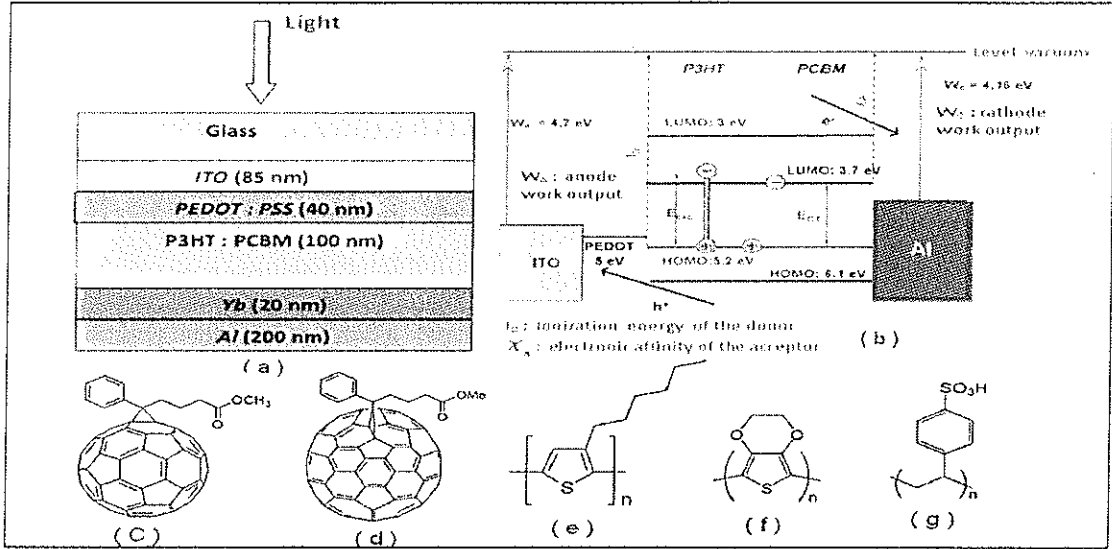
Verimli bir cihaz için, büyük FF , büyük I_{sc} ve büyük V_{oc} gereklidir. Verimli fotovoltaiik bir pil için bu parametrelerden sadece birini optimize etmek yeterli değildir.

6. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KARARLILIK VE ÖMRÜ ETKİLEYEN DEGRADASYON MEKANİZMALARI

Organik güneş pillerinin enerji verimliliği son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. Organik güneş pilleri üretim ve kullanım sırasında pek çok bozulma süreçlerine maruz kalmaktadır. Eğer kapsülleme yapılmazsa oksijen, nem, sıcaklık, basınç ve uzun zaman ultraviyole (UV) aydınlanması yüzünden cihazların ömrü kısalmıştır [29]. Organik güneş pillerindeki sınırlı ömür, aynı anda oluşan pek çok bozulma sürecinden kaynaklanır. Bilinen bozunma mekanizmaları şunlardır; cihazın içine oksijen ve su moleküllerinin difüzyonu, arayüzlerin bozulması, aktif materyalin bozulması, tabakalar arası difüzyon ve elektrot difüzyonu, organik materyallerle elektrotun reaksiyonu, morfolojik değişimler ve tabakaların ayrışması, parçacıkların, kabarcıkların ve çatlakların oluşumu gibi pek çok makroskobik değişimler. Bu mekanizmaların bazıları üretim sırasında bazıları ise cihazın güneş pili olarak çalışma sırasında oluşur. Mekanizmaların bazıları aynı anda da oluşabilir. Bazı bozunma mekanizmaları hızlı bazıları yavaş gelişir. Güneş hücresinin performansının tümünden bozulmasına neden olan bozulma mekanizmalarını tam olarak ayırmak ve onların katkısını net olarak nicel betimlemesini yapmak oldukça zordur. Daha önceki çalışmalar göstermiştir ki; normal geometrideki cihazlarda arka elektrot olarak kullanılan alüminyumdan, hem oksijen hem de su difüze olmaktadır [29]. Nemli ortam ile kuru atmosfer ortamı koşullarında cihazların karanlık ve güneş ışığı simulatörü ile sağlanmış aydınlık altında çalıştırılmalı ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmalıdır. PEDOT-PSS ve aktif tabaka arasındaki ara yüzeyde reaksiyonların oluştuğu da bilinmektedir. Özellikle bu reaksiyon endüstriyel kaplama ve R2R kaplama (roll to roll) tekniklerinde ters (inverted) cihazların üretiminde bozulmalara neden olabilmektedir. Oksijen ortamında PEDOT:PSS ve aktif tabaka ara yüzeyindeki bozulmadan PEDOT'ça zengin fazın sorumlu olduğu görülmüştür [29]. Tüm organik katmanlarda moleküler oksijen ve su ile değişik derecede oksidasyon oluşarak bozunmalar ortaya çıkmaktadır. ITO ara yüzeyinde ITO nun oksijeni ile içeri giren su ve moleküler oksijenin oksijeni yer değiştirir. Bu aşamaların tümü, ışık ve ısıdan etkilenir[10,11]. Işık polimerin bozulması için ana tetikleyici unsurdur.

Fotokimyasal bozulma elektronik, fotoiletkenlik, mekanik özellikleri etkiler ve materyalin fotoduyarlılığının azalmasına neden olur. Pi-konjuge polimerlerin fotokimyasal bozulması ve bu bozulmanın organik güneş pillerinin performansına etkisi pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Özel olarak pek çok deneysel çalışma P3HT'nin fotokimyasal bozunmasındaki mekanizmayı anlamak için yapılmıştır. Güneş pilinde en çok çalışılan polimer morfolojik yapıdaki donör (rrP3HT) (düzenli yapı) ve akseptör malzeme (PCBM) dır. Önceleri tiofen üzerindeki tekli oksijen halkasının bozunmasından kaynaklı kimyasal reaksiyon olarak bilinirdi, ancak bunun yerine benzilik konumdaki hidroperoksit yan zinciri oksidasyonu olarak bulunmuştur. Schafferhans ve arkadaşları P3HT:PCBM karışımının oksijen doping etkisini araştırmışlar ve oksijen üreten tuzak durum sayısı arttığı için ışıktan etkilenen solar hücre parametreleri, oksijene maruz kaldığı için Jsc kaybına neden olmaktadır.

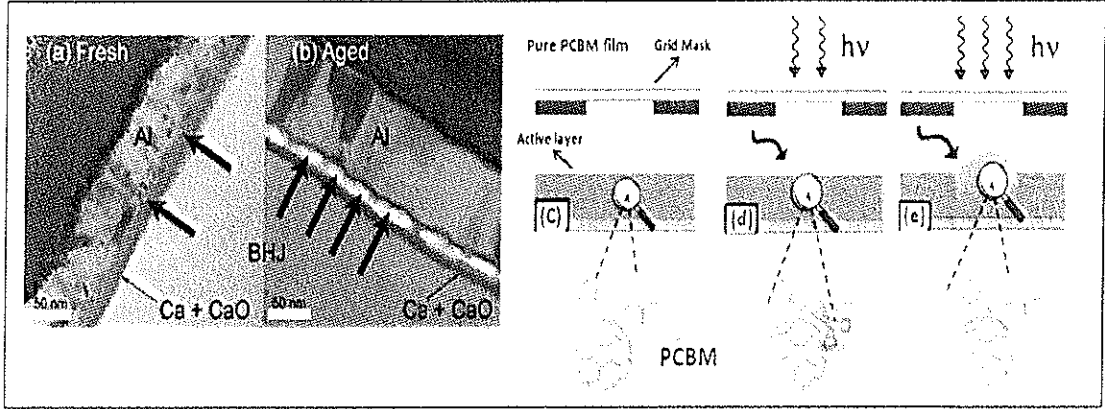
Kısa devre akımındaki azalma iki önemli nedene dayanmaktadır; PEDOT : PSS'nin oksijen difüzyonu nedeniyle iletkenliğindeki azalma, diğeri ise aktif tabakadaki degradasyon mekanizmalarıdır. PEDOT : PSS Solar hücrelerin çok katmanlı yapıları için sadece fotoaktif katmandaki bozulma değil, bunu meydana getiren tabakalardan her birindeki bozunmalar da dahildir [29]. Hava ve ışıkla temas, farklı oksitlenmiş polimer türleri ve kırılan polimer zinciri, cihazların işleyişinde bozulmalara neden olur. UV ışıması altında, alkil tarafındaki zincirin alfa-karbonunda başlayan radikal reaksiyon ile ilerleyen bozulma, yan zincir ve konjuge sistemlerin eş zamanlı bozulmasına neden olur. Bununla birlikte görünür ışık seviyesinde, fotoduyarlı reaksiyonlar için etkilenmemiş yan zincirin ayrılmasıyla, pi-konjuge polimer sisteminin tekli oksijen yapısını tahrip eder. Bozulmanın neden sonuç bağlantıları şu şekildedir; hol taşıma katmanındaki bozulma, metal elektrodun bozulması, aktif katmanın fotooksidasyonu, su ve oksijen molekülleri tarafından bozunum, atmosferin etkisi, parametreleri etkileyen diğeri olası nedenler. Şekil 6.1 de ideal organik güneş piline ait yapısı, bu yapıda kullanılan organik materyallerin moleküler yapısı ve bant diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 6.1. (a) Hücresinin ideal yapısı, (b) ITO/PEDOT/rrP3HT:PCBM/Yb/Al hücresinin band diagramı, (c) [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM), (d) methano-fullerene-[6,6]-phenyl-C71 methyl butyrate (PC70BM), (e) regioregular poly(3-hexylthiophene), (f) poli (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), (g) poly (styrenesulfonate) (PSS)[29]

6.1. Metal-Elektrot'un Bozulması

Çok ince tabakalardaki kaplama için iş fonksiyonları özellikleri ve yüksek iletkenliklerinden dolayı, OPVlerde kullanılan metaller Al, Ca ve Ag dir. Metal elektrotların iki ana bozulma mekanizması önemlidir; metal/polimer ara yüzeyindeki oksidasyon ve/veya metal tabakanın üstündeki yüzeyin oksidasyonu ve ikincil olarak metalin aktif tabaka ile kimyasal etkileşimi. Birinci mekanizmada elektrot/polimer ara yüzeyindeki bozulmada metal ile polimer ara yüzeyinde bir oksidasyon tabakasının oluşumu ile sonuçlanır. Bu oksidasyon tabakası elektrodun yük seçiciliğini engeller ve böylece cihazın performansını azaltır. Özellikle Ca, Al elektrotlar için metal organik ara yüzeylerindeki önemli değişimler meydana getiren bozulmalar önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. Ca/Al kontaktları için öncelikli bozulma mekanizması olarak boşluk yapılarının oluşumu ile ilgili TEM çalışmaları yapılmıştır. Bu yapıların elektrot yaşlanması olarak gelişen ve oksidasyon oluşumu ile büyüyen bu yapılar Şekil 6.2 (a) ve (b) de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. (a)Yeni hazırlanan, (b)Yaşlanmış ITO/BHJ/Ca/Al cihazı. BHJ ile aktif organik bölge temsil edilmiştir. Elektrodun alüminyum katmanı Al olarak gösterilmiştir. Kalsiyum oksidin belli bir kısmının içeren kalsiyum tabakası Ca+CaO olarak gösterilmiştir. Siyah oklar Ca/Al arayüzeyinde boşluk oluşumunu gösterir ki bu boşluklar cihaz yaşlanırken genişlemektedir. (c) Bozulmamış fulleren yapısının aktif tabaka yakın gösterimi, (d) bozulmanın başlangıcında, PCBM in yan zincirindeki ilk kayıp. Bu kayıp topografide değişim meydana getirmez. (e) Sonraki aşamada; C60 içine oksijenin katılmasıyla bir epoksit yapısı oluşur ve böylece tabaka kalınlığı artar[29]

Gümüş kontaklar için benzer şekilde oksidasyon oluşumu ve ara tabakada gümüş oksidin biçimlenmesi Al tabanlı elektrotlara kıyasla çok daha fazla gelişen süreçlerdir. Metal elektrotların ikincil bozulma mekanizması elektrotların aktif tabaka ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşur. Bu bozulma mekanizması üstteki metal elektrodun onunla temas halindeki P3HT de bulunan tiofenlerle kimyasal etkileşmeyi içerir. Örneğin bakır kaplama sırasında P3HT üzerindeki sülfür atomlarıyla reaksiyona girdiği saptanmıştır. Ayrıca aktif tabaka içine alüminyum atomlarının da girdiği ve dereceli olarak alüminyum karbon bağlarının oluştuğu da gözlenmiştir. Ayrıca Al'un C60 ile etkileştiği ve bunun sonucu olarak oluşan Al-C60 bağları yük taşınımının azalmasına sebep olduğu ve böylece performansın azaldığını göstermiştir.

