

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİTİYOFEN TÜREVİ POLİMERLER İLE ÜRETİLEN ORGANİK
GÜNEŞ PİLLERİNİN OPTİMİZASYONU, KARAKTERİZASYON VE
KARARLILIK ÇALIŞMALARI

Tülin ATEŞ TÜRKMEN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Eş Danışman

Doç. Dr. Elif ALTÜRK PARLAK

Ekim, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİTİYOFEN TÜREVİ POLİMERLER İLE ÜRETİLEN ORGANİK GÜNEŞ
PİLLERİNİN OPTİMİZASYONU, KARAKTERİZASYON VE
KARARLILIK ÇALIŞMALARI**

Tülin ATEŞ TÜRKMEN tarafından hazırlanan tez çalışması 25.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Doç. Dr. Elif ALTÜRK PARLAK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Tübitak MAM

Danışman

Eş Danışman

Jüri Üyeleri

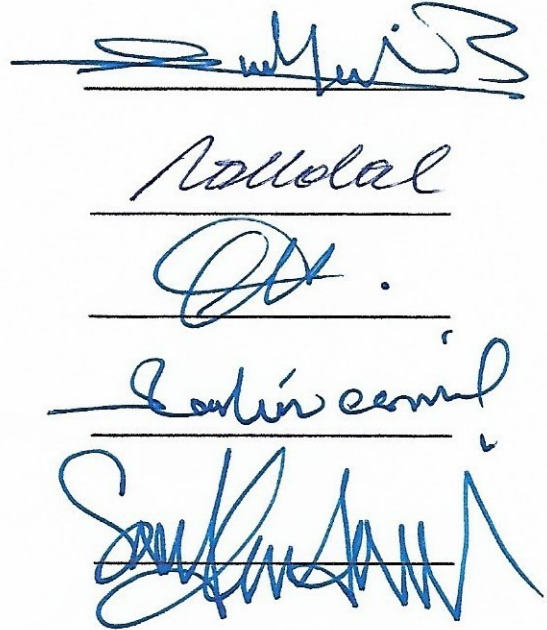
Prof. Dr. Yusuf YERLİ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ESMER, Üye
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Sait Eren SAN, Üye
Kocaeli Üniversitesi



The image shows five handwritten signatures in blue ink, each placed above a horizontal line. The signatures are: 1. A stylized signature of Yusuf YERLİ. 2. A signature of Ahmet ALTINDAL. 3. A signature of Mustafa OKUTAN. 4. A signature of Kadir ESMER. 5. A signature of Sait Eren SAN.

Danışmanım Prof. Dr. Yusuf YERLİ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Ditiyofen Türevi Polimerler İle Üretilen Organik Güneş Pillerinin Optimizasyonu, Karakterizasyon ve Kararlılık Çalışmaları başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Tülin ATEŞ TÜRKMEN

İmza



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2017-3040 numaralı projesi ile desteklenmiştir

Aileme ve

Eşime

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım süresince her konuda daima yanımda olan, destek veren, deneysel çalışmalarımı tamamlayabilmem için tüm imkânları sunan çok değerli hocam Doç. Dr. Elif ALTÜRK'e,

Lisansüstü çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Yusuf YERLİ'ye,

Değerli görüşlerini ve zamanlarını paylaşan tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL, Prof. Dr. Kadir ESMER ve Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN'a,

Doktora eğitimim süresince bana verdikleri eğitim ve destekten dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde görevli olan öğretim üyesi ve çalışanlarına; çalışmalarım da yardımcı olan arkadaşlarıma; fizik hakkında konuşmaktan, birlikte kafa yormaktan keyif aldığım, beni hep motive eden ve yardımcı olan değerli arkadaşım Dr. Seda Erdönmez'e,

TÜBİTAK'taki çalışmalarım sırasında her konuda destek ve yardımcı olan, hayatımı kolaylaştıran, kıymetli arkadaşlarım Dr. Selin Pıravadılı Mucur, Emre Aslan, Ahu Galen Altaş' a; TÜBİTAK Fotonik Elektronik ve Sensörler grubu çalışanlarına,

Hep hayatımda ve yanımda olan, cesaretlendiren kıymetli dostlarım Prof. Dr. R. Burcu Çakırlı Mutlu ve Selin Saral'a,

Tüm hayatım boyunca sevgi ve ilgilerini hissettiren, bir parçası olmaktan gurur duyduğum aileme; annem Halime, babam Faruk, ablam Tülay, ağabeylerim Türkay ve Türker, yeğenlerim Taha ve Tarık Ateş'e,

Son olarak, hayatıma girdiği günden beri her şeyin çok daha iyi gitmesini sağlayan, her konuda destek olan, varlığıyla beni güçlendiren eşim Erhan Türkmen'e sonsuz teşekkürler.

Tülin ATEŞ TÜRKMEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xvi
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xxi
1 Giriş	1
1.1. Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
2 Genel Bilgiler	6
2.1 Fosil Yakıtlar ve Yenilenebilir Enerji	7
2.2 Güneş Pilleri	11
2.3 İnorganik Güneş Pilleri	15
2.4 Organik Güneş Pilleri	16
2.5 İletken Polimerler ve Özellikleri	17
2.5.1 Katkılama (Doping)	18
2.5.3 Yük İletimi	20
2.5.4 Fuleren Türevleri	21
2.6 Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	22
2.7 Aygıt Tipleri	25
2.7.1 Tek Katmanlı Güneş Pilleri	26

2.7.2	İki Katmanlı Güneş Pilleri	27
2.7.3	Hacim Heteroeklem Güneş Pilleri.....	28
2.7.4	Tersinir Yapıda Güneş Pilleri.....	29
2.8	Polimerlerin Özelliklerinin Organik Güneş Pili Performansına Etkisi	30
2.8.1	Yüksek Absorpsiyon Katsayısı	30
2.8.2	Düşük Bant Aralıklı Polimerler	30
2.8.3	Yüksek Yük Taşıyıcı Mobilitesi	31
2.8.4	Fuleren Türevleri ile Uygun Karışım Morfolojisi	31
2.8.5	Kararlılık.....	32
2.8.6	Uygun HOMO-LUMO Seviyesi.....	34
2.8.7	Çözünürlük	35
3	Yöntemler ve Karakterizasyon	37
3.1	İnce Film Kaplama Teknikleri	37
3.1.1	Döndürmeli Kaplama (Spin Coating) Yöntemi	39
3.1.2	Termal buharlaştırma	41
3.2	Organik Güneş Pillerinin Karakterizasyonu	41
3.2.1	Akım-Gerilim Karakterizasyonu	41
3.2.2	UV-Vis Karakterizasyonu	44
3.2.3	Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile Yüzey Görüntüleme	46
4	Deneysel Çalışmalar ve Sonuçlar	48
4.1	Organik Güneş Pillerinin Hazırlanması	48
4.2	ITO Kaplı Cam Altlıkların Temizlenmesi.....	49
4.2.1	Normal Yapıda Üretilen Aygıtlara Elektron İleten PEDOT:PSS Katmanının Kaplanması	50
4.2.2	Tersinir Yapıda Elektron İleten Tabakanın Kaplanması.....	51
4.2.3	Aktif Katmanın Hazırlanması ve Kaplanması	51

4.2.4	Metal Elektrotun Kaplanması.....	51
4.3	Polimerlerin Sentezi.....	52
4.3.1	P1 Polimerinin Sentezi.....	52
4.3.2	P2 Polimerinin Sentezi.....	54
4.3.3	P-TQTBDT Polimerinin Sentezi	55
4.4	Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	57
4.4.1	P1 Polimeri ile Üretilen Güneş Pillerinin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	57
4.4.2	P2 Polimeri ile Üretilen Güneş Pillerinin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	71
4.4.3	P-TQTBDT Polimeri ile Hazırlanan Pillerin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	78
4.5	ALD ile Enkapsülasyon ve Kararlılık Çalışmaları.....	84
4.6	Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları	92
4.6.1	P-TQTBDT Polimeri ile Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pilleri.....	92
4.6.2	P3HT ile Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları	93
5	Sonuç ve Öneriler	98
	Kaynakça	103
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	111

SİMGE LİSTESİ

A	Akseptör (elektron alıcı)
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Al(CH ₃) ₃	Trimetilamonyum
a-Si	Amorf silikon
a-Si:H	Amorf hidrojen silikon
Ca	Kalsiyum
CdTe	Kadmiyum tellürit
CIGS	Bakır indiyum galyum arsenit
CO ₂	Karbodioksit
D	Donör (elektron verici)
GaAs	Galyum arsenit
H	Hidrojen
I _{sc}	Kısa devre akımı
J _{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
N	Azot
π	Pi Sayısı
V ₂ O ₅	Vanadyum oksit
V _{oc}	Açık devre gerilimi
XRD	X ışını kırınım yöntemi
ZnO	Çinko oksit

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALD	Atomik Katman Biriktirme
BDT	Benzoditiyofen
BTz	Benzotriazol
C ₃ H ₈ O ₂	2-Metoksietanol
DCB	Diklorobenzen
DEA	Dietanolamin
EQE	Harici Kuantum Verimi
FESLAB	Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı
FF	Dolgu Faktörü
GEPA	Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IPCE	Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
ME	Malzeme Enstitüsü
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OPV	Organik Fotovoltaik
OFET	Organik Alan Etkili Transistör
OLED	Organik Işık Yayan Diyot

PC61BM	Fenil-C61-bütrik asit metilester
P3HT	Poli(3-hekzil)tiyofen
P-TQTBDT	Poly(5-(5-(4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl)thiophen-2-yl)-2,3-bis(3,4-bis(decyloxy)phenyl)-8-(thiophen-2-yl)quinoxaline)
PEDOT:PSS	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
PV	Fotovoltaik
PW	Petawatt
RPM	Dakika Başına Dolanım Sayısı
TMA	Trimetil Amonyum
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1	Güneş’ ten Dünya üzerine gelen radyasyonun dağılımı [54]	10
Şekil 2. 2	Türkiye Güneş enerjisi potansiyeli atlası.	10
Şekil 2. 3	Türkiye global radyasyon değerleri (KWh/m ² -gün)	11
Şekil 2. 4	Farklı yapıdaki güneş pillerinden rapor edilen verimler	14
Şekil 2. 5	Elektronik uygulamalarda yaygın kullanılan bazı iletken polimerler.	18
Şekil 2. 6	İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerin enerji bant aralığı.....	19
Şekil 2. 7	PC61BM moleküler yapısı	22
Şekil 2. 8	Işık absorpsiyonundan yüklerin toplanmasına kadar aygıtın çalışma prensibi.....	23
Şekil 2. 9	(a)Organik güneş pilinin karanlıkta ve ışık altında karakteristik akım yoğunluğu – gerilim eğrisi (b) Organik fotovoltaiik aygıtın elektrik devresi.....	25
Şekil 2. 10	Tek katmanlı organik güneş pilindeki yük ayrışmasının şematik gösterimi	27
Şekil 2. 11	Tek katmanlı organik güneş pili yapısı.....	27
Şekil 2. 12	İki katmanlı organik güneş pili yapısı.....	28
Şekil 2. 13	Hacim heteroeklem organik güneş pili yapısı	28
Şekil 2. 14	(a) Normal yapıda (b) Tersinir yapıda aygıt mimarisi.....	29
Şekil 2. 15	BHJ güneş pilinde akseptör olarak PC60BM ile donör olarak kullanılan polimerin optimum HOMO / LUMO enerji seviyesi [64].....	35
Şekil 3. 1	İnce film kaplama yöntemleri	39
Şekil 3. 2	Döndürmeli kaplama yöntemi ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi	40
Şekil 3. 3	Termal buharlaştırma sistemi	41
Şekil 3. 4	IPCE cihazı fotoğrafı.....	44
Şekil 3. 5	UV cihazı fotoğrafı	46
Şekil 3. 6	(a) Atomik kuvvet mikroskopunun bileşenleri (b) Atomik kuvvet mikroskobu (XE-150).....	47
Şekil 4. 1	Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı, MAM, TÜBİTAK.....	49
Şekil 4. 2	ITO kaplı camların temizlik aşamalarının şematik gösterimi	50
Şekil 4. 3	TÜBİTAK FESLAB’ da metal elektrot kaplamak için kullanılan termal buharlaştırıcı	52

Şekil 4. 4	P1 Polimerinin molekül yapısı.....	53
Şekil 4. 5	P2 Polimerinin molekül yapısı.....	54
Şekil 4. 6	P-TQTBDT Polimerinin molekül yapısı	55
Şekil 4. 7	P-TQTBDT Polimerinin ¹ H NMR sonuçları.....	56
Şekil 4. 8	Diklorobenzende çözünmüş P-TQTBDT polimerinin UV-Vis spektrumu	57
Şekil 4. 9	ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı	57
Şekil 4. 10	ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak J-V karakteristiği.....	60
Şekil 4. 11	P1:PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği	62
Şekil 4. 12	P1:PCBM oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu	63
Şekil 4. 13	P1:PCBM ile a)1:1, b)1:2, c)1:3, d)1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri	64
Şekil 4. 14	Diklorobenzen içerisinde DIO katkısı olan ve olmayan aygıtların J-V karakteristiği	66
Şekil 4. 15	Grafen ve Grafen Oksit yapılarının şematik gösterimi	67
Şekil 4. 16	Aktif katmanda grafen oksit (GO) içeren ve içermeyen pillerin J-V grafiği.....	68
Şekil 4. 17	Gümüş nanoparçacıkların Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü [79]	69
Şekil 4. 18	PEDOT:PSS katmanında gümüş nanoparçacık içeren ve içermeyen aygıtların J-V grafiği	71
Şekil 4. 19	ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı	72
Şekil 4. 20	P2:PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği	73
Şekil 4. 21	P2:PCBM ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hacim oranında hazırlanan aygıtların IPCE ölçüm sonuçları	74
Şekil 4. 22	P2:PCBM ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu	75
Şekil 4. 23	Tavlama işlemi uygulanmayan, 70 °C ve 120 °C' de tavlanan P2 ile hazırlanmış aygıtların J-V grafiği	76
Şekil 4. 24	Farklı konsantrasyonlarda P2 ve PCBM ile hazırlanan aygıtların J-V grafiği.....	77

Şekil 4. 25	ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı	78
Şekil 4. 26	Farklı konsantrasyonlarda P-TQTBDT ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltaiik özellikleri	79
Şekil 4. 27	Tavlama işlemi uygulanmayan ve 70 °C ile 100 °C' de tavlanan P-TQTBDT ile hazırlanmış aygıtların J-V grafiği	80
Şekil 4. 28	P-TQTBDT: PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği	82
Şekil 4. 29	P-TQTBDT: PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların IPCE sonuçları.....	83
Şekil 4. 30	P-TQTBDT:PCBM ile a)1:1, b)1:2, c)1:3, d)1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri.....	84
Şekil 4. 31	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize V_{oc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	87
Şekil 4. 32	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize J_{sc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	87
Şekil 4. 33	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	88
Şekil 4. 34	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	88
Şekil 4. 35	ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize V_{oc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	90
Şekil 4. 36	ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize J_{sc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	90
Şekil 4. 37	ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	91
Şekil 4. 38	ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	91
Şekil 4. 39	P-TQTBDT:PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan güneş pillerinin J-V grafiği.....	93
Şekil 4. 40	P3HT:PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan güneş pillerinin J-V grafiği.....	94
Şekil 4. 41	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize V_{oc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	95
Şekil 4. 42	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize J_{sc} değerlerinin zamana bağlı değişimi	96
Şekil 4. 43	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	96

Şekil 4.44	ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	97
-------------------	---	----

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1	Karalıktta yapılan ISOS testleri	33
Tablo 2. 2	Laboratuvar ortamında yapılan ISOS testleri	34
Tablo 4. 1	P1 Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi.....	53
Tablo 4. 2	P2 Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi.....	55
Tablo 4. 3	P-TQTBDT Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi.....	56
Tablo 4. 4	Farklı konsantrasyonlarda P1 ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltatik parametreleri.....	58
Tablo 4. 5	Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	59
Tablo 4. 6	Farklı hacim oranlarında P1:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	61
Tablo 4. 7	ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan DIO katkılı olan ve olmayanların fotovoltatik parametreleri.....	65
Tablo 4. 8	ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan grafen oksit katkılı olan ve olmayanların fotovoltatik parametreleri ..	67
Tablo 4. 9	ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan gümüş nanoparçacık katkılı olan ve olmayanların fotovoltatik parametreleri	70
Tablo 4. 10	Farklı hacim oranlarında P2:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	72
Tablo 4. 11	Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	76
Tablo 4. 12	Farklı konsantrasyonlarda P2 ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltatik parametreleri.....	77
Tablo 4. 13	Farklı konsantrasyonlarda P-TQTBDT ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltatik parametreleri	79
Tablo 4. 14	Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	80
Tablo 4. 15	Farklı hacim oranlarında P-TQTBDT:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri	81

Tablo 4. 16	ALD ile kararlılık çalışmaları için hazırlanan aygıt yapıları, uygulanan enkapsülasyon yöntemleri ve yapılan kararlılık çalışma standartları	86
Tablo 4. 17	P-TQTBDT ve PCBM ile normal ve tersinir yapıda hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri	92
Tablo 4. 18	P3HT ve PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri	94
Tablo 5. 1	P1, P2 ve P-TQTBDT ile üretilen aygıtların fotovoltaiik parametrelerinin optimum değeri.....	102

Ditiyofen Türevi Polimerler İle Üretilen Organik Güneş Pillerinin Optimizasyonu, Karakterizasyon Ve Kararlılık Çalışmaları

Tülin ATEŞ TÜRKMEN

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Eş-Danışman: Doç. Dr. Elif ALTÜRK PARLAK

Bu tez çalışmasında, düşük bant aralığına sahip üç farklı özgün ditiyofen türevi polimer ile üretilen organik güneş pillerinin fotovoltaiik özellikleri incelenmiş, bu özelliklerin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada P1, P2, P-TQTBDT olarak isimlendirilen özgün polimerler donör olarak kullanılırken akseptör olarak PC61BM tercih edilmiş ve hacim heteroeklem yapıda piller üretilmiştir.

Normal cihaz mimarisinde piller üretilirken, iletken ITO kaplı cam altlıklar üzerine boşluk ileten tabaka olarak PEDOT:PSS (poli-(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat) kaplanmıştır. Donör ve akseptör malzemelerin diklorobenzen içerisinde çözünmesi sağlanarak PEDOT:PSS üzerine kaplanmıştır. Son olarak katot elektrot olarak kalsiyum ve alüminyum termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanarak ITO/PEDOT:PSS/Polimer:PCBM/Ca/Al yapısında üretilen pillerin fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca P-TQTBDT ve ticari olarak temin edilen P3HT polimerleri ile tersinir cihaz mimarisinde hazırlanan pillerde elektron ileten tabaka olarak soljel yöntemiyle elde edilmiş çinko oksit (ZnO) çözeltisi kullanılmıştır. Katot olarak V_2O_5 (vanadyum oksit) ve alüminyum tercih edilmiştir.