6.2. Hol Geçiş Katmanındaki Bozulma

Pek çok opv cihazlarında poly(ethylenedioxythiophene) ; poly (styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS) geçirgen elektrot ve aktif tabaka arasında hollerin transferi (taşınım) için ve ters yapılarda aktif tabaka ve metal elektrot arasında kullanılır. Hol geçiş katmanı, OPV cihazlarında etkili bir fonksiyona sahiptir. PEDOT:PSS'nin bozulması cihazların yaşam ömrünü kısaltabilir ve diğer tabakaların da bozulmalarına neden

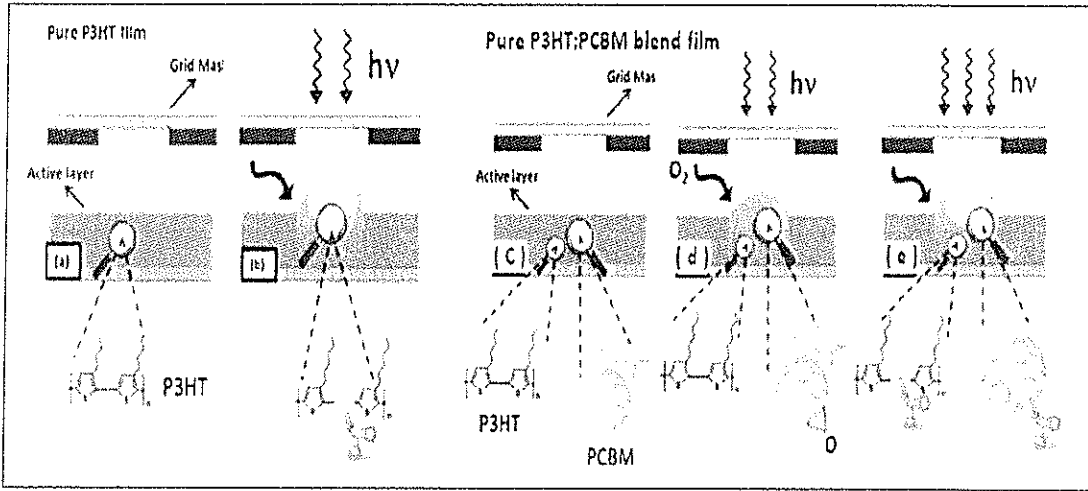
olabilir. PEDOT:PSS özellikle termal bozulmalara karşı hassastır. PEDOT:PSS filmleri 10-20 dakikalık ısıyla iyileşme gösterir fakat uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kaldıklarında termal bozulmaya neden olabilir. Bu materyalin termal kararlılık çalışmalarında 55 dakika süreyle 120 derecedeki sıcaklığa maruz bırakmak onun elektriksel iletkenliğini önemli düzeyde azaltır. PEDOT:PSS filmlerinin daha düşük sıcaklıklarda tavlama kristalizasyonu geliştirerek ve taşıyıcıların termal aktivasyonunu artırarak, elektriksel iletkenliklerini iyileştirmektedir. PEDOT:PSS tabakası neme ve oksijene çok duyarlıdır. Atmosfer havasının malzemenin elektriksel özellikleri üzerindeki zararlı etkileri çalışıldı. PEDOT:PSS tabakasının suyu emdiğinde ve yüksek nemi yapısına kattığında iletkenliği azalır sonuç olarak pilin yaşam ömrü kısalır. PEDOT:PSS tabakası OPV cihazının diğer tabakalarının bozunmalarını dahi artırabilir. PEDOT:PSS tarafından absorbe edilmiş su metal elektrodun bozulmasının hızlandıracak şekilde alet içinde katmanları geçerek difüze olabilir ve böylece cihazın ömrünü azaltır. Aynı zamanda aktif tabakadaki bazı bozulmaların PEDOT:PSS tabakasındaki bozulmadan kaynaklandığı ispatlanmıştır [29].

6.3. Elektron Taşıma Tabakasındaki Bozulma

Organik solar hücrelerde elektron taşıyıcı tabaka (ETL) için pek çok n-tipi malzeme keşfedilmiştir. Birincisi enerji dizilimi (enerjetik durum) için kullanılan LiF dır. LiF aynı zamanda aktif tabaka ile katot ara yüzeyinin kararlı olması için de kullanılır. Bu amaçla on zamanlarda ise bulk yapıli solar hücreler için C60 ve LiF (Lityumflorit) karışımı bulunmuştur. Bu tabakalar, akım yoğunluğunu iyileştirmesine ek olarak, aletin yaşam ömrünü artırır. Düşük iş fonksiyonlu metal elektrotlu güneş pilinin yaşam ömrünü artırması için pek çok sayıda ara katman (buffer layer) verilmiştir. ZnO (Çinko oksit) yüksek elektron hareketliliğine sahip ve elektron taşıyıcı tabaka (ETL) için çok daha uygundur. İnverted tip cihazlarda sıklıkla kullanılır. ETL katmanı olarak ZnO 'nun katkılanmış farklı modifikasyonlarının da [İZO(İndiyum katkılanmış), AZO(Alüminyum katkılanmış)] kullanıldığı bilinmektedir. Sonuç olarak; organik bulk yapıli solar hücrelerde en umut verici malzeme sınıfı; hol transferi ve elektron zenginliği açısından geçiş metali oksitleridir.

6.4. Aktif Tabakanın Foto - Oksidasyonu

Polimer esaslı güneş pilleri için, P3HT:PCBM malzeme sistemini anlamak gerekir. P3HT elektron verici, PCBM elektron alıcıdır. Bozulmadan sorumlu ana faktörlerden biri de aktif tabakada oksijen ve ışığın birleşmesidir. Hintz ve arkadaşları XPS çalışmalarından tiofen bazlı polimerlerin ışık ve oksijenle etkileşerek daha fazla p-tipi dope edildiği rapor edilmiştir. Bu fotooksidasyon sonucu olarak polimerlerde parçalanmalar gerçekleşir. Karışımında iki aşama ortaya çıkardık. PCBM'in foto-oksidadasyonu ve P3HT 'nin dağılması(ufalanması). Film kalınlığındaki azalma polimerin ufalanmasına yol açarken, fulleren'in foto-oksidadasyon ile şişmesine izin verir. Uyarımdan sonra polimerin fullerene hızlı elektron geçişi polimer zinciri üzerindeki polaronların eşliğinde, oksijene karşı polimerin aktivitesini azaltır. Lloyd ve arkadaşları donör ve akseptör arasında daha fazla yük transferi olması için; daha az bozulma ve daha az foto-ağarma olması gerektiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 6.3. Bozulmamış P3HT içinde oluşan süreçlerin şematik gösterimi; (a) Bozulmamış P3HT zincirinin yakınlaştırılmış halini gösterir, (b) fotooksidasyon ile zincirler parçalanır ve buharlaşarak tabaka kalınlığında azalma meydana gelir. P3HT:PCBM filmde oluşan süreçlerin şematik gösterimi; (c) aktif tabakanın büyütülerek P3HT ve PCBM moleküllerini gösterir (d) fotooksidasyonda, PCBM 'in içine oksijenin katılması tabakanın şişmesine neden olur (e) Numune daha uzun süre aydınlatılması üzerine, P3HT ve PCBM hem parçalanır hem de buharlaşır ve tabakanın çökmesi ile sonuçlanır[29]

6.5. PCBM 'ın Bozulması ve Etkisi

PCBM'nin foto-oksidadasyonu, fullerene oksijen eklenmesiyle oluşur. Xia ve arkadaşları tarafından önceden C60 'ın fotooksidasyonu üzerinde çalışmalar

yapılmıştır, oksijen ve C₆₀ molekülü arasındaki etkileşimin raporu yapılmıştır ve ışık tarafından indüklenen hali şu şekildedir; $C_{60} \rightarrow C_{60}O_n + O_2$, ($n = 1-5$). C₆₀ in fotooksidasyonunun gözlenmesinde ilk çaba tekli monoksit'e sahip epoksi yapısının (C₆₀ oksit) oluşumu ile ilgilidir. Fullerenlerin ve türevleri üzerinde pek çok oksidasyon çalışması yapılmıştır. İnfrared spektrometresi C₆₀'ın termooksidasyonu için kullanılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla yeni absorpsiyon (soğurum) çizgilerinin oluşmasına neden olan farklı kimyasal yapıları modifikasyonlar ortaya çıkmaktadır. Bu etkiler konjuge polimerlerin özellikleri üzerine büyük etkisi olduğu unutmamak gerekir. PPV (poly phenylene vinylene) de fotolüminansın (radyasyon emilimi sonrası ışık üretme) şiddetindeki azalma ve karbon ürünlerinin konsantrasyonundaki artış arasında bir ilişki olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu kusurlar fotolüminans tuzakları çünkü bu kusurlara en yakın eksitonlar ışıma yapmaksızın birleşirler. Bu kusurlar fotolüminansın azalmasından sorumludur çünkü bozulmamış örnekler göre bozulmuş örnekler için fotoakım yoğunluğunda bir artış gözlemlenmiştir [29]. Ek olarak; fotooksidasyon gibi farklı koşullar altında bozulma hızını azaltmakla organik fotovoltaiik aktif katmanlarda kullanılan PCBM pek çok p-konjuge polimerleri kararlı kıldığı gözlemlenmiştir örneğin foto-oksidasyon ve termoliz. PCBM in kararlı etkisi için genellikle iki mekanizmaya başvurulur: eksiton söndürme ve radikal temizliği. Elektron transferi ile PCBM'de polimer eksiton söndürme, uyarılmış tekli durumun ömrünü azaltır ve böylece tekli çoğalma (üçlü durumlar) yoluyla doldurulan tüm reaksiyonu tetikleyen durumların popülasyonunu azaltır [29].

6.6. P3HT 'nın Bozulması ve Etkisi

Konjuge polimerin fotokimyasal bozulması ve onların tüm hücre performanslarındaki ilişkisi;

1. Pİ-konjuge parçalanmasıyla sonuçlanan foto-ağarması

2. Zincir ayrılması veya pi-konjuge parçalanmanın neden olduğu foto-oksidasyon, dahası pek çok karbon gruplarından kurulu olan çok etkili eksiton söndürücülerin varlığı. Bu söndürmeden dolayı pek çok eksiton donör-akseptör arayüzüne ulaşmadan kaybolur.

3.Foto-katkılama işlemi: zayıf bağlı donör- akseptör yük transferinin ters biçimlenmesine karşılık gelir.

4.Metalik kirliliğin fotoliziyle başlatılmış serbest radikal saldırısı. Ki bu saldırı genellikle çapraz bağlanım ve zincir ayrılmasıyla birlikte görülür.

Tüm bu sonuçlar; cihazın işlevsel yaşam ömrünü azaltmaktadır[29]. Son çalışmalar ortaya çıkarmıştır ki; ışık ve oksijene maruz bırakılan film kalınlığındaki P3HT'nin foto-bozulmada olduğu gibi azalmaya başladığı ve UV-soğurmanın azalmasına neden olan P3HT 'nin termo - oksidasyonudur.