P1, P2 ve P-TQTBDT polimerlerinin her biri için donör-akseptör oranının, tavlama sıcaklığının ve konsantrasyonun, pillerin fotovoltaiik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Her üç polimer için de donör: akseptör oranı 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde hazırlanan pillerin fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. P1 için 1:4; P2 için 1:2 ve P-TQTBDT için ise 1:3 oranda hazırlanan pillerin verim değerleri diğerlerinininkinden daha yüksek elde edilmiştir. Optimum şartları sağlayan pillerin, cihazın gelen ışığın ne kadarını elektrik enerjisine çevirdiğini belirlemek amacıyla IPCE ölçümleri alınmıştır. Işığı soğurma özelliklerini belirlemek ve yüzey görüntülerini tespit etmek amacıyla düz cam üzerine ince film olarak kaplanan polimerlerin UV ölçümleri ile AFM görüntüleri alınmıştır.

P1 ile yapılan çalışmalarda tavlamanın etkisini anlayabilmek için, aktif katman kaplandıktan sonra tavlama işlemi uygulanmayan piller ile 10 dakika süresince 70, 100 ve 120 °C sıcaklıkta tavlanan pillerin verim değerleri karşılaştırılmıştır. Pillerin verimleri oldukça yakın değerlerde olsa da 70 °C' de tavlanan pillerin kararlılıklarının daha iyi olduğu belirlenmiştir. Son olarak aktif katmana 1:10 oranda diiyodooktan (DIO) ve PEDOT:PSS' ye %4 oranda grafen oksit katkılayarak fotovoltaiik parametreleri incelenmiştir.

P2 polimeri ile hazırlanan pillerde aktif katman kaplandıktan sonra tavlama uygulanmayan piller ile 70 ve 120 °C' de 10 dakika tavlanan pillerin verim değerleri karşılaştırılarak 120 °C' de tavlanan pillerin verimlerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır.

P-TQTBDT polimeri ile hazırlanan pillerde aktif katman kaplandıktan sonra tavlama uygulanmayan piller ile 70 ve 100 °C' de 10 dakika tavlanan pillerin verim değerleri karşılaştırılarak annealing uygulanmayan pillerin verimlerinin daha büyük olduğu anlaşılmıştır.

Polimerlerin her biri ile diklorobenzende 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. P1 ve P-TQTBDT ile 40 mg/ml, P2 ile 20 mg/ml konsantrasyonda hazırlanan pillerin verim değerlerinin daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Organik güneş pillerinin kararlılıklarının düşük olması en büyük dezavantajlarından biridir. Pillerin yaşam ömürlerini artırmak amacıyla, çalışmamızda ürettiğimiz pillerin her biri ortam koşullarından etkilenmemesi için reçine ve cam yardımıyla enkapsüle edilmiştir. Bunların dışında, P-TQTBDT polimeri ile hazırlanan piller, yeni bir yöntem olan ALD (atomic layer deposition, atomik katman biriktirme) tekniği ile enkapsüle edilerek kararlılıklarının artırılması sağlanmıştır.

Kararlılık çalışmaları kapsamında, soljel yöntemiyle sentezlenen ZnO ile tersinir yapıda hazırlanan güneş pillerinin normal cihaz mimarisine göre çok daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ditiyofen türevi kopolimer, organik güneş pili, kararlılık, atomik katman biriktirme, tersinir güneş pili.

Optimization, Characterization and Stability Studies Of Dithiophene Polymers Based Organic Solar Cells

Tülin ATEŞ TÜRKMEN

Department of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Elif ALTÜRK PARLAK

In this study, photovoltaic parameters of solar cells produced with three different novel dithiophene derived copolymers having low band gap have been investigated and optimized. In the study, novel polymers named P1, P2, P-TQTBDT were used as donors, while PC61BM was preferred as the acceptor.

PEDOT:PSS is coated as hole transport layer on conductive ITO coated glass substrates when producing the conventional type organic solar cells. Thereafter, the donor and acceptor materials were dissolved in dichlorobenzene and coated on PEDOT:PSS. Finally, the cathode electrode was coated on the active layer via thermal evaporation method. The photovoltaic properties of ITO / PEDOT: PSS / Polymer: PCBM / Ca / Al structure were investigated.

While producing inverted devices, zinc oxide (ZnO) was used as the electron transport layer. ZnO was spin coated onto ITO coated glass substrate. V₂O₅ (vanadium oxide) and aluminum were preferred as the cathode.

The effects of donor-acceptor ratio, annealing temperature and concentration on the photovoltaic properties of the solar cells were investigated for each of the P1, P2 and P-TQTBDT polymers.

The photovoltaic properties of the devices prepared with the blend ratio of 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 with three polymers were investigated. The power conversion efficiency of the P1, P2 and P-TQTBDT polymers for 1:4, 1:2 and 1:3 ratios respectively were higher than the others. To determine how much of the incoming light is converted to the electrical energy, IPCE measurements of the solar cells have been made. In order to determine light absorption properties and to detect surface images of polymers, AFM images and UV measurements were taken.

In order to understand the effect of annealing on the photovoltaic properties of P1 solar cells, the efficiency values of the cells annealed at 70, 100 and 120 °C for 10 minutes were compared with that of the cells which was not annealed after the active layer was coated. Although the efficiencies of the cells were quite close, it was determined that the stability of the annealed cells at 70 °C was better. Finally, the effects of diiodoxane (DIO) and graphene oxide doping on photovoltaic properties were investigated.

The power conversion efficiency (PCE) of P2 solar cells annealed at 70 and 120 °C and no annealed cells were compared. The PCE of the cell annealed at 120 °C were higher than the others.

The P-TQTBDT solar cells, which were not annealed and annealed at 70 and 100 °C for 10 minutes, were compared. The efficiency of the not annealed cells was higher than the others.

20 mg and 40 mg of P1, P2 and P-TQTBDT polymers were dissolved in 1 ml dichlorobenzene. The power conversion efficiencies of the solar cells produced by using polymer at a concentration of 40 mg/ml for P1 and P-TQTBDT and 20 mg/ml for P2 were found to be higher than others.

One of the biggest disadvantages of organic solar cells is their low stability. In order to increase the stability of the solar cells, the cells we produce in our study was encapsulated with resin and glass not to be affected by the ambient conditions. In

addition, P-TQTBDT solar cells were encapsulated with atomic layer deposition technique as a new method, so their stability was increased.

It was determined that the stability of inverted solar cells produced by using ZnO synthesized via sol-gel method was better than the conventional type solar cells.

Keywords: Dithiophene-derived copolymer, organic solar cell, stability, atomic layer deposition, inverted solar cell.

1.1. Literatür Özeti

Son yıllarda, organik güneş pilleri (organik fotovoltailer - OPV), düşük maliyet, hafiflik, esneklik ve işleme kolaylığı nedeniyle yenilenebilir enerji teknolojisine aday olarak büyük ilgi görmüştür [1]. Ancak, ticarileştirme konusunda organik güneş pillerinin, inorganiklere göre kararlılık ve güç dönüşümü verimliliği (power conversion efficiency – PCE) açısından bazı dezavantajları vardır. Son yirmi yılda organik fotovoltailerde en çok incelenen konulardan biri, güneş pili uygulamaları için düşük bant aralığına sahip (<2.0 eV) malzemelerin tasarımı, sentezi ve kullanımıdır. Organik güneş pillerinde yüksek verim elde etmek için, aktif katmanda kullanılmak amacıyla sentezlenen polimerler, uygun HOMO – LUMO (dolu olan en yüksek ve boş olan en düşük enerjili moleküler orbital) seviyeleri, yüksek deşik ve yük taşıyıcı hareketliliği, yüksek çözünürlük ve düzgün morfoloji gibi önemli parametrelere sahip olmalıdır [2]. Bunlara ek olarak, görünür bölgedeki ışığın geniş absorpsiyonu, kısa devre akımını artırarak yüksek verim elde etmek için önemli bir faktördür.

Donör olarak p tipi bir polimer ve akseptör olarak fuleren türevi n tipi bir polimer ile hacim heteroeklem yapıda hazırlanan bir organik güneş pilinden yüksek verim elde edilebilir [3, 4]. Organik güneş pillerinin çalışma prensibi; ışık absorpsiyonu, eksiton (elektron-deşik çifti) oluşumu, donör-akseptör ara yüzeyine eksiton difüzyonu, yük ayrışması ve yüklerin elektrotlara hareketi olmak üzere beş temel adımda özetlenebilir [5, 6]. Hacim heteroeklem yapıda hazırlanan aygıtlarda, verici ve alıcı madde tüm hacime dağıldığı ve ara yüzey alanı uzadığı için rekombinasyon olmaksızın etkili eksiton ayrışması sağlanmış olur [7, 8]. Bu sayede hazırlanan organik güneş pillerinin fotovoltailer özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanır.

Aygıt yapısından başka, aktif katmanda düşük bant aralığına sahip donör-akseptör polimerler kullanılması da başarılı sonuçlar elde edilmesini sağlar. Bu yaklaşıma dayanarak, elektron açısından zengin donör ve eksik alıcı birimleri, polimer omurgasında birleştirilir ve yeni bir dar bant boşluk enerjisi yaratılırsa, güneş spektrumundaki daha uzun dalga boylarının emilmesine, optik ve elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesine ve aynı zamanda eksiton ayrışması ve yük hareketliliği açısından iyileştirilmeye yol açar [9,10]. Kuvvetli elektronegatif imin grupları, nispeten stabil kinoid formu ve yüksek çözünürlük özellikleri ile kinoksalin birimi, düşük bant aralıklı konjuge (iletken) polimerlerin elde edilmesi için en popüler alıcı parçalardan biridir [4,11-13]. Kinoksalin birimleri ya benzen ya da pirazin halkaları üzerine yerleşebilen grupları sokarak elektron çekme karakterini ayarlama imkânı sunar [14,15]. Ayrıca, benzoditiofen (BDT), karbazol ve floren gibi elektron bakımından zengin donör gruplarıyla birleştirilerek yüksek verimli güneş pilleri elde edilmesi sağlanabilir [16-18]. Bu donör üniteler arasında BDT, düzlemsel konjuge yapısı ve kolayca π - π istifleme özelliği sayesinde mükemmel bir elektron verici özelliğini göstermektedir [19]. Benzenin koherent tiyofen yapısı, ilgili polimer için düşük yerleşimli HOMO (dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital) seviyesi sağlar. Ayrıca, BDT türevlerine verilen alkil veya alkoksi türevleri, farklı organik çözücüler içinde polimerin çözünürlüğünü arttırmaktadır [20]. Bir polimerin çözünürlüğü, sadece saflaştırma aşamalarını kolaylaştırmak için değil, aynı zamanda cihaz uygulamaları sırasında yüksek kaliteli ince filmler üretmek için çok önemli bir parametredir. Kinoksalin bazlı polimerler, BDT türevleri ile birleştirildiğinde, yüksek V_{oc} ve sonucunda da yüksek güç dönüşüm verimi elde edilmesini sağlar [21-23]. Yaygın olarak kullanılan bir başka alıcı kısım ise, üstün elektrokromik ve fotovoltaiik özellikleri nedeniyle fotovoltaiik çalışmalarda önemli bir rol oynayan benzotriazol (BTz) dir [24]. Polimer zincirine benzotriazol yerleştirilmesi düşük bir LUMO seviyesi ile sonuçlandığından, BTz üniteleri fotovoltaiik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [4,24,25]. İmün bağ, elektron çeken doğası sayesinde güçlü bir elektron taşıyıcı özelliği gösterirler. Ayrıca, nihai polimer ürününün çözünürlüğü, BTz'nin azot pozisyonunda uzun alkil zinciri ikamesi ile arttırılabilir [26]. Son olarak, BTz ünitesinin N-H bağının kolay

modifikasyonu, BTz içeren polimerlerin iyi işleme kabiliyeti için yapısal ve elektronik özelliklerin iyileştirilmesini sağlar[27].

Bu tez çalışmasında donör olarak kullanılan ditiyofen türevi kopolimerleri sentezlemek amacıyla, geniş görülebilir ışık absorpsiyonu elde etmek için BTz ve BDT birimleri ile birleşmek üzere farklı süstitüsyona sahip kinoksal kısımlar seçilmiş ve ayrıca yukarıdaki bilgiler ışığında bu polimerler, düşük bant aralığına sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır. Literatürde benzoditiyofen ve kinoksalin esaslı kopolimerler, maksimum 600–730 nm'lik absorpsiyon değerlerini göstermektedir [28-31]. Ayrıca, benzotriazol ve benzoditiofen türevleri dâhil olmak üzere kopolimerlerde yaklaşık 500 nm'de maksimum absorpsiyon gözlenmiştir [32, 33].

Organik güneş pilleri, birçok avantajının olmasının yanı sıra, günlük hayattaki uygulamalar için kullanıldıklarında, çeşitli kontrol edilemeyen koşullara maruz kalırlar. Oksijen ve suya maruz kalmanın, sadece organik güneş pillerinde değil, birçok organik elektronik cihazda bozulmaya neden olduğu iyi bilinmektedir [34-36]. Organik güneş pillerinin kararlılığını etkileyen çok fazla değişken vardır. Bir organik güneş pilinin bozunmasına sebep olabilecek durumlar şu şekilde özetlenebilir; aktif katmandaki polimer, oksijen ve nem ile polimer zincirinde kırılmalara neden olabilecek reaksiyonlara girebilir. Atmosfer koşullarında, oksijen ve su buharı, cihazların elektrotlarını, aktif katmanlarını ve ara katmanlarını oksitleyebilir [37]. Ag veya Al elektrot malzemeleri aktif maddeye yayılabilir ve ayrıca katodun delaminasyonu organik güneş pillerinin bozulmasına yol açabilir [38-40]. Bu nedenle, iyi bir enkapsülasyon bariyeri filmi, cihazların oksijen ve nemle etkileşime girmesinin engellenmesi nedeniyle organik güneş pilinin stabilitesini arttırmak için zorunlu bir uygulamadır. Tercih edilecek enkapsülasyon metodu, oksijeni ve suyu etkili bir şekilde bloke etmesinin yanında aynı zamanda pratik uygulamalarda OPV hücrelerinin potansiyellerinden tam olarak yararlanmak için ince ve hafif olmalıdır. Enkapsülasyon metodlarından biri olarak son zamanlarda kullanılmaya başlanılan atomik katman biriktirme (ALD- atomic layer deposition) yöntemi, doğrudan cihazların üstüne bir Al_2O_3 filmi yerleştirme işlemidir [41]. ALD, düşük bir sıcaklıkta, yüksek bir uyumlulukta, düzgün ve hassas ölçek kontrolü ile

atomik ölçek duyarlılığında bir buhar-faz ince film büyüme tekniğidir [42]. ALD; katalizörler, nanoteknoloji, optoelektronik malzemeler gibi farklı bilimsel alanlarda kullanılmaktadır [43-45]. Al_2O_3 'ün ALD ile biriktirilmesinin en sık kullanılan metodu, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (trimetilalüminyum – TMA) ve suyun ardışık reaksiyonlarını içerir [46].

Tersinir cihaz mimarisindeki organik güneş pilleri, normal mimaridekilerle karşılaştırıldığında, asit içeren PEDOT: PSS katmanı ve cihazın ömrünü azaltan düşük iş fonksiyonlu metal katotlar içermediğinden daha uzun süreli stabilite gösterir [40]. Tersinir yapıda elektron taşıyıcı katman olarak, yaygın olarak TiO_2 ya da ZnO kullanılmaktadır. Tersinir yapıda üretilen organik güneş hücrelerinde kullanılan n-tipi metal oksitler arasında, ZnO nispeten yüksek elektron hareketliliği, çevresel kararlılığı ve yüksek şeffaflığı nedeniyle ümit verici bir adaydır [39]. Sol-gel türevi ZnO filmi, tersinir güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılır. Sol-gel yöntemiyle elde edilen ZnO çözeltisinin döndürmeli kaplama metoduyla kaplanabilmesi de avantaj sağlamaktadır [39].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında donör olarak düşük bant aralıklı ditiyofen türevi özgün üç farklı kopolimer ile akseptör olarak fulleren türevi PC61BM kullanılarak hacim heteroeklem yapıda hazırlanan organik güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerinin incelenmesi, verimlerinin ve kararlılıklarının iyileştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılması; elde edilen sonuçların literatüre katkı sağlaması ve referans oluşturulması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bir güneş pilinin fotovoltaiik özelliklerini etkileyen çok fazla değişken mevcuttur. Ancak genel olarak, kullanılacak polimerin bant aralığının düşük, ışık absorpsiyonunun fazla olması durumunda üretilen pillerin fotovoltaiik parametrelerinin daha iyi olması beklenir.

Bu tez çalışmasında, bant aralığı düşük ve geniş ışık absorpsiyonuna sahip olacak biçimde sentezlenmiş ditiyofen türevi iletken kopolimerlerin organik güneş

pillerinde donör olarak kullanılması ve üretilen pillerin optimize edilmesi hedeflenmiştir.

Ayrıca, organik güneş pillerinin en önemli sorunlarından biri yaşam ömürlerinin kısa olması olduğundan üretilen pillerin kararlılıklarını artırmak amaçlanmıştır.

Özellikle son yıllarda nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler ile birlikte insanoğlunun enerji ihtiyacı artmıştır. Bu artış, bilim ve mühendislik alanındaki gelişmeler, büyümekte olan ekonomiler ve dünya nüfusundaki artışla orantılıdır. Enerji talebindeki bu artış, yaşam kalitesini ve küresel ekonomiyi etkileyecek, talebin büyük kısmı Çin ve Hindistan gibi ülkelerden karşılanacaktır. Bu da insanlık için yakın bir gelecekte olabilecek bir krizin göstergesidir. Bunu önlemek için yeni petrol ve gaz sahaları ile diğer konvansiyonel kaynaklar keşfedilmeli ve yenilenebilir enerjinin sınırsız kaynağını kullanmak için daha uygun maliyetli bir teknoloji geliştirilmelidir.

İklim değişikliği, günümüzde dünya üzerindeki insan varlığına karşı en büyük tehdittir. İklim değişikliğine neden olan küresel ısınma, çevreye zarar veren enerji kaynaklarının kullanımının bir sonucudur. Dünya enerjisinin yaklaşık % 80' i fosil yakıtların yanmasıyla sağlanır. Bu yakıtlar enerji üretmek için yakıldığında, CO₂ üretir. Metan, azot oksit ve florlu gazlar gibi sera gazlarında baskın gaz olan karbon dioksit, küresel ısınmadan sorumludur. CO₂ salınımını azaltmak için, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmalıdır.

Hem kullanılan enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması, hem de fosil yakıtların çevreye verdiği zarar nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları günümüzde büyük ilgi gören alanlardan birisi olmuştur. Rüzgâr, biyokütle, jeotermal gibi bir yenilenebilir enerji kaynağı olan Güneş, Dünya enerji sorununun çözülmesinde üzerinde en çok çalışılan alanlardan biridir.