6.7. Oksijen ve Su Molekülü Tarafından Olan Bozulma

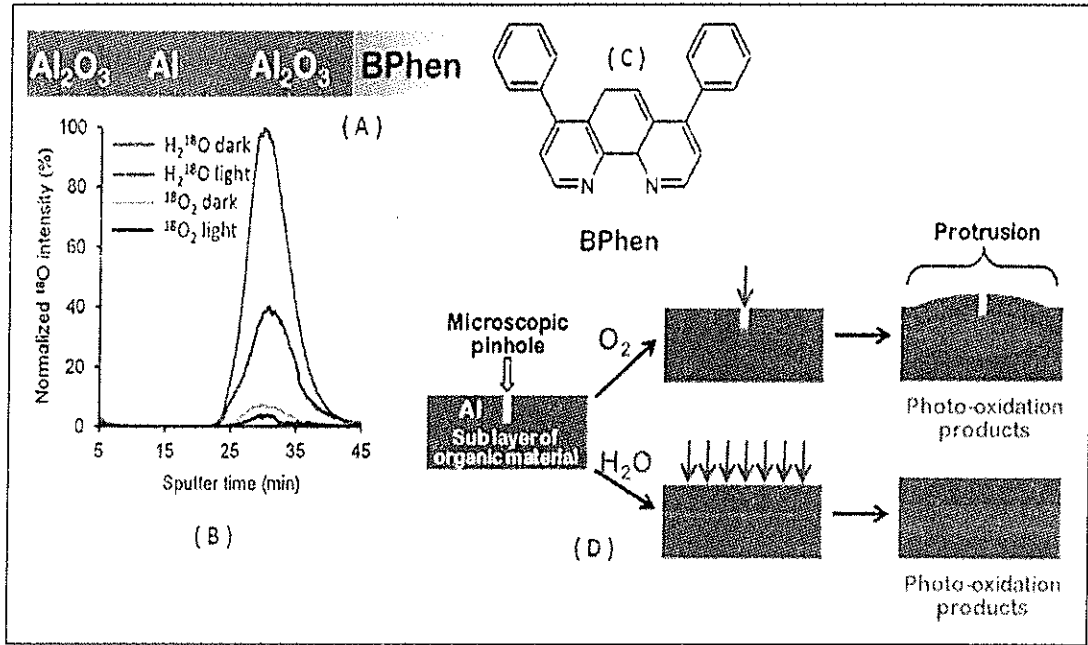
Organik materyaller su ve oksijene duyarlıdır öyle ki; bu moleküllerin cihazın içine girmesiyle aktif tabakanın bozulmasına neden olur. Aktif tabaka atmosfer faktörlerine karşı iyi korunmalıdır. Aktif tabakalar genellikle atmosferik faktörlere karşı cihazı iyi korur. Sadece kapsülleme değil cihazın içindeki tabakalar da bariyer görevi görür. Bununla birlikte su ve oksijen molekülleri yavaşça aletin değişik katmanları boyunca difüze olabilir ve aktif tabakaya ulaşarak polimer materyalin bozulmasına neden olur. OPV cihazlarının performansı üzerine suyun etkisi çalışıldı ve gözlenmiştir ki; bulk polimerin içindeki nemin varlığı şiddetli rekombinasyon başlatır. Bu rekombinasyonlar BHJ ortamındaki yük üretimi yeteneğini azaltır. Oksijen ve su molekülleri metal elektrotu geçerek cihazın içine difüze edebilir ve aletin tüm katmanlarına nüfuz eder. Oksijen ve su molekülleri metal elektrot içindeki ince mikroskopik boşlukları geçerek cihazın içine girebilir. Aynı zamanda görülmüştür ki, oksijen molekülleri aydınlanma anında karanlığa göre P3HT:PCBM hücresine özellikle daha çok zarar verir [29].

6.8. Atmosfer'in Etkisi; Organik/Metal Elektrot Arayüzeyi

Cihazın yaşam ömrünü kısaltan, fotovoltaiik verimliliğini azaltan bozulmalara sebep olan her katkı, organik güneş hücrelerinin işlemlerini içeren pek çok bozulma mekanizması vardır. Foto oksidasyonu tetikleyen su ve oksijen molekülleri değişik faktörlerle etki eder; 1.kapsülleme olup olmadığı, tipi ve kalitesi. 2.tek tabaka kalınlığına bağlı olarak arasında moleküler oksijen ve suya doğru tek tabakanın

bariyer etkisi. 3.son olarak tabakaların istiflenme konfigürasyonu önemlidir, çünkü bu konfigürasyon verilen bir noktada bariyer etkisinin toplamını belirler. Organik/metal elektrot ara yüzeyi moleküler oksijen ve suya karşı hassas olabilir. Üç foto-oksidatif bozulma mekanizması vardır: 1.Daha önceden de bahsedildiği gibi düşük iş fonksiyonlu elektrotlar örneğin alüminyum ve kalsiyum fotovoltaiik performansın bozulmasına neden olan geçiş bariyerinde rol oynayan ara yüzeyinde metal okside dönüşebilir. 2.Elektron/hole geçiş özelliklerini ayrıştırarak organik malzemenin foto-oksidasyonu ve sonucunda fotovoltaiik performans. 3.Metal organik malzemeyle eklenti yaparak verimli bir şekilde su ve oksijen molekülüyle etkili bir şekilde tepkimeye girer.

Şekil 6.4 a, b ve c, d de ITO/MeO-TPD:C₆₀F₃₆/ZnPc:C₆₀/C₆₀/BPhen/Al yapısında su ve oksijen molekülüyle oluşan fotooksidasyonun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.4. (a) ITO/MeO-TPD:C₆₀F₃₆/ZnPc:C₆₀/C₆₀/BPhen/Al yapısında bir organik güneş pili için Bphen/Al ara yüzeylerinin şematik gösterimi, (b) Değişik deneysel koşullar için TOF-SIMS (Time of flight secondary ion mass spectromerty) spektroskopisinden elde edilen oksijenin girme profilleri, (c) BPhen'nin kimyasal yapısı, (d) su ve oksijen molekülleri için iki farklı giriş kanalı gösteren şema. Esas olarak oksijen molekülleri ince deliklerden (pinhole) difüze olurken, su molekülleri alüminyum tanecikleri arasından difüze olurlar [29]

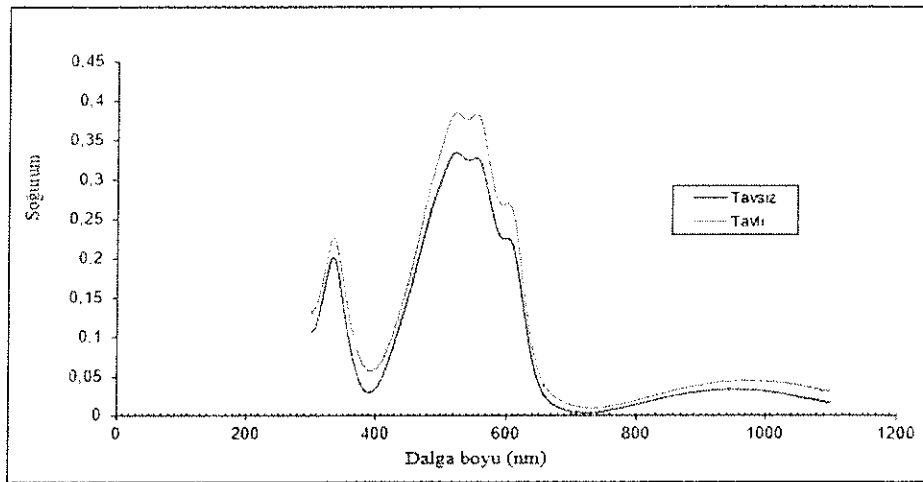
7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Tavlanmanın Aktif Tabaka Üzerine Etkisinin Araştırılması

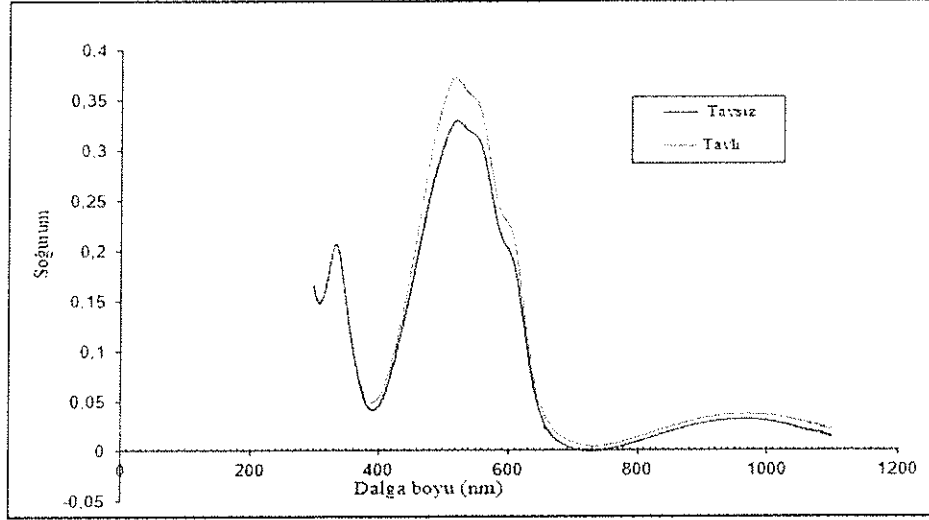
7.1.1. Örneklerin hazırlanması

12 mg P3HT ve 8 mg PCBM hassas terazide tartularak koyu renkli viral şişeye kondu. 1000 µl klorobenzen çözütüsü şişeye eklendi ve manyetik balık konularak yaklaşık 20 saat manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık olmaksızın karışmaya bırakıldı. Temizlenmiş olan ITO kaplı camlara PEDOT:PSS wattman 40 µm filtre ile 1500 rpm/s 10 sn ve 2000 rpm/s 60 sn spin kaplama yöntemi ile kaplandı. Klorobenzenli P3HT:PCBM (12:8) çözeltisinden 60 µl mikropipetle çekilerek Pedot:Pss kaplı Ito üzerine damlatılarak 1000 rpm/s 60 sn spin kaplama yöntemi ile kaplandı. UV – Görünür bölge spektrofotometresi, görünür bölge (400-700 nm) ve morötesi (UV) (190-400 nm) dalgaboyu aralığında, elektromanyetik ışımayı maddenin soğurması ile ölçülmektedir. Hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapılı camlar farklı sıcaklıklarda (80°C , 100°C , 120°C, 140°C , 160°C) 3 dakika süreyle tavlanaarak UV ölçümleri alındı.

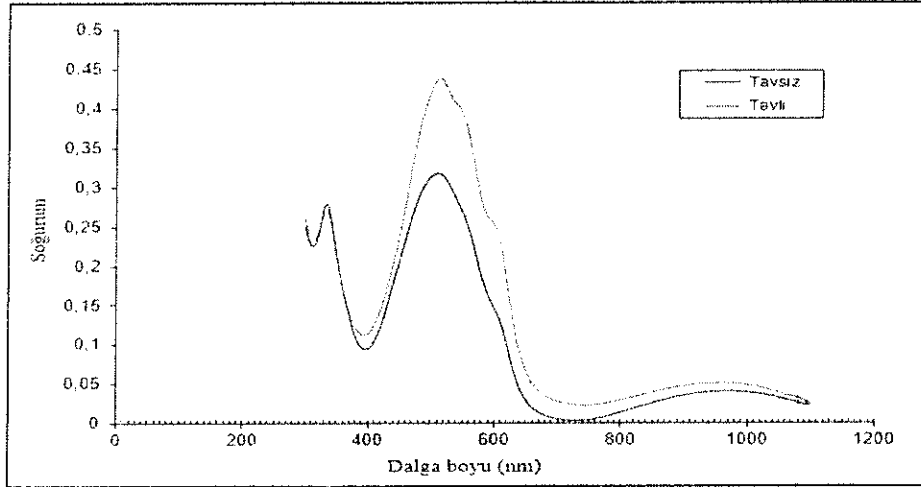
7.1.2. UV Ölçümleri (T= 25°C Nem = %40)



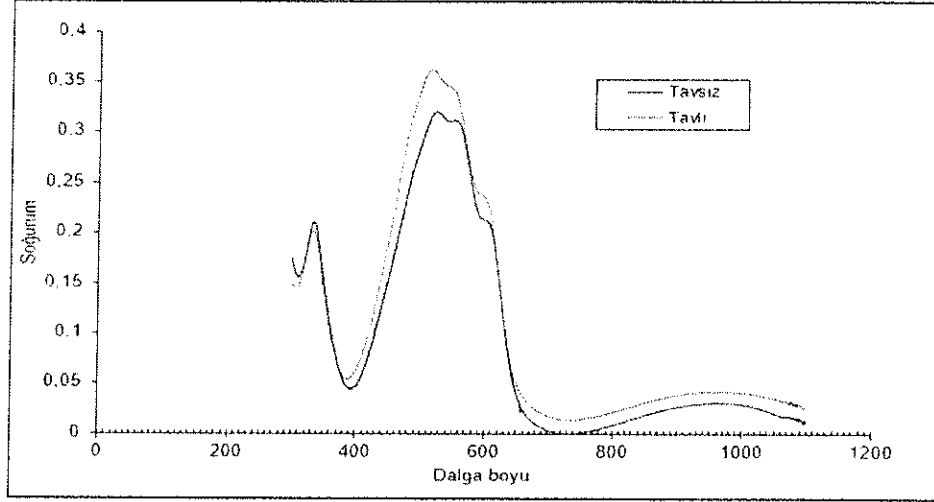
Şekil 7.1. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 80°C 'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri



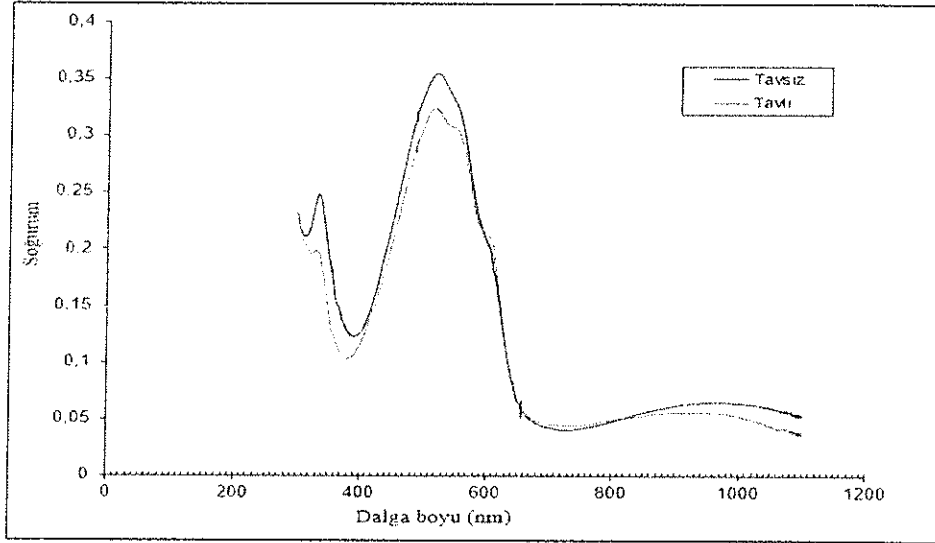
Şekil 7.2. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 100°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri



Şekil 7.3. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 120°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri



Şekil 7.4. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 140°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri

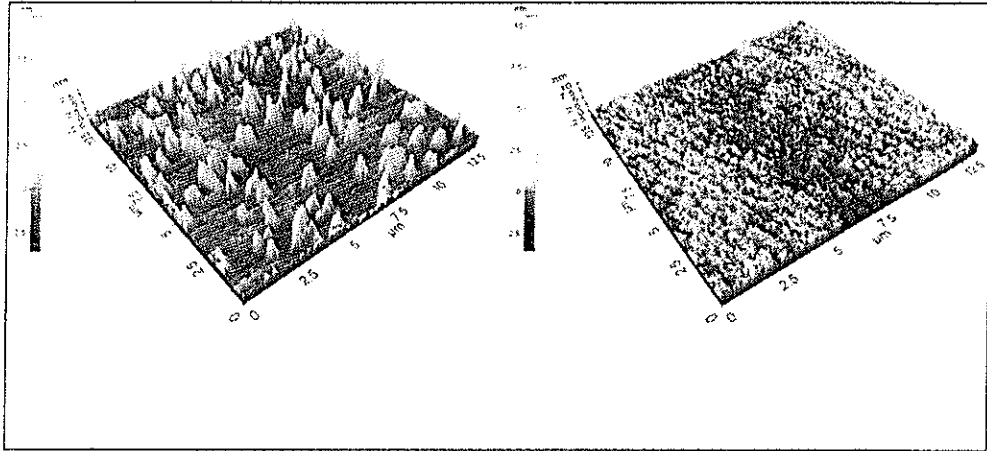


Şekil 7.5. Konsantrasyona bağlı P3HT:PCBM aktif malzemesine ait 160°C'de tavlı ve tavsız soğurma eğrileri

80°C, 100°C, 120°C, 140°C, ve 160°C de tavllanmış bulk yapılı P3HT:PCBM aktif tabakasının UV spektrumları Şekil 7.1- Şekil 7.4 de gösterilmiştir. Şekiller her bir film için kendine ait olan tavlınmamış halde alınmış UV spektrumları ile tavlınmış filmlerinin UV soğurma spektrumlarını karşılaştırmaktadır. Spektrumlardan da görüldüğü gibi tavlama etkisi ile soğurma miktarı tavlama işlemi ile artmış olduğu gibi soğurmanın başladığı frekansta kaymalar görülmektedir. 120°C de en yüksek soğurumun ve en yüksek kaymanın olduğu görülmektedir. Tavlama ile soğurum 80°C de %14, 100°C de %14, 120°C de %38 140°C de %13,5 ve 160°C de %9,5 düzeylerinde artmıştır. 120°C de en yüksek soğurma artışı gerçekleşmesinin yanı sıra

soğurma one setinin dalga boyu 650 nm den 675 nm ye kaymıştır. Tavlama işleminin bu iki etkisi önceden bazı çalışanlar tarafından farklı sıcaklıklar için gösterilmiş ancak bir optimizasyon çalışması yapılmamıştı. Aktif tabaka (P3HT-PCBM) nın tavllanması ile başlangıçta amorf yapıda olan ve P3HT-PCBM matrisi içinde dağılmış halde bulunan amorf yapıdaki P3HT molekül zincirleri tavlama işlemi ile yeniden düzenlenerek kristalin formuna dönüşmektedir. Tavlama sıcaklığında PCBM clusterlarının P3HT nin kristalinliğini engelleme etkisi de azalmakta ve böylece bulk yapı içinde P3HT kristaliteleri artmaktadır [30, 31]. Aktif tabakası tavllanmış bir güneş pilinde soğurum one setinin daha düşük enerjilere kaymış olması nedeni ile daha düşük enerjili fotonların da soğrularak eksiton yaratılması sağlanmış olmaktadır. Ayrıca soğurum pikinin artması ile de daha fazla sayıda foton soğrulmasına neden olmaktadır.

7.1.3. Tavllanmış aktif tabakanın yüzey morfolojisi



Şekil 7.6. Tavlammamış ve 120°C de tavllanmış aktif tabakanın yüzey morfolojisi

Şekil 7.6 dan da görüldüğü gibi soğurumun en yüksek olduğu tavlama sıcaklığında (120°C) yüzey morfolojisi daha düzgün ve pürüzsüz olacak şekilde değişmiştir. Tavlama öncesi yüzey pürüzlülüğünün karesinin ortalamasının karekökü (Root Mean Square) $R_q = 1,638$ nm iken tavlama sonrası $R_q = 0,872$ nm olmaktadır. Film yüzeyinin düzgünlüğü özellikle elektrot ile aktif tabaka arasındaki yüzey temasını artıran ve seri direnci azaltan en önemli faktördür. Bu nedenle tavlama işleminin verime ikincil olumlu katkı vermesi beklenir.

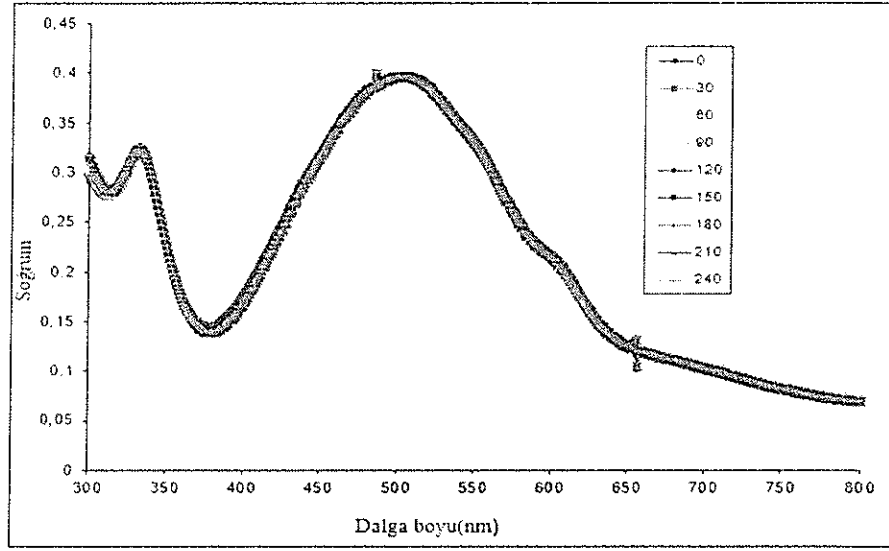
7.1.4. UV sonuçlarının yorumlanması

80°C tavlama işlemi uygulanan örnekle tavsız örneğin kıyasında soğurum pikine baktığımızda tavlı örnek %14 artış göstermektedir. 100°C da tavlama sonrası tavsız haliyle karşılaştırıldığında %14'lik artış görülmektedir. 80°C ve 100°C de artış miktarı aynı kalmıştır. 120°C'de tavlama işlemi sonrası soğurum pikindeki %38,43 olarak artış gösterdiği, dalga boyunun ise 650 nm den 675 nm'ye kaydığı görülmektedir. 140°C'deki tavlama sonrası soğurum pikindeki artış %13,3 olarak değiştiği, 160°C tavlama için soğurum pikinde %9,46 artış görülmektedir. Verilerden de görüldüğü gibi örnekler için optimum sıcaklık 120°C'dir.

7.2. Aktif Tabakanın Yaşlanması

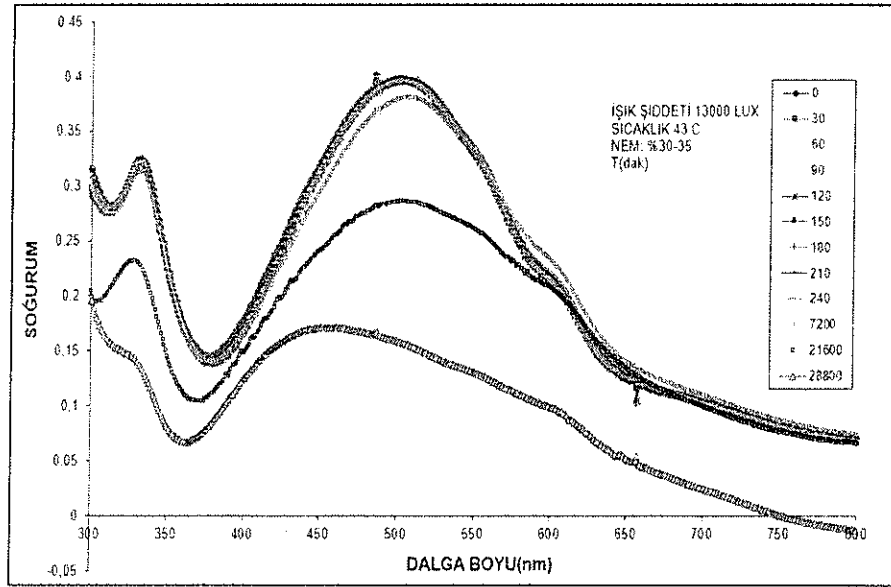
Güneş pillerinin yaşlanması güneş pilini oluşturan tüm elemanların ayrı ayrı yaşlanmasından kaynaklanmaktadır. Yaşlanmaya en önemli katkı aktif tabakanın atmosfer ortamında ve ışık altında foto-oksidasyondan ileri geldiği bilinmektedir. Bu nedenle öncelikle sadece aktif tabaka filminin foto duyarlılık kararlılığının tavlama ile nasıl değiştiğinin bilinmesi önemlidir. Bu nedenle aktif tabaka filmleri güneş pili yapımında olduğu gibi ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM formunda üretildi. P3HT:PCBM filmi yaklaşık 100 nm kalınlığında spin kaplama tekniği ile kaplandı. Tavlamanmış ve 120°C de tavlı aktif tabaka filmlerinin bağlı olarak zaman soğurum spektrumları alındı. Filmler sabit sıcaklık ve nem altında ve de sabit bir ışık kaynağı altında yaşlanmaya maruz bırakıldı. Yaşlanma işlemi 13000 Lux şiddetindeki bir ışık kaynağı ile %30-35 düzeyindeki nem altında gerçekleştirildi. Filmlerin sıcaklığı 43°C-45°C arasındaki sıcaklıklarda ölçüldü.