2.1 Fosil Yakıtlar ve Yenilenebilir Enerji

Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, sürekli artan insan enerjisi taleplerinin yönlendirdiği en önemli bilimsel araştırma alanlarından biridir. Bilim insanları için en zorlu hedeflerden bazıları, doğada bulunan yapılara benzeyen verimli, canlı, çevresel olarak sürdürülebilir yapay fotosentetik sistemlerin tasarımıdır. Enerji kullanımı, büyüyen modern endüstrilerle orantılı olarak hızla artmaktadır. Bu bağlamda enerji sözcüğü, toplumu sürdürmek için bir ön şart haline gelen, tüketilebilir “enerji kaynakları” anlamına gelir. Enerji kaynaklarına olan talepteki bu artış, ormansızlaşma ve küresel ısınmayı içeren ciddi sonuçlara yol açmıştır. 21. yüzyılda gezegenin 1 ila 5 °C kadar ısınacağı [47, 48] ve 22. yüzyılda tahmin edilen karbondioksit (CO₂) konsantrasyonunun iklim ve doğa değişiklikleri için artık geri dönüşünün olmayacağı düşünülmektedir [49, 50]. Bu nedenle, fosil yakıtların yanmasına dayanmayan yeni enerji kaynaklarını araştırmaya acil bir ihtiyaç vardır.

Günümüzde petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtların üretimi ve kullanımı, stokların azalmasına ek olarak bir dizi çevresel sorun yaratmaktadır. Dünya çapında enerji tedarikinin yaklaşık % 80' i fosil yakıtlara dayanmaktadır [51]. Fosil yakıtların en yaygın kullanılan çeşidi kömürdür ve Dünya Kömür Enstitüsü'ne göre, kömür, dünyanın elektrik enerjisinin yaklaşık üçte birini sağlamaktadır [52]. İkinci lider yakıt olan petrol ise sadece 52 yıl daha insanların enerji ihtiyacını karşılamaya devam edecektir [53]. Bu sonuçlara göre, enerji kaynakları yakın bir gelecekte tükenecek olduğundan yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan Güneş, milyarlarca sene sürecek olan yaşamı süresince Dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılayabilir. Gezegenin yüzeyine bir saatte düşen 89 petawatt (1petawatt = 10¹⁵ watt), insanlığın bir yıl boyunca enerji taleplerini karşılamak için yeterli enerji sağlayacaktır. Bu güneş ışınımının tümünü veya hatta çoğunu kullanmak mümkün değildir, ancak dünyanın mevcut enerji ihtiyaçlarını karşılamak için %0,02' sini bile yakalamak yeterli olacaktır. Dolayısıyla güneş enerjisi, insanlığın enerji ihtiyaçlarını giderecek açık bir çözümdür. 2030 yılından sonra fotovoltaik enerjinin toplam enerji üretiminin

önemli bir parçası olacağı ve 2050 yılına kadar elektrik talebinin %20 ila 30'unu sağlayacağı beklenmektedir.

Rüzgar, biyokütle, jeotermal ve güneş enerjileri yenilenebilir enerjilerden bazılarıdır.

2.1.1 Rüzgar Enerjisi

Rüzgâr, atmosferdeki soğuk hava ile sıcak havanın yer değiştirmesi sonucu oluşan doğa olayıdır. Aynı zamanda, yeryüzündeki fiziki farklılıklardan ve güneşin atmosferin farklı yerlerini farklı ısıtmasından da meydana geldiği söylenebilir. Rüzgârın taşıdığı enerjinin kullanılması, rüzgârın kinetik enerjisini elektrik enerjisine dönüştürerek sağlanır. Rüzgâr enerjisini elektrik enerjisine çevirmek, rüzgâr enerjisinin yeterli olduğu bölgelerde, rüzgâr türbinleri vasıtasıyla sağlanır. Yeterli seviyede rüzgâr enerjisinden kastedilen, yerden 10 ila 50 metre yükseklikte en az 4 m/s hızla esen rüzgârdır. Yatay ve düşey eksenli olmak üzere iki tip rüzgâr türbini vardır. Dünya genelinde daha çok kullanılan yatay eksenli rüzgâr türbinidir. Rüzgâr enerjisi her ne kadar oldukça verimli ve temiz bir enerji kaynağı olsa da türbinlerin kurulma maliyetlerinin yüksek oluşu ve bakımlarının zorluğu gibi dezavantajları vardır.

2.1.2 Biyokütle Enerjisi

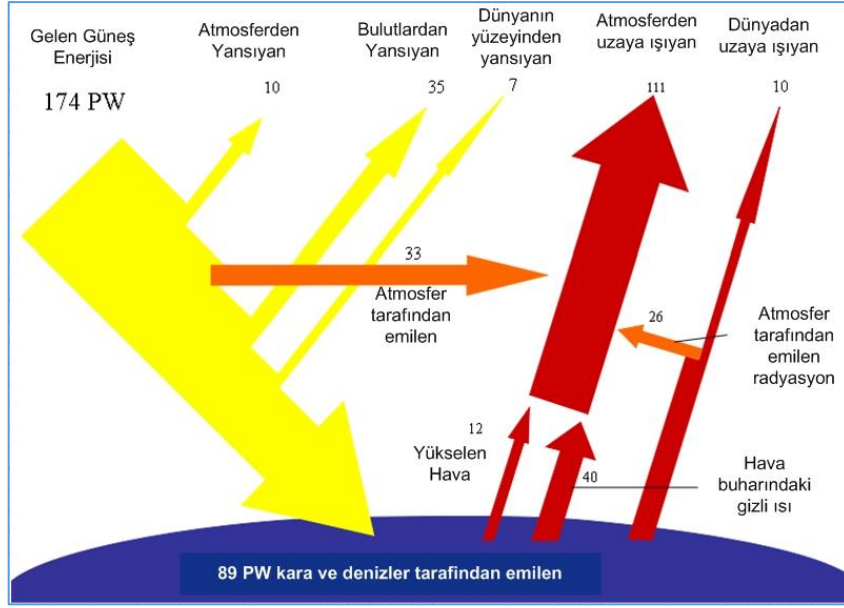
Biyokütle, belirli bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların sahip olduğu kütleye denir. Bitkisel ve hayvansal olmak üzere iki tip biyokütleden bahsedilebilir. Biyokütle atıkları ise, genel olarak bazı bitkisel ve hayvansal atıklar olarak tanımlanabilir. Biyokütle enerjisi; bu atıkların yakılması ya da farklı işlemlerden geçirilmesi sonucunda elde edilen enerji çeşididir. Biyokütleden biyoyakıt üretilerek ısı ya da elektrik enerjisi olarak kullanılabilir. Biyokütle enerjisinin veriminin düşük olmasının yanında işlenmesi uzun süreçler almakta ve elde edilmesi için fazla miktarda su, teknoloji ve çaba gerektirmektedir.

2.1.3 Jeotermal Enerji

Yağmur ve kar olarak yer yüzeyine düşen sular yüzeydeki çatlaklardan sızarak yer kabuğunun iç kısımlarındaki sıcak bölgelere ulaşır ve ısınır. Isınan bu su, yerkürenin değişik bölgelerindeki volkanlar ve gayzerler biçiminde yüzeye çıkar. Yer altından çıkan bu sıcak suyun enerjisi, buhar türbinleri yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülür. Sadece türbinler yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülerek değil, Nevşehir’ de olduğu gibi yer altına döşenen borular sayesinde yer altındaki doğal sıcak suyun şehrin dört bir yanında dolanarak ısı enerjisi olarak kullanılması da mümkündür. Jeotermal kaynaklar Türkiye’de oldukça yoğun kullanılmaktadır. Daha verimli şekilde kullanılırsa ülkemizin enerji konusundaki dışa bağımlılığı, önemli ölçüde azalabilir.

2.1.4 Güneş Enerjisi

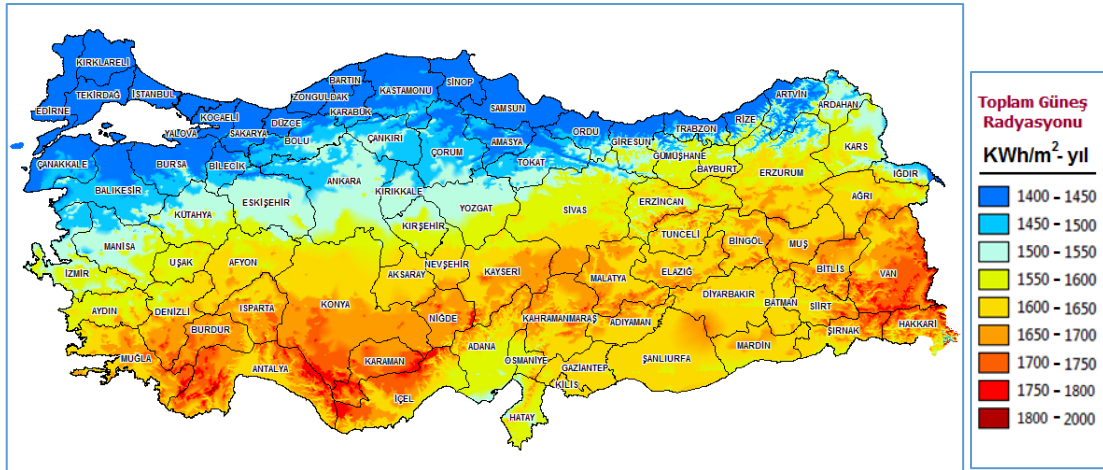
Milyarlarca yıldır Güneş, ekosistemde hayatta kalmak için enerji akışının kaynağı olmuştur. Samanyolu Galaksisinde bilinen 200 milyar yıldızdan biridir. Hacim ve kütle olarak yaklaşık %99’u hidrojen ve helyumdan oluşmaktadır. Geri kalan kısmında, başka bazı elementler vardır. Güneş enerjisi olarak kast edilen, güneşte doğal ve sürekli olarak gerçekleşen nükleer reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan enerjidir. Bu reaksiyonlar sırasında saniyede yaklaşık 600 milyon ton hidrojen helyuma dönüşürken, $3,8 \times 10^{26}$ J enerji açığa çıkmaktadır. Güneş’in toplam kütesinin %99 gibi oldukça büyük bir kısmının hidrojen ve helyumdan oluştuğu düşünülürse bu enerjinin tükenmesi için milyar yıllar geçeceğini tahmin etmek zor değildir.