7.2.1. Tavlanmamış aktif tabakanın ilk dört saatlik yaşlanması



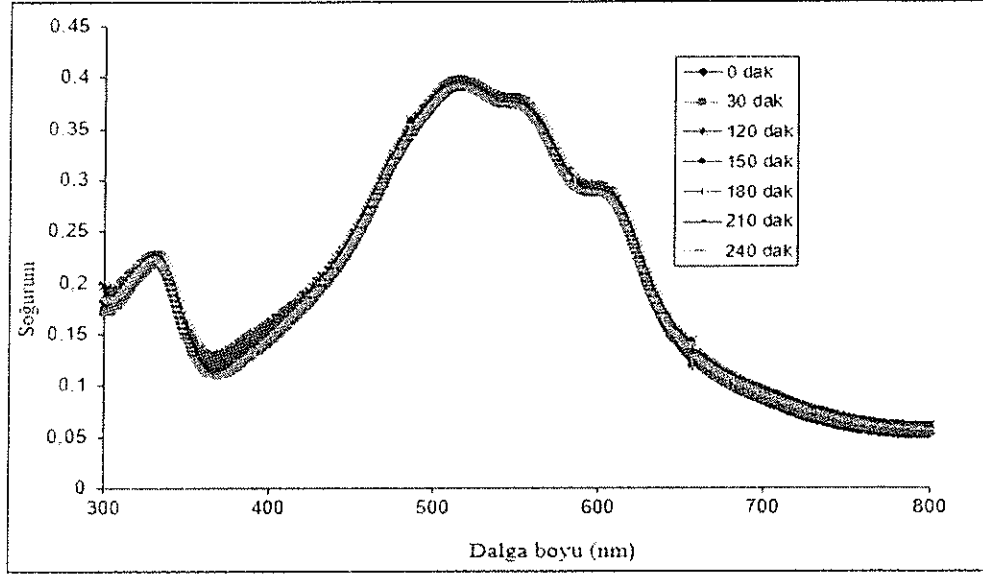
Şekil 7.7. Tavsız ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın ilk dört saatlik yaşlanma eğrileri

7.2.2. Tavsız aktif tabakanın uzun süreli yaşlanması



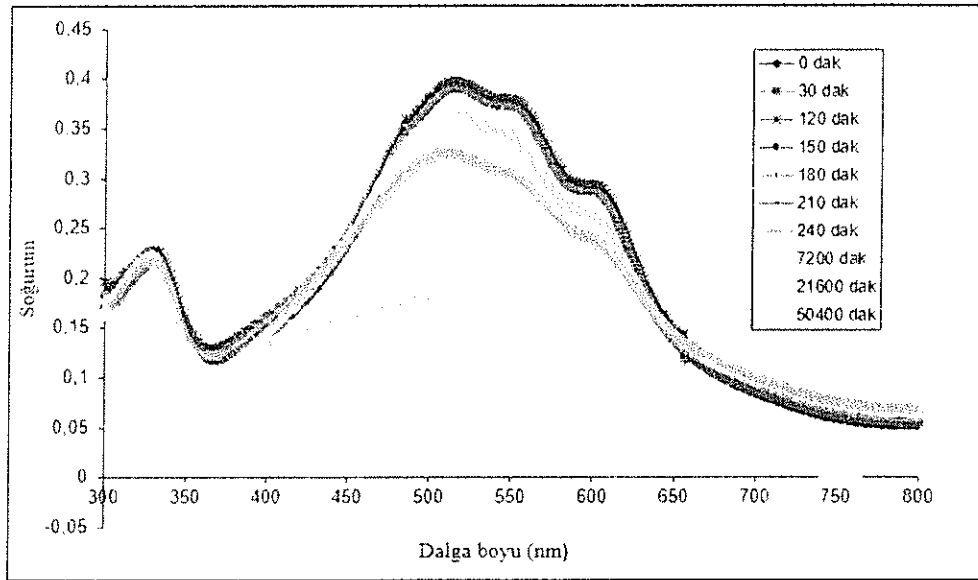
Şekil 7.8. Tavsız ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın uzun süreli yaşlanma eğrileri

7.2.3. Tavlanmış aktif tabakanın ilk dört saatte yaşlanması



Şekil 7.9. 120°C 'de tavlanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın ilk dört saatlik yaşlanma eğrileri

7.2.4. Tavlanmış aktif tabakanın uzun süreli yaşlanması



Şekil 7.10. 120°C 'de tavlanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM yapısındaki tabakanın uzun süreli ışık altında yaşlanma eğrileri

Hem tavlanmamış hem de tavlı aktif filmin ilk dört saatlik soğurum spektumları (Şekil 7.7, Şekil 7.9, Şekil 7.10) bu filmlerin bu süre içinde çok kararlı oldukları ve dört saatlik süre içinde aynı soğurum spektrumlarını verdikleri görülmüştür. Aynı filmlerin uzun süreli yaşlanma sonrası alınan soğurum spektrumları göstermiştir ki

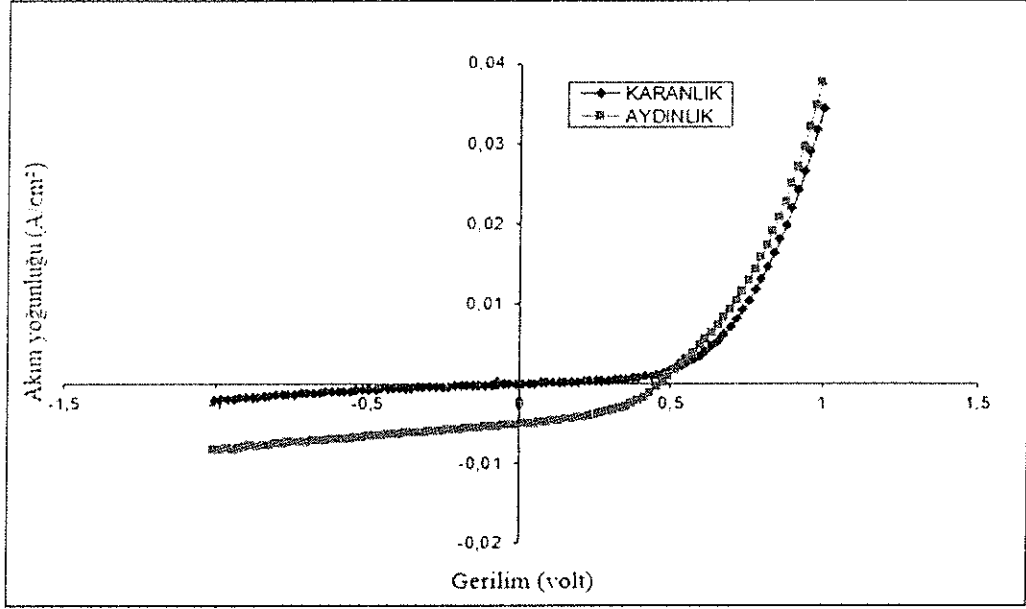
hem tavllanmış hem de tavlınmamış filmlerin 7200 dak (120 saat) ve sonrası soğurum pikleri hızlı bir şekilde azalmıştır. Filmler ilk dört saat kararlı iken ilerleyen sürelerde kararlılıkların azaldığı ve soğurum pikinin deforme olduğu görülmüştür. Uzun süreli yaşlanma deneyleri tavlınmamış ve tavlınmış örnekler arasında kıyaslandığında 120°C de tavlı filmin tavsız filme göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Özellikle 360 saatte tavlınmamış örneğin soğurum maksimumu ilk ölçüme göre %28 azalırken tavlınmış örnek %19 azalmıştır. Bu azlama 840 saatlik yaşlanma süresi için tavlınmamış filmin soğurum piki deforme olurken tavlınmış filmde soğurum piki kendini %57 lik bir azalma ile göstermiştir. Bu deney 120° C de ki tavlama işleminin aktif filmini foton soğurumu bakımından iyileştirdiği gibi daha uzun süre aktif halini koruduğunu göstermiştir.

7.3. Güneş Pillerinin Yaşlanma Deneyleri

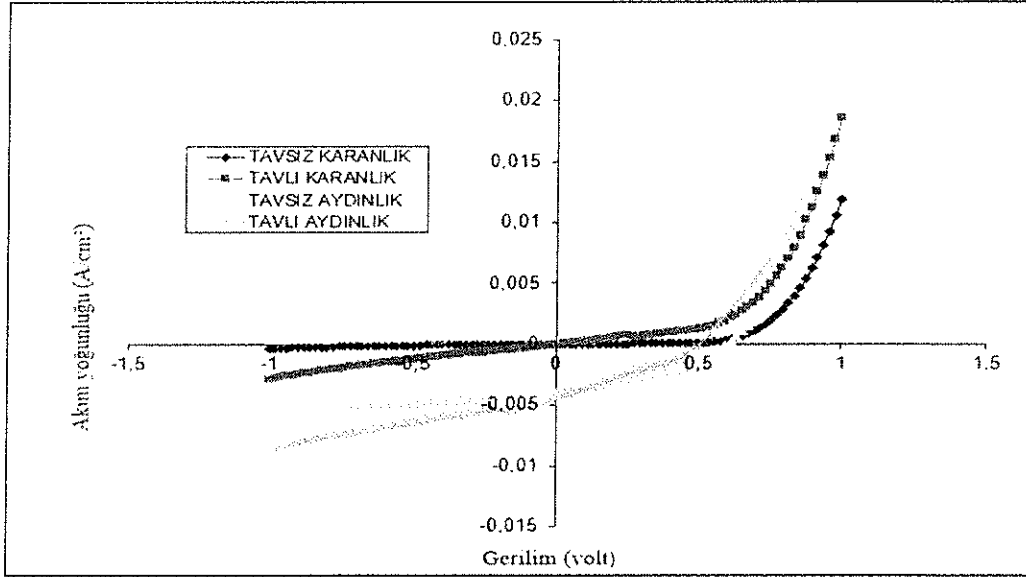
7.3.1. Güneş pillerinin üretimi

Referans güneş pili üretiminde altlık olarak kare başına direnci 15 Ω ve kalınlığı 100 nm olan ITO (Indium coated glass) kaplı cam kullanıldı. ITO kaplı camların kısa devre olmaması için yaklaşık olarak 1/3'lik kısmı asit çözeltisiyle kaldırılması gerekmektedir. Bu yüzden, ITO kaplı camların iletken tarafı üstte kalacak şekilde 0,5'lik kısım açıkta bırakılarak 2/3 kısım scotch bant ile boşluklar olmayacak şekilde kaplandı. Açıkta kalan 0,5'lik kısmın kaldırılması için 250 ml saf su, 230 ml hidroklorik asit, 20 ml nitrik asitten oluşan asit çözeltisi içinde 25 dakika bekletilerek ITO kaplı yüzeyin kaldırılması sağlandı. Sonrasında ITO kaplı camlar asit çözeltisinden çıkarılarak saf su ile arındırıldı. Yapıştırılan bantlar sökülerek kalıntıların gidermek için tolüen ile silinerek temizlendi. Camlar 1,5 × 1,5 cm boyutlarında kesilerek, yüzey temizleme işlemi için numune tutucuya yerleştirilip 500 ml'lik beher içine kondu. Önce saf suda %2'lik olarak hazırlanmış olan helmanex karışımı içinde 25 dakika ultrasonik banyoda temizlendi. Daha sonra sırasıyla 2 defa saf su, aseton, izopropil alkol ve yine saf su ile her biri 25 dakika olmak üzere ultrasonik banyoda titreştirildi. Temizlenen ITO kaplı camlar en son temizleme sıvısından çıkarılarak yüksek saflıktaki kuru hava ile kurutuldu. 12:8 (P3HT:PCBM) ağırlık oranına sahip referans pil yapımı için 12 mg P3HT VE 8 mg PCBM hassa terazide tartılarak koyu renkli viral şişeye kondu. 1000 μ l klorobenzen

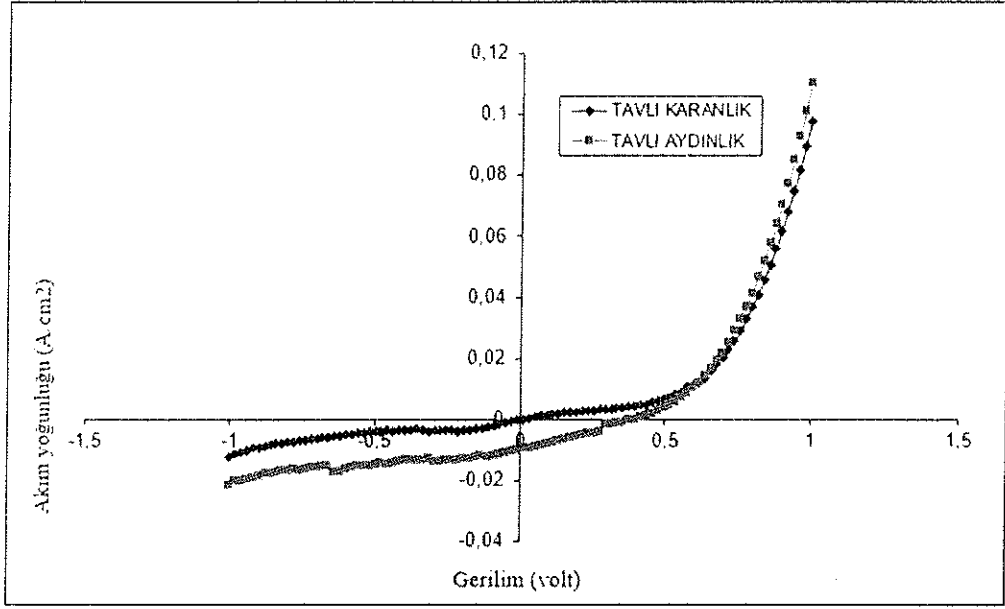
7.3.2. IV grafikleri



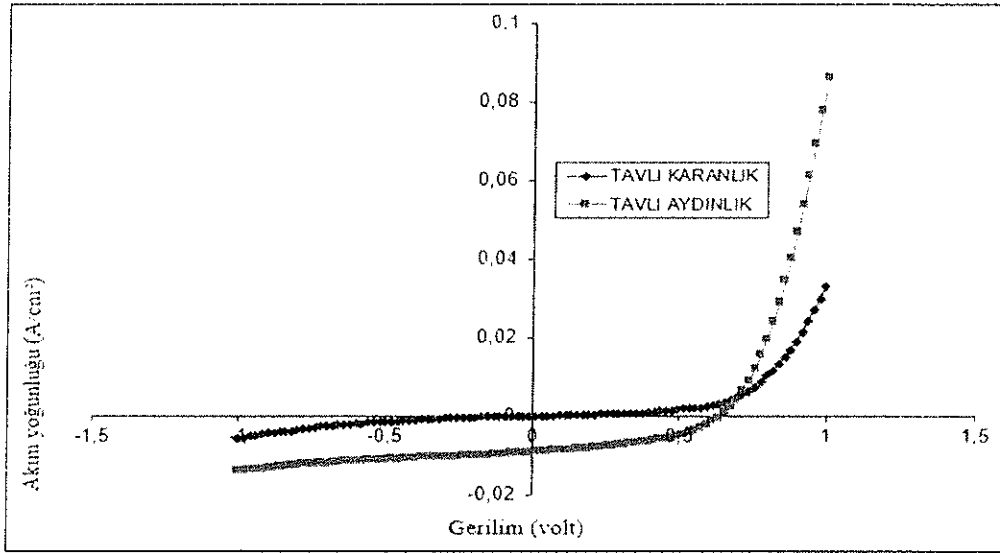
Şekil 7.11. Tavsız referans güneş pilinin karanlık ve aydınlık IV eğrileri



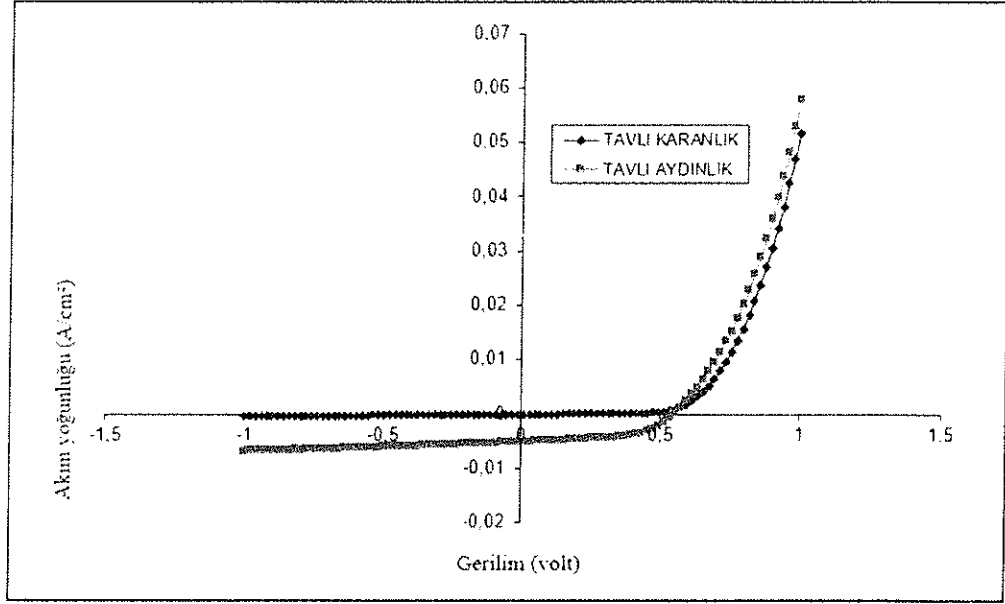
Şekil 7.12. 40°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri



Şekil 7.13. 80°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri



Şekil 7.14. 120°C'de 3 dakika boyunca ısıtılma maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri



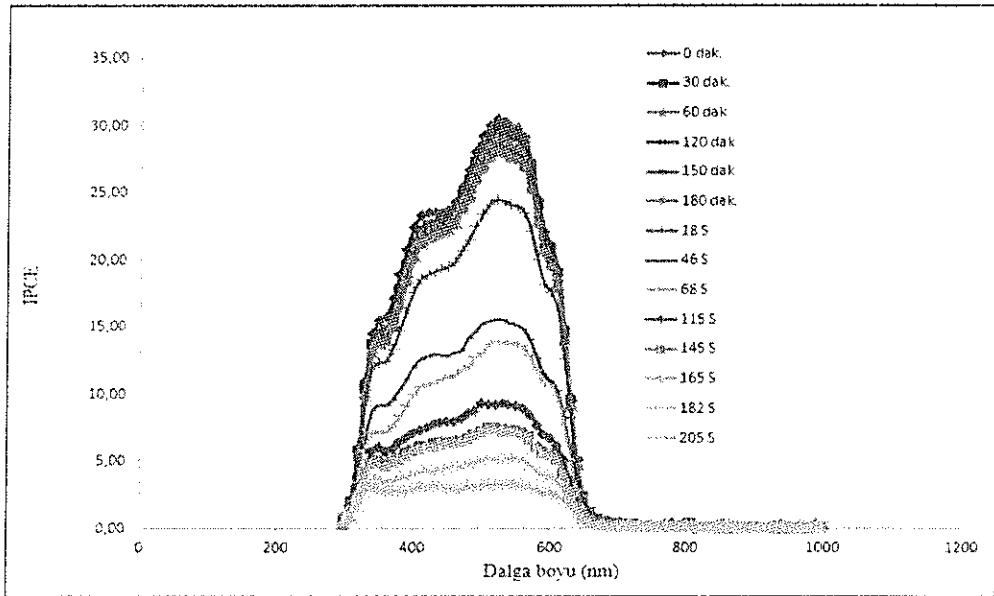
Şekil 7.15. 160°C'de 3 dakika boyunca ısı işleme maruz bırakılan güneş pillerinin IV eğrileri

Şekil 7.11 ve 7.15 grafikleri sırası ile tavsız ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış güneş pillerinin karanlık ve aydınlık I-V karakteristiğini göstermektedir. Görüldüğü gibi düşük sıcaklıkta (40°C ve 80°C) tavllanmış güneş pilleri referans güneş pilleri ile kıyaslandığında bu sıcaklıklarda daha düşük V_{oc} değerleri ve daha düşük Fill faktörlerine sahip oldukları görülmektedir. Bu düşük sıcaklıklarda aktif tabakadaki (P3HT) molekül zincirlerinin sıcaklık etkisi ile artan ısısal titreşim sonucu daha rasgele konumlandığı ve hatta sıcaklıklarda bu amorf kesir artma eğilimi göstermiş olduğu söylenebilir. Ancak sıcaklık 120°C derece ve onun üstünde olduğunda ısısal titreşimlerle hareketlenen molekül zincirlerin sıcaklıkla artan spesifik hacim nedeni ile daha rahat dizilme ve kristalinliği artırma eğilimine girebilmektedirler. Böylece aktif tabakanın band aralığı azalmakta ve optik soğurumu artmaktadır. Bu özellik önceki çalışmalarda da gözlenmiştir. Bu da fotoakımın artmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan aktif tabakanın yüzey morfolojisinin iyileşmesi ile de hem donör akseptör ara yüzeyi hem de aktif tabaka ile elektrotun temas yüzeyi artmaktadır. Bu iyileşmeler hem karanlık diyot karakteristiklerini iyileştirmekte hem de aydınlık koşulunda V_{oc} değerini ve fill faktörünü artırmaktadır. Bu artışlar 120°C de ki tavllanmış örneklerde en yüksek olmaktadır. Bu nedenle optimum tavlama sıcaklığı olarak 120°C belirlenmesi bundandır.

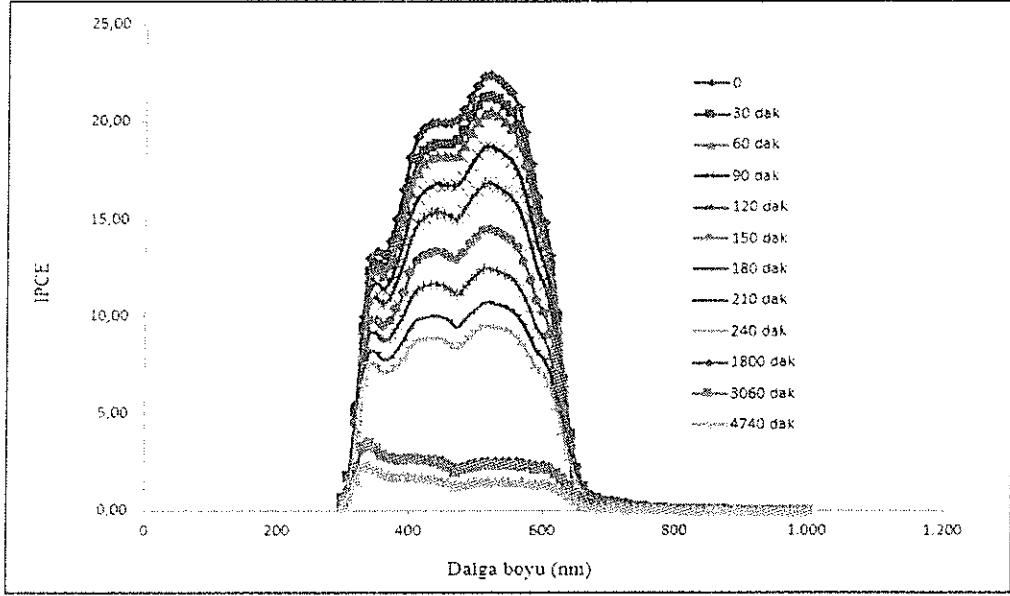
7.4. Yaşlanmanın IPCE Dencyleriyle Araştırılması

Organik güneş pillerinde yaşlanmaya katkı getiren pek çok mekanizmanın var olduğu 6.kesimde anlatılmıştı. Yaşlanmaya en büyük olumsuz çevre katkısının nem ve ortamın oksijeninin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle nem değeri kontrol edilerek iki farklı nem ortamında tavlama işleminin yaşlanmaya ne tür etkisi olduğu çalışıldı. Bu nedenle tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış güneş pilleri yaşlanmaya maruz bırakılarak yaşlanmanın belli sürelerinde IPCE ölçümleri yapıldı. Bunun için ölçümlerin ilk dört saatinde laboratuvarın nemi nem kontrol aleti ile kontrol edilerek sabit tutuldu. Dört saati aşan zamanlar için yaşlanma laboratuvarın atmosferik koşullarında yapıldı. Yaşlanmaya tabi tutulan bu güneş pillerinin zamana bağlı olarak kuantum verimleri ölçülerek IPCE spektrumları alındı.