Şekil 2. 1 Güneş’ ten Dünya üzerine gelen radyasyonun dağılımı [54]

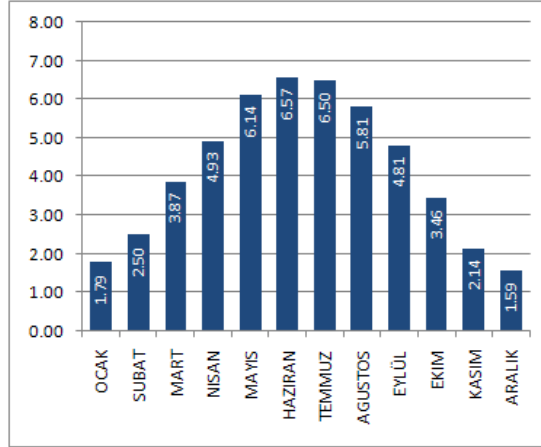
Elbette Güneş’ ten yayımlanan enerjinin sadece az bir kısmı Dünya’ ya ulaşmaktadır. Dünya’ ya bir saatte ulaşan yaklaşık 174 PW güneş radyasyonunun yaklaşık %30 kadarı atmosferden yansıtılırken bir kısmı da atmosfer tarafından tutulmaktadır. Kara ve denizler tarafından emilen yaklaşık olarak saatte 89 PW dir (Şekil 2. 1).

Güneş’ten dünyaya ulaşan enerji miktarının başka kaynaklardan elde edilemeyecek kadar fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda güneşin önemi bir kez daha anlaşılmaktadır.



Şekil 2. 2 Türkiye Güneş enerjisi potansiyeli atlası [Kaynak <http://www.yegm.gov.tr>].

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle güneş enerjisinden yararlanma açısından potansiyeli oldukça yüksek ülkelerden biridir. Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre, yıllık toplam güneşlenme süresi 2.741 saat (günlük ortalama 7,5 saat), yıllık toplam gelen güneş enerjisi 1.527 kWh/m².yıl (günlük ortalama 4,18 kWh/m².gün) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2. 2).



Şekil 2. 3 Türkiye global radyasyon değerleri (KWh/m²-gün)

Güneş enerjisinden yararlanma konusunda yapılan çalışmalar, özellikle 1970'lerden sonra hızlanmış; teknolojik açıdan gelişmiş ve üretim maliyetleri azalmıştır. Güneş enerjisi teknolojileri, yöntem ve teknoloji açısından çeşitlilik göstermekle birlikte temel olarak iki gruba ayrılır.

Bunlardan ilki, öncelikle Güneş enerjisinden ısı enerjisi elde edilen ısı güneş teknolojileridir. Daha sonra bu ısı enerjisi, ihtiyaç duyulan başka bir enerjiye çevrilebilir.

İkincisi ise güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş pilleridir.

2.2 Güneş Pilleri

Fotovoltaik etki, ışıktan alınan enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. İlk kez, 1839'da Fransız fizikçi Becquerel, elektrolitleri incelerken fotovoltaik etkiyi gözlemlemiştir [55]. Güneş pilleri, fotovoltaik etkiyi kullanarak elektrik enerjisi üretimi sağlamak amacıyla tasarlanan cihazlardır. 1954 yılında, Chapin ve arkadaşları ürettikleri güneş pilinin yüksek bir güç dönüşüm verimine sahip olduğunu bildirmiştir [56]. Bunlar, birinci nesil güneş pilleri (fotovoltaikler) olarak

kabul edilir. Güneş pili teknolojilerinin sınıflandırılması, tek kristalli silikon ve galyum arsenit (GaAs) cihazlarına atıfta bulunan birinci nesil güneş pilleri ile başlar. Bu, en erken ve mikroelektronik endüstrisi ile paralel gelişimi nedeniyle en olgun olan teknolojidir. Fazla miktarda bulunabilmesi, malzeme toksisitesi ve ucuzluk, silikon bazlı teknolojiyi karasal uygulamalar için uygun hale getirirken, GaAs hücreleri uzay uygulamaları için tercih edilir. Fotovoltaik teknolojisi, zamanla büyük bir ivme kazanmış ve şu anda büyük bir modül içine monte edilen kristal silikona dayalı tek bağlantı güneş pilleri tarafından yönetilmektedir. Kristal yapıda silikon elde edilmesinin maliyeti yüksek olduğundan düşük maliyetli olacak yarı iletken malzemeler araştırılmaktadır.

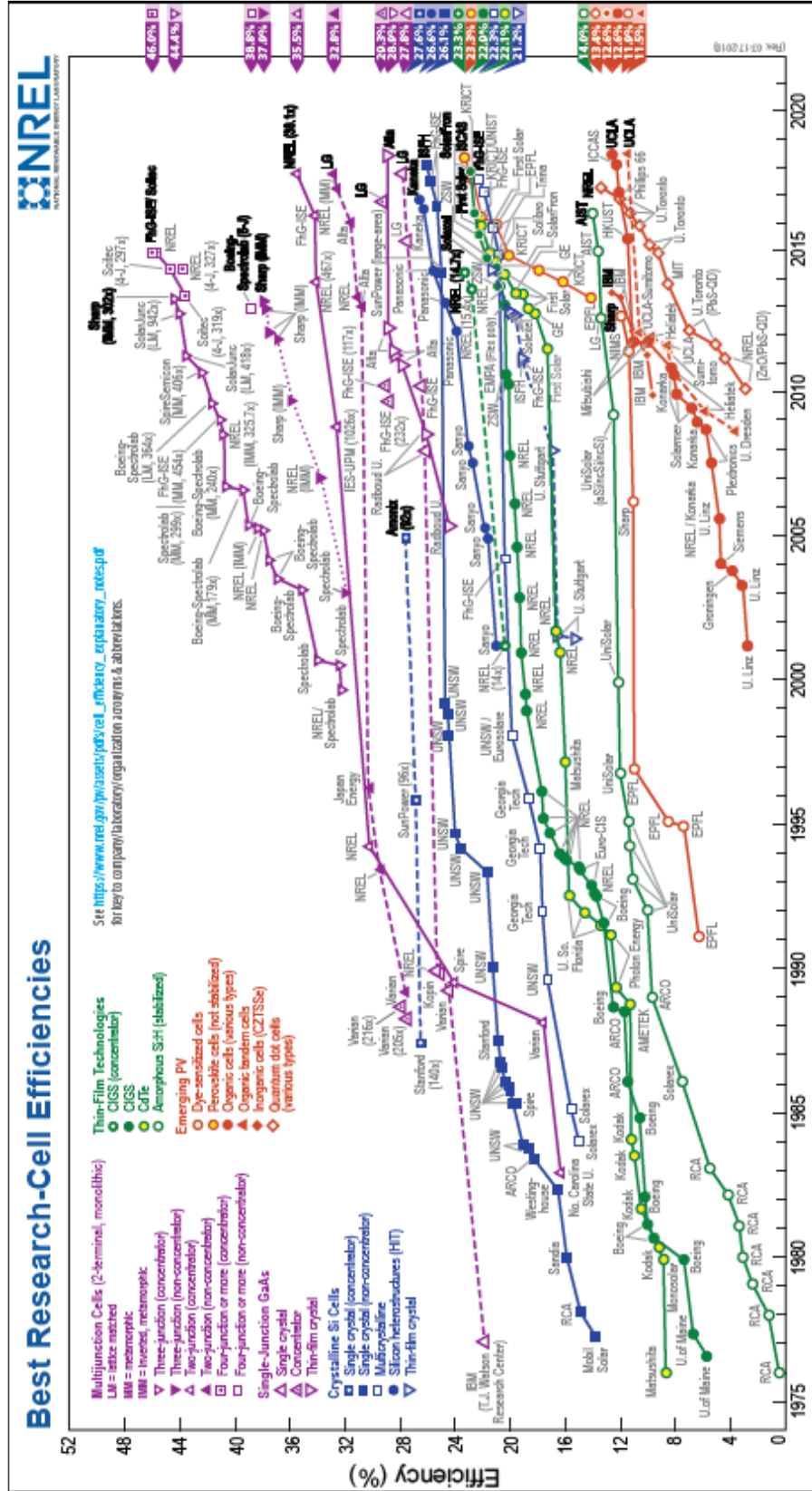
İnce film güneş pilleri olarak da bilinen ikinci nesil hücreler, Kadmiyum Tellürit (CdTe), Bakır-İndiyum-Galyum-Selenit (CIGS) ve ayrıca amorf silikon (a-Si) gibi ince-film malzemelerin kimyasal buhar biriktirmesi ile elde edilir. CdTe yüksek bir absorpsiyon katsayısına sahiptir ve 1.45 eV' lik bant aralığı ile gelen radyasyondan yararlanmak için optimum değere sahiptir. CdTe'nin stokiyometrik bileşimi, buharlaştırma işlemi kullanılarak oluşturulabilir ve %16.7 gibi yüksek bir güç dönüşümüne ulaşılmıştır. Bunların yanında, kadmiyum toksisitesi ve tellür mevcudiyeti, büyük ölçekli CdTe güneş pili üretimi için büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Başka bir yapı olan CIGS üretimi birleşik buharlaştırma, metal selenizasyon ve yüksek sıcaklıkta tavlama gibi işlemlerle sağlanır. Yüksek sıcaklıkta işleme için büyük cam alt tabakaların kullanımı, nispeten reaktif olmayan selenyumun aşırı kullanımı ve vakum dışı teknolojilerden kaynaklanan potansiyel kirlenme gibi süreçlerden dolayı CIGS üretiminde hala zorluklar vardır. Hidrojenli amorf silikon (a-Si: H), p-i-n konfigürasyonu ile %10'u aşan verime sahip başka bir teknolojidir. Bu teknoloji, düşük sıcaklıkta işleme avantajıyla diğerlerine kıyasla başarılı bir ince film teknolojisidir. Bununla birlikte, bu tür cihazlar Staebler-Wronski etkisi olarak bilinen ışık kaynaklı bozulma yaşarlar.