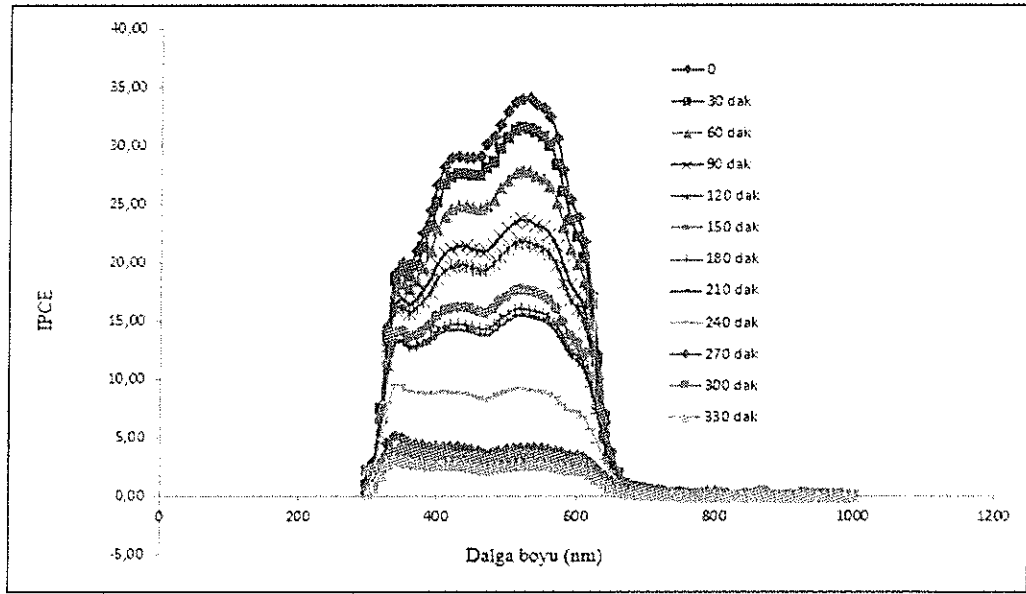
7.4.1. %40 nem ortamında yapılan deneyler



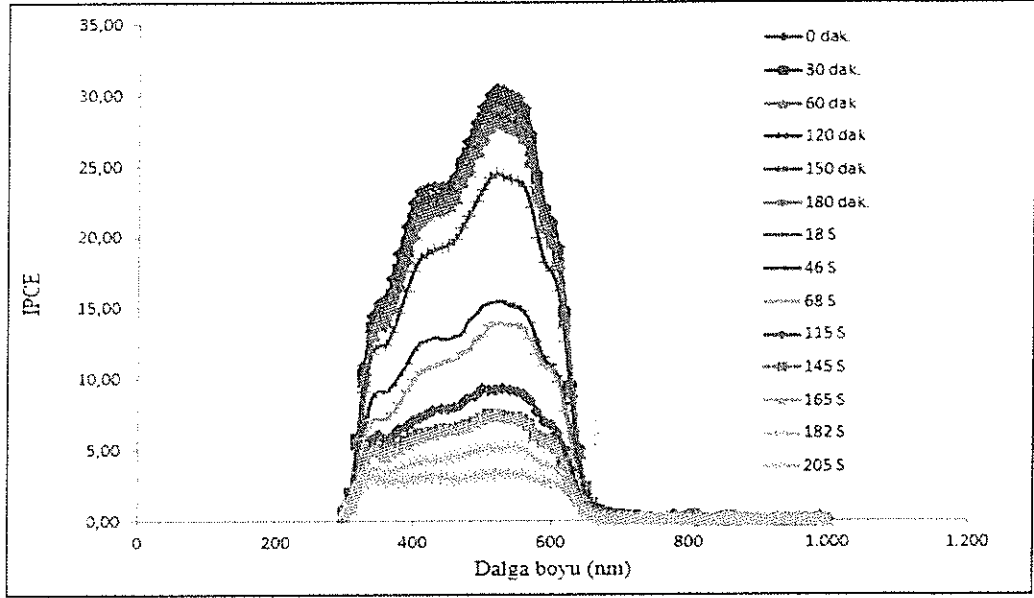
Şekil 7.16. Tavsız örneğin IPCE eğrileri



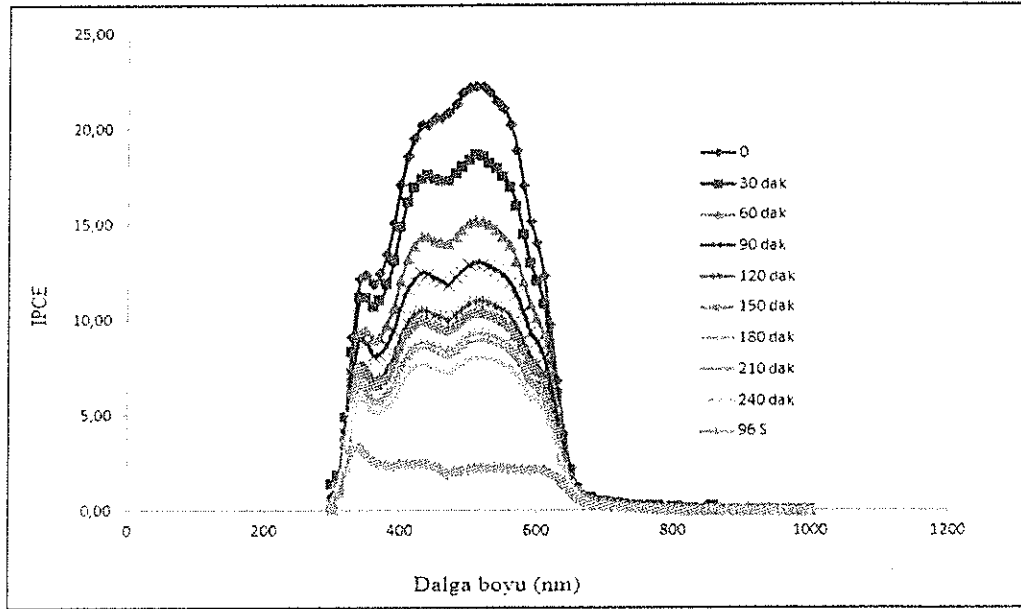
Şekil 7.17. 40°C'de tavlanmış örneğin IPCE eğrileri



Şekil 7.18. 80°C'de tavlanmış örneğin IPCE eğrileri



Şekil 7.19. 120°C’de tavlanmış örneğin IPCE eğrileri

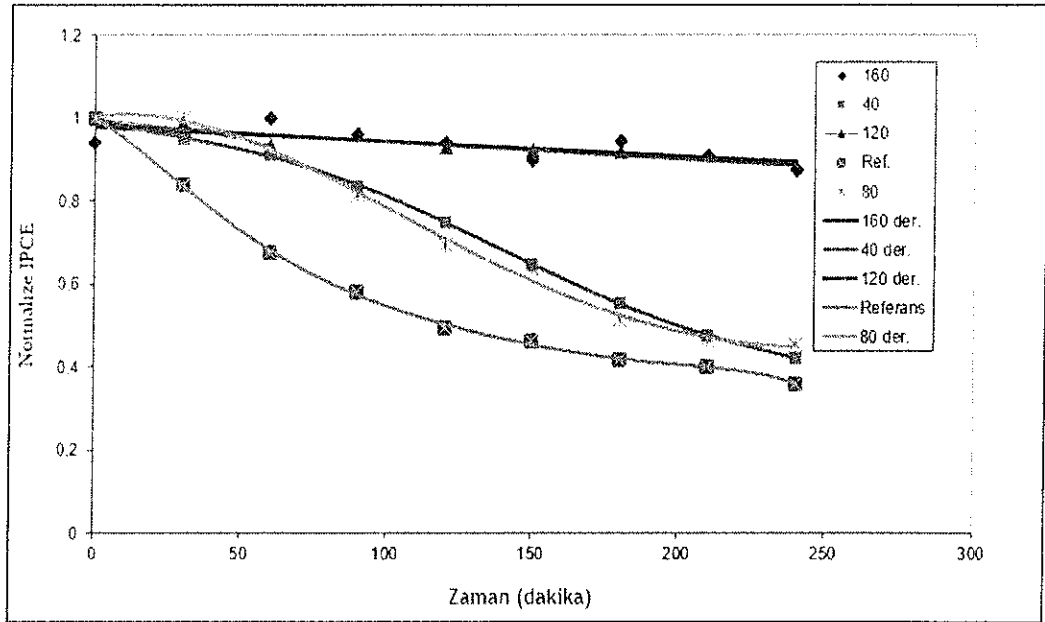


Şekil 7.20. 160°C’de tavlanmış örneğin IPCE eğrileri

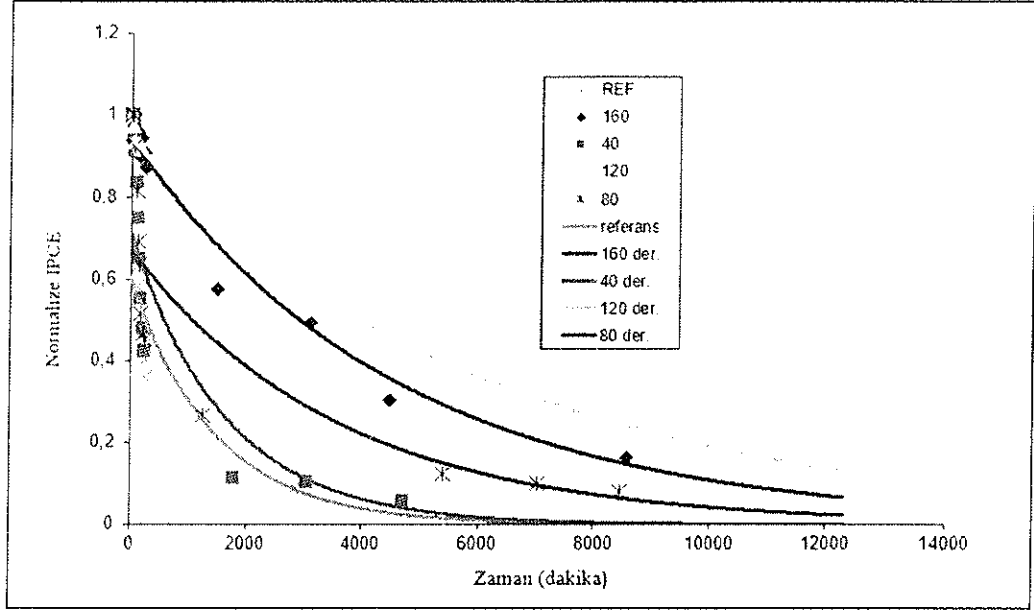
Şekil 7.16- 17,18,19,20 sırası ile tavsız ve 40°C, 80°C, 120°C, 160°C de tavlanmış güneş pillerinin farklı zamanlarda elde edilmiş IPCE spektrumları gösterilmektedir. Şekillerden de gösterildiği gibi güneş pillerinin tümünün kuantum verimi zamanla azalmakta ve uzun süre sonra tüm aktifliklerini kaybetmektedir. Organik güneş pillerinde en önemli dezavantaj olan bu olay organik güneş pillerinin doğası olarak görülmektedir. Ancak bu pillerin üretim kolaylıkları ve ucuz üretilibilmeleri ve de kullanımda sağladığı bazı kolaylıklar hala geleceğin alternatif cihazları olmaya

devam etmektedir. Bu anlamda bu piller için verimlerin yükseltirme çalışmalarına yönelik araştırmaların yanı sıra kararlılık ve uzun ömürlü piller üretme çabaları devam etmektedir. Aktif tabakalarının veya pilin üretim sonrası tavlama işleminin organik güneş pillerinde verimi artırdığı önceki çalışmalarla ve gösterilmiştir. Deneylerin bu kısmında tavlamanın yaşlanmaya nasıl etki ettiği IPCE çalışması ile gösterildi. Zamana bağlı olarak elde edilen IPCE spektrumlarından kuantum verimin en yüksek olduğu dalga boyundaki normalize kuantum verimlerinin zamana bağlı olarak değişimleri iki farklı nem koşullarında elde edildi.

7.4.2. Tavlama işleminin yaşlanmaya etkisi



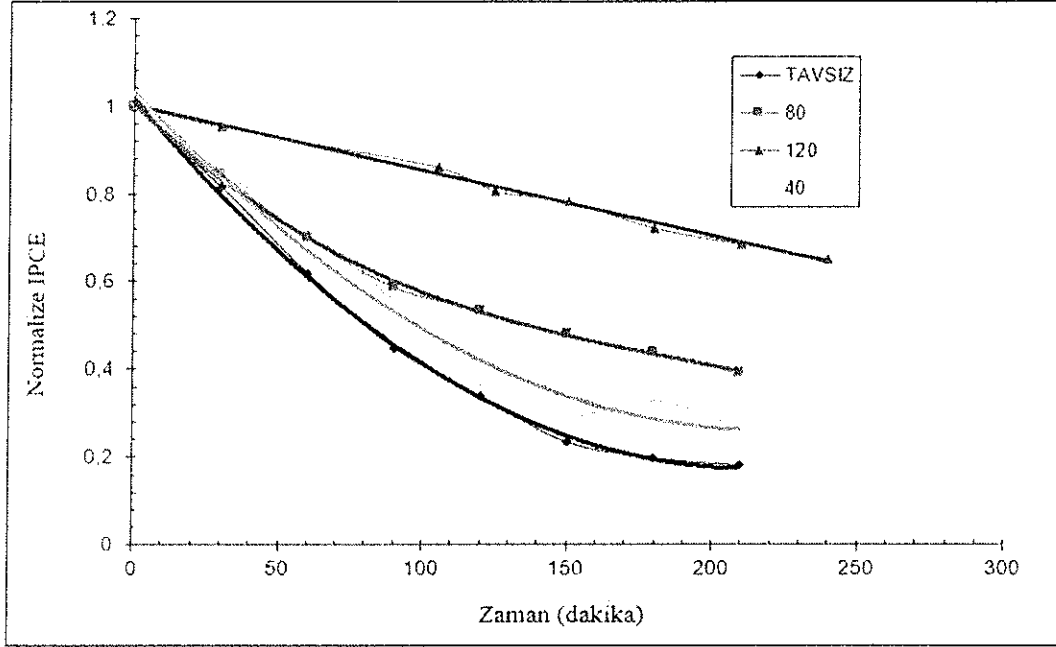
Şekil 7.21. Farklı sıcaklıkta tavllanmış tüm örneklerin ilk dört saatlik IPCE eğrileri



Şekil 7.22. Farklı sıcaklıkta tavllanmış tüm örneklerin uzun zaman IPCE eğrileri

Şekil 7.21 den görüldüğü gibi %40 nem ortamında tavsız güneş pilinin ilk dört saatlik zaman diliminde kuantum verimi hızlı bir şekilde azalırken tavllanmış güneş pilleri aynı zaman dilimlerine daha yüksek verimle ulaşmakta ve verimler zamanla daha yavaş azalmaktadır. 120°C ve 160°C de tavllanmış güneş pilleri ise dört saatlik zaman diliminde oldukça kararlı oldukları gözlenmektedir. 205 saati aşan süre içinde güneş pillerinin yaşlanma eğrileri Şekil 7.22 de kıyaslanmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi tavlannmamış örnek 4 günlük bir süre içinde bağıl kuantum verimini sıfıra düşerken 40°C de tavllanmış örnek 5,5 gün sonra sıfıra düşmektedir. Tavlama sıcaklığı yükseldikçe hem yaşam süresi artmakta hem de yaşlanma hızı azalmaktadır. 80°C de tavllanmış güneş pilinin ömrü 8,5 güne kadar uzanmaktadır. 120°C ve 160°C de tavllanmış güneş pilleri 8,5 güne daha yüksek kuantum verimi ile ulaşmaktadırlar. Ancak 120°C de tavllanmış güneş pilinin daha iyi güç dönüşüm verimine sahip olmanın yanı sıra uzun süreli yaşlanmada tüm tavlama sıcaklıklarına göre daha kararlı ve uzun ömürlü olduğu görülmektedir.

7.4.3. %60 nem altında tavlama işleminin yaşlanmaya etkisi



Şekil 7.23. Farklı sıcaklıkta tavllanmış örneklerin IPCE eğrileri (%60 nem)

Şekil 7.23 den görüldüğü gibi %60 nem ortamında tavsız güneş pilinin dört saatlik zaman diliminde bağıl kuantum verimi hızlı bir şekilde azalırken tavllanmış güneş pilleri aynı zaman dilimlerine daha yüksek verimle ulaşmakta ve verimler zamanla daha yavaş azalmaktadır. 120°C ve 160°C de tavllanmış güneş pilleri ise dört saatlik zaman diliminde oldukça kararlı oldukları gözlenmektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Organik güneş pillerinde verim arttırmanın yanı sıra bozulma mekanizmalarını önlemek veya azaltmak için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasında öncelikle referans dediğimiz ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapılı güneş pilleri üretimi yapıldı. Üretilen bu piller öncelikle ısı işleme maruz bırakıldı. Önceden belirlenen numune piller 80°C, 100°C, 120°C, 140°C ve 160°C sıcaklıkta 3 dakika tavlandı. Tavlanan pillerin tavsız pillere göre daha yüksek soğurum piki verdiği fakat en yüksek soğurumu 120°C'de verildiği görülmüştür. Tavlama ile soğurumun değişikliği şu şekildedir; 80°C'de %14, 100°C'de %14, 120°C 'da %38, 140°C'da 13,5 ve 160°C'da %9,5 olarak ölçülmüştür. Tavlama işlemiyle beraber polimer malzeme olan P3HT'nin molekül yapısının kristalize kazanması olarak gösterilmektedir. AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) sonuçlarında ise 120°C'de tavlanan örneğin yüzey morfolojisi daha düzgün olduğu görülmektedir.

Güneş pillerinin 12:8 (P3HT:PCBM) ağırlık oranlarıyla üretilen örneklerin farklı sıcaklık değerlerindeki IV grafiklerine baktığımızda; düşük sıcaklıkta (40°C ve 80°C) Voc ve Fill faktöründeki iyileşme az olmaktadır. 120°C ve üzeri sıcaklıkta ise kristalinlikteki artış ile Voc ve fill faktöründeki düzelme göze çarpmaktadır.

Tavlanan örnekler uzun süreli nem ve ışığa maruz bırakıldığında IPCE değerleri alındığında kuantum verimleri azaldığı görülmüştür. Sonuçlardan alınan verilere göre tavlanan örneklerin yaşam süreleri artmakta bununla birlikte yaşlanma hızı da düşmektedir. Yük taşıyıcılarının toplanması ve eksiton ayrılımı organik güneş pillerinde temel sorundur. Bunun yanında yük taşıma özellikleri ve emilimdeki bozulma fotoaktif dönüşüm veriminin azalmasına neden olur [29]. Nem, oksijen ve ışığa maruz kalan örneklerin yaşam ömürlerini kısaltmaktadır. Bu nedenle pillerin yapım yaşamasından, ölçümlerin alınmasına kadar olan aşamada çevre faktörlerine (nem, oksijen, ışık, foto-yaşlanma) maruz bırakılmamalıdır. Tavlama işleminin organik güneş pilinin ömrünü azaltan bozulma mekanizmalarının hangisini ne oranda olumlu etkilediğinin yanıtını da vermek gerekir. Bunun için benzer çalışma

detaylandırılmalı ve tavlanmış aktif tabakaların UV yanında zamana bağılı olarak FTIR ölçümlemlerini de yapmak gereklidir. Aynı zamanda her bir tabakanın FTIR ölçümün hemen sonrasında HRTEM ölçümlemlerini yapmak gereklidir. Bu da bu çalışmanın ışığında tüm bu tekniklerin aynı laboratuvarında bulunduğı bir merkezde daha ileri bir araştırma yapmayı gerektirmektedir. Organik güneş pillerinin glove box dediğimiz oksijen ve nemin minimize edildiğı özel kabinlerde saklama zorunluluğı vardır. Bu da organik güneş pillerinin kullanımına yönelik en önemli dezavantajı oluşturmaktadır. Organik güneş pillerinin çevre koşullarından izole edecek uzun süreli dayanımlarını sağlamak için özel kapsülleme teknikleri ile mümkündür. Laboratuvar koşullarında pratik kapsülleme tekniklerinin geliştirilmesi de bu ileri araştırmaya yön verecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Spanggard H., Krebs F. C. A., Drief History of The Development of Organic and Polymeric Photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**(2-3), 125-146.
- [2] Kawano K., Pacios R., Poplavsky D., Nelson J., Bradley D. D. C., Durrant J. R., Degradation of Organic Solar Cells Due to Air Exposure, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(20), 3520-3530.
- [3] Norman K., Larsen N. B., F. C Krebs, Lifetimes of Organic Photovoltaics: Combining Chemical and Physical Characterisation Technigues to Study Degradation Mechanisms, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**(17) 2793-2814.
- [4] Jørgensen M., Norrman K., Krebs F. C., Stability / Degradation of Polymer Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(7), 686-714.
- [5] Hauch J. A., Schilinsky P., Choulis S. A., Childers R., Biele M., Brabec C. J., Flexible Organic P3HT:PCBM Bulk-Heterojunction Modules with More Than 1 Year Outdoor Lifetime, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(7), 727-731.
- [6] Reese M. O., Morfa A. J., White M. S., Kopidakis N., Shaheen S. E., Rumbles G., Ginley D. S., Pathways for The Degradation of Organic Photovoltaic P3HT:PCBM Based Devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(7), 746-752.
- [7] Turkovic V., Engmann S., Egbe D. A. M., Himmerlich M., Krischok S., Gobsch G., Hoppe H., Multiple Stress Degradation Analysis of The Active Layer in Organic Photovoltaics, *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 2014, **120**(B) 654-668.
- [8] Koç E., Kaya, K., Enerji Kaynakları-Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makine*, 2015, **56**(668), 36-47.
- [9] Güneş Enerjisi, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes>, (Ziyaret tarihi: 5 Eylül 2017).
- [10] Honsberg C. and Bowden S., 2010, Photovoltaic Education Network, National Science Foundatiton, [http:// pveducation.org/](http://pveducation.org/) (Ziyaret tarihi: 13 Ocak 2017).
- [11] Phys. Org. World record solar cell with 44.7% efficiency, [https:// phys. Org /news/2013-09-world-solar-cell-efficiency. html](https://phys.Org/news/2013-09-world-solar-cell-efficiency.html), (Ziyaret tarihi: 13 Ocak 2017).

- [12] Chopra K. L., Paulson P. D., Dutta V., Thin Film Solar Cells: An Overview, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2004, **12**(2-3), 69-92.
- [13] Tao M. 2008, Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond, *The Electrochemical Society*, 2008, **17**(4), 30-35.
- [14] Plass R., Pelet S., Krueger J., Gratzel M., Bach U., Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**(31), 7578-7580.
- [15] Gong J., Liang J., Sumathy K., Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(8), 5848-5860.
- [16] Jia Y., Wei J., Wang K. Cao A., Shu Q., Gui X., Zhu Y., Zhuang D., Zhang G., Ma B. , Wang L. , Liu W. , Wang Z., Luo J., Wu D., Nanotube-Silicon Heterojunction Solar Cells, *Adv Mater.*, 2008, **20**(23), 4594-4598.
- [17] Ashour A., The Physical Characteristics of Cu₂S/Cds Thin-Film Solar Cell, *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*, 2006, **8**(6), 1447-1451.
- [18] Sam M., Bayati M.R., Mojtahedi M., Janghorban K., Growth of Cu₂S/CdS Nano-Layered Photovoltaic Junctions for Solar Cell Applications, *Applied Surface Science*, 2010, **257**(5), 1449-1453.
- [19] Liu G., Schulmeyer T., Brötz J., Klein A., Jaegermann W., Interface Properties and Band Alingment of Cu₂s/Cds Thin Film Solar Cells, *Thin Solid Films*, 2003, **431-432**, 477-482.
- [20] Saraf R., High Efficiency and Cost Effective Cu₂S/Cds Thin-Film Solar Cells, *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 2012, **2**(4), 47-51.
- [21] Rogers K.D., Painter J.D., Healy M.J., Lane D.W., Ozsan M.E., The Crystal Structure of Cds-Cdte Thin Film Heterojunction Solar Cells, *Thin Solar Films* 1999, **339**(1-2), 299-304.
- [22] Wu Y., Wada C., Ma W., Sadtler B., Alivisatos A.P., Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals, *Nano Letters*, 2008, **8**(8), 2551-2555.
- [23] Cornelia J., Haliattek sets new Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2%, <http://www.heliattek.com/en/press/press-releases/deyails/heliattek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13/> (Ziyaret tarihi : 12 Mart 2017).
- [24] David T., Professor Tanenbaum Works to Develop Less Expensive Solar Cell Technology, Pomona College, <http://physastro.pomona.edu/>, (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2017).
- [25] Tawfiq K., Organic Solar Cells Based on High Dielectric Constant Materials An Approach to Increase Efficiency, *Dissertations*, 2013, **6**(6), 165-167.

- [26] Heeger J. A, Sariciftci S., *Semiconducting and Metallic Polymers*, 2nd ed., Oxford Graduate Texts, Linz, 2010.
- [27] Petritsch K., Organic Solar Cell Architectures, [http://www.academia.edu/9705386 /Organic_Solar_Cell_Architectures/](http://www.academia.edu/9705386/Organic_Solar_Cell_Architectures/) (Ziyaret tarihi: 22 Aralık 2016).
- [28] Çakmak G., Karbon Nanotüplerin Organik ve Hibrid Güneş Pillerine Uygulanması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 390436.
- [29] Madogni I. V., Kounouhewa B., Akpo A., Agbomahena M., Hounkpatin A. S., Awanou N. C., Comparison of Degradation Mechanisms in Organic Photovoltaic Devices upon Exposure to A Temperature and A Subequatorial Climate, *Chemical Physics Letters*, 2015, **640**, 201-214.
- [30] Erb T, Zhokhavets, U., Gobsch, G., Raleva, S.; Stühn, B., Schilinsky, P., Waldauf, C., Brabec, C.J., Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*. 2005, **15**(7), 1193-1196.
- [31] Savenije T. J., Kroeze, J. E., Yang, X., Loos, J., The Formation of Crystalline P3HT Fibrils Upon Annealing of A PCBM:P3HT Bulk Heterojunction, *Thin Solid Films.*, 2006, **511-512**, 2-6.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Güney H. Y., Avdan Z., The Annealing Effect on the Battery Life of P3HT: PCBM-Based on Organic Solar Cells, *Turkish Physical Society 32. International Physics Congress*, Bodrum, Turkey, 6-9 September 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kocaeli İzmit’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli / Derince’de tamamladı. 2011 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen – Edebiyat Bölümün’den 2015’de Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda Tezli Yüksek Lisans öğrenimine başladı.