Üçüncü nesil güneş pilleri, hetero-birleşme ve yığılmış-birleşme cihazları oluşturmak için üretilen galyum arsenit gibi bileşikler içerir. Bu cihazların verimleri diğerlerinden fazla olmakla birlikte üretim maliyetleri yüksektir. Uzay uygulamaları

için en umut verici olsa da, doğal malzeme özellikleri, toksisite, bulunabilirlik ve karmaşık işlem süreçleri nedeniyle karasal uygulamalarda kullanımları zordur.

nc nesil güneş pili teknolojisinin başka bir sınıflandırması, organik güneş pilleri (organik fotovoltailer) ve boya duyarlı güneş pillerini içerir. Bu cihazlar esnek alt tabanlar üzerinde imal edilebilir ve taşınabilir elektronikler olmaları açısından tercih edilir olsa da, bu tür hücrelerin fiziksel ve mekanik kararlılığının düşük olması, yüksek modül seviyesi verimliliğinin gerçekleştirilmesi için henüz üzerinde çalışılması gereken bir alandır.

1986 yılında, Tang grubu, eklemli mimaride organik güneş pillerini geliştirdi ve yaklaşık olarak %1' lik bir g dönüşüm verimini bildirdi [57]. Bu alışma organik bazlı yarı iletken fotovoltailer cihazlarının gelişimi için önemli bir dönüm noktasıdır. Organik güneş pillerinin g dönüşüm verimlerini artırmak için daha fazla geliştirmeye ihtiyaç vardır. şekil 2. 4' te Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory - NREL) tarafından doğrulanmış farklı güneş pili teknolojilerinin kayıt edilen güç dönüşüm verimleri gösterilmektedir.



Şekil 2. 4 Farklı yapıdaki güneş pillerinden rapor edilen verimler [Kaynak: NREL, 2018].

2.3 İnorganik Güneş Pilleri

Aktif olarak kullanılan güneş pili teknolojisinin %90 gibi bir kısmı inorganik güneş pilleridir. Fotovoltaik pazarın çoğunluğunu kapsayan bu pillerden en yaygın olarak kullanılanları ise silikon tabanlı güneş pilleridir. Silikon teknolojisinin piyasadaki hâkimiyetinin nedenleri, bolluk, toksisite olmaması, diğer tek birleşim fotovoltaik teknolojileri arasında yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve kararlılıklarının fazla olmasıdır. Klasik güneş pillerinde; biri p-tipi, diğeri n-tipi olan yarıiletken iki tabaka birleştirilerek bir p-n eklemi oluşturulur. Işık gönderilen yarıiletken malzemenin valans bandındaki elektron, foton sayesinde enerji kazanır. Gönderilen fotonun enerjisi iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki enerji farkından büyük olduğunda, elektron iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki bölgeye enerji bant aralığı denir. Bant aralığının enerjisi, yani valans bandı ile iletkenlik bandının enerjisi arasındaki fark ne kadar büyük olursa elektronların iletkenlik bandına geçmesi de o kadar zorlaşır. Yarıiletken malzemelerde bant aralığı enerjisi küçük olduğundan, elektronlar görünür bölgedeki fotonların enerjisiyle iletkenlik bandına geçebilirler. Elektronlar iletkenlik bandına uyarıldığında, birleşim bölgesinde, eksi yüklü her elektron için, artı yüklü bir deşik (delik, boşluk) oluşur. Bu elektron ve deşik çiftine eksiton denir. p ve n tipi yarıiletkenlerin eklem bölgesinde oluşan elektrik alan etkisiyle elektron ve deşikler zıt yönlerde hareket ederler. Bir kontak sayesinde dış devreye iletilen elektronların hareketi, elektrik akımı oluşmasını sağlar.

Silikon tabanlı güneş pillerinden en yaygın olarak kullanılanlar silisyum tek kristal yapılu güneş pilleridir. Saf silisyum kristallerinin, fosfor ya da bor gibi malzemelerle katkılanmasıyla, p ve n tipi silisyum tabakalar oluşturularak, yukarıda bahsedilen p-n eklemi elde edilir. Silisyum güneş pilinin tek kristal yapıda üretim süreci, yüksek maliyetli teknoloji ve yüksek sıcaklık gerektirdiğinden silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif olabilecek farklı materyaller ve üretim teknikleri üzerine çalışmalar sürmektedir.

İkinci nesil güneş pilleri, CdTe, CdSe, CIGS, amorf Si vb. ince filmlerin, düşük maliyetli altlıklar üzerine farklı kaplama yöntemleri ile (çözeltiden buharlaştırma ve elektroliz yöntemiyle) kaplanması ile hazırlanmaktadır. İkinci nesil fotovoltaik

hücrelerde, Si esaslı fotovoltaiik hücrelere nazaran maliyet azalmış olsa da elde edilen verim değerleri istenilen düzeyde değildir. Ayrıca kullanılan bazı malzemelerin çevreye zararlı olmaları da ikinci nesil güneş pillerinin dezavantajlarındandır.

Yukarıda bahsedilen dezavantajlarından dolayı inorganik güneş pillerine göre hem daha ucuza mal edilebilecek, hem de çevre için daha az zararlı malzemeler ve üretim teknikleri üzerinde çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

2.4 Organik Güneş Pilleri

Polimerik fotovoltaiik hücreler de denilen organik güneş pilleri, düşük maliyetli, hafif ve esnek altlıklar üzerine kaplanarak üretilebilmeleri nedeniyle geleneksel güneş pili teknolojisine cazip bir alternatif sunmaktadır. Güneş pillerinde, inorganik güneş pillerinden çok daha düşük sıcaklıklarda (20-2000 °C) ve daha basit işlemlerle hazırlanabilecek olan organik yarı iletkenler kullanılırsa, önemli ölçüde daha az çaba ve üretim enerjisi gerekir. Örneğin, bir organik boya ve bir sıvı elektrolit ile birlikte titanyum dioksit kullanılan elektro-kimyasal güneş pilleri, %6 güç dönüşüm verimlerine ulaşmış ve nispeten düşük üretim maliyetleri sayesinde ticari pazara girmeye aday olabilir. İnorganik güneş pillerine bir başka alternatif de, geleneksel yarı iletkenlerin opto-elektronik özelliklerini, polimerik yani "plastik" malzemelerin mükemmel mekanik ve işleme özellikleri ile birleştiren yarı iletken polimerler ile üretilen güneş pilleridir. Organik (ya da polimerik) güneş pilleri denilen bu piller, oda sıcaklığındaki çözeltiden, döndürmeli kaplama (spin coating) ya da daldırmalı kaplama yöntemi gibi basit ve dolayısıyla daha ucuz yöntemler kullanılarak esnek ya da esnek olmayan altlıklar üzerine işlenebilir. Konjuge polimerlerde elektro-lüminesansın keşfinden bu yana, bu malzeme sınıfı, alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar ve fotovoltaiik diyotlar oluşturmak için kullanılmaktadır. Polimerik fotovoltaiik hücrelerin elektro-kimyasal hücrelere kıyasla avantajı, havaya karşı sızdırmazlık ile ilgili problemler üreten bir sıvı elektrolitin yokluğudur. Aynı zamanda geniş alanlı cihazlar ve daha esnek altlıkların kullanılmasıyla daha ucuz üretim sağlanması mümkündür. Ayrıca, konjüge polimerlerin kolay üretim teknikleriyle elde edilebilmeleri, istenilen özelliğe göre kolaylıkla

değiştirilebilmeleri, ucuz ve hafif olmaları ve anorganik moleküllerin çeşitliliği sınırlı iken organik moleküllerin sayısının milyonlar seviyesinde olması, bu malzemelerden elde edilecek pillerin verim ve kararlılığının artırılmasına da imkân verir.

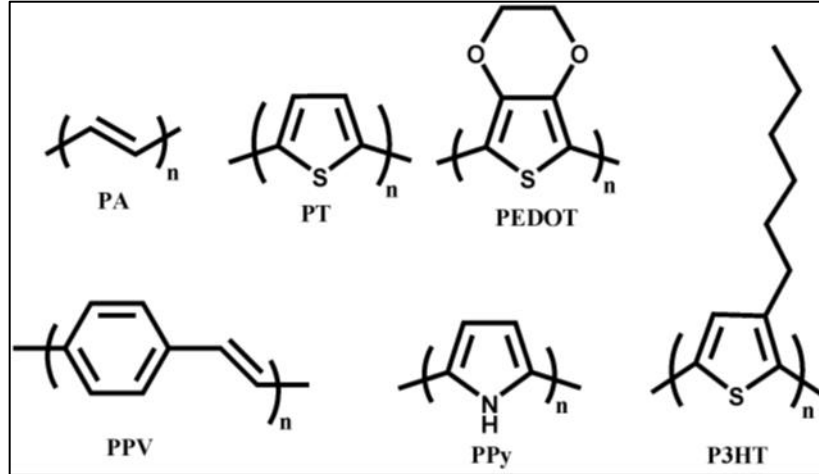
Bu polimerik fotovoltaiik malzemelerde en yüksek enerjili dolu moleküler orbitallerin (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbitallerin (LUMO) enerji seviyeleri, geleneksel inorganik yarı iletkenlerin ilgili değerlik ve iletim bantlarına benzerdir. Bu nedenle organik yarı iletkenlerin farklı kimyasal sentezler yoluyla HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı değiştirilerek görünür bölgedeki ışığı absorbe edebilecek şekilde ayarlanabilir.

Cihaz fiziğinin, üstün malzemelerin ve daha akıllı mimarilerin daha iyi anlaşılması sayesinde farklı organik güneş pili teknolojilerinin nispeten düşük verimleri sürekli olarak iyileştirilmektedir.

2.5 İletken Polimerler ve Özellikleri

Polimerler, monomer denilen çok sayıda reaktif küçük molekülün tekrarlayan birimlerini içeren makromoleküllerdir. Polimerlerin özellikleri; kimyasal bileşimleri, moleküler ağırlığı, moleküler yapısı ve morfolojisi ile belirlenir. Polimerler, iletken polimerlerin keşfine kadar bakır teller gibi iletkenleri çevreleyen yalıtım malzemeleri olarak kullanılmıştır. Bu iletken polimerler, ana zincirdeki omurga boyunca pi elektronlarının delokalizasyonunu sağlayan, dönüşümlü tek ve çift bağlar sebebiyle konjuge polimerler olarak adlandırılır. İletken polimerlerin keşfi ve gelişiminin bir sonucu olarak, Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa ve Alan G. MacDiarmid'e 2000 yılında Nobel Ödülü verilmiştir. Bu gelişmeden sonra özellikle kimya ve fizik alanında fotokimya, sensörler ve enerji depolama alanlarında yeni araştırma alanları oluşturuldu. Bunların yanı sıra, hızlı anahtarlama süresi, düşük maliyet, yüksek optik kontrast ve kolay erişilebilirlik nedeniyle konjuge polimerler organik ışık yayan diyotlar (organic light emitting diode – OLED), organik alan etkili transistörler (organic field effect transistor - OFET), organik güneş pilleri, elektrokromik aygıtlar ve sensörlerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır.

İletken polimerler oldukça geniş bir aileyi oluşturur ve sürekli olarak da bu aileye yeni polimer sınıfları eklenmektedir. Politiyofen, polianilin, polikarbazol, polipirol ve poliflorenler, poliheterosiklik bu yapılardan sadece birkaç tanesidir. Polipirol, politiyofen, poli(p-fenilenvinilen) ve bunların türevleri güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Politiyofenler organik güneş pili uygulamalarında en çok kullanılan yarıiletken polimerlerdir. En iyi bilinenleri, alkilenmiş elektron bakımından zengin olan tiyofenleri kullanan poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) dir. Bununla birlikte, P3HT düşük iyonizasyon potansiyeli nedeniyle oksidasyona yatkındır. Bu nedenle, birçok yeni konjuge polimer, oksidatif stabiliteyi arttırmak için geliştirilmiştir. P3HT' de tek bir monomer tekrarlar üitesi bulunduğundan, HOMO ve LUMO'nun delokalizasyonu, konjuge omurgaya nispeten eşit olarak yayılır.



Şekil 2. 5 Elektronik uygulamalarda yaygın kullanılan bazı iletken polimerler

2.5.1 Katkılama (Doping)

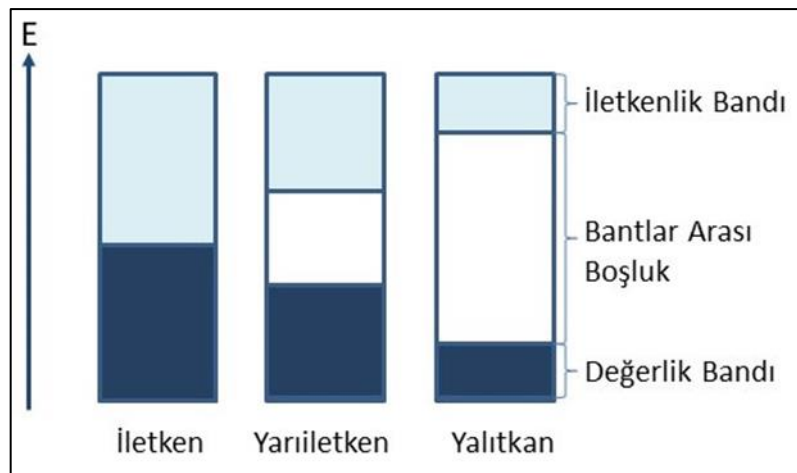
Konjuge polimerler elektriği iletebilmelerine rağmen, nötr durumlarında iletken değildirler. İletken polimerlerin, iletim bantlarının oluşumu sonucu elektronların akmasını sağlayan katkılama (doping) işlemi ile üretilebileceği yaygın olarak kabul edilmektedir. Bir polimere katkılama yapıldığında, konjuge sistemdeki gevşek elektronlar polimer zincirinden geçebilirler. Bu sayede yük akışı ve dolayısıyla elektrik akımı üretilebilir.

Konjuge polimerlerin bant boşluğu, HOMO seviyesinden bir elektronun uzaklaştırılması ya da LUMO seviyesine bir elektron eklenerek ayarlanabilir. İletkenliği sağlamak için gerekli olan yük taşıyıcıları, kısmi oksidasyon (p doping) için AsF_5 , I_2 gibi elektron akseptörlerin ya da kısmi indirgeme (n doping) için K, Na gibi elektron vericilerinin katılmasıyla sağlanabilir. Doping işleminin bir sonucu olarak, polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılan yük kusurları oluşturulabilir.

Doping işlemi iki şekilde uygulanabilir; bunlardan biri kimyasal, diğeri elektrokimyasal katkılamadır. Kimyasal katkılama, polimerin bir indirgeyici veya oksitleyici ajan ile reaksiyonuna dayanırken, elektrokimyasal katkılama bir oksidasyon veya indirgeme için polimere voltaj uygulanarak gerçekleştirilir. Proses, polimer omurgasından bir elektronun çıkarılması durumunda p tipi doping olarak tanımlanır. Tersine, n tipi doping işlemi sırasında, polimer zincirine bir elektron sokulması, negatif yüklü anyonlarla sonuçlanır.

2.5.2 Bant Aralığı

Valans bandı ile iletim bandı veya HOMO ile LUMO enerjileri arasındaki arasındaki fark, bant aralığı olarak bilinir. Bir malzemenin iletkenliği, bant boşluğu ile ilgilidir. Elektrik iletkenliğine göre malzemeler; yalıtkanlar, yarı iletkenler ve metaller olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılır. Şekil 2.6' da, yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerin enerji bantı boşlukları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 6 İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerin enerji bant aralığı

Bant boşluğu, yani HOMO ile LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farklılıkları, konjuge polimerlerin optik ve optoelektronik özelliklerinde önemli bir rol oynar. Bir polimerin bu özellikleri farklı stratejiler uygulayarak ayarlanabilir.

Organik güneş pili uygulamalarında kullanılacak konjuge polimerlerin bant aralığının ayarlanması, polimerlerin elektronik özelliklerini etkilediği için önemlidir. Polimerin bant boşluğu, polimerler çözelti fazında katı halde olduğu için daha yüksek bant boşluğuna sahip olabileceğinden, polimerin moleküler halinden etkilenir. Katı halde daha sert ve sıralı kristal yapı sağlanmakta, bu da moleküller arası etkileşimlerin artmasına neden olmaktadır. Polimer omurgasındaki aromatiklik arttığında moleküllerin bant aralığı artar.

Bant boşluğunun ayarlanması için yaygın olarak, elektron verici (donör - D) ve elektron alıcı (akseptör - A) monomerlerin birlikte polimerize edildiği verici-alıcı (D-A) yaklaşımı tercih edilir. D-A yaklaşımında, verici ve alıcı kısımları arasındaki moleküler orbitalin hibridizasyonu sayesinde yeni enerji bandı boşluğunun oluşması, bant boşluğunun azalmasına sebep olur. Bu azalma, UV-Vis absorpsiyonunda daha uzun dalga boyuna bir geçiş sağlar. D-A yaklaşımı, bant boşluğunun azalmasını sağlamakla birlikte konjuge polimerlerin enerji seviyelerini de kontrol eder.

2.5.3 Yük İletimi

Konjuge polimerlerin iletkenlik mekanizmasının anlaşılması için yük taşıyıcılarının hareketini anlamak gerekir ancak bu oldukça karmaşıktır. Polimerlere yapılan katkılama işlemi sonucunda, yük taşıyıcıları meydana gelir. Bir elektronun moleküle eklenmesi veya molekülden çıkarılması, onu çevreleyen atomik ve elektronik ortamın önemli yapısal gevşemelerine yol açacak ve bu da enerji bağında değişiklikler anlamına gelen komşu bağların bağ uzunluklarında değişikliklere yol açacaktır.

Elektriksel yüklerin polimer zinciri boyunca hareketi, ya aynı zincir üzerinde ya da bir zincirden diğerine taşınma şeklinde olabilir. Aynı zincir üzerinde taşınma, polimerin konjügasyon derecesine bağlı iken bir zincirden diğerine taşınma, polimer zincirlerinin birbirine ne kadar yakın olduğuna bağlıdır. İletkenlik, sadece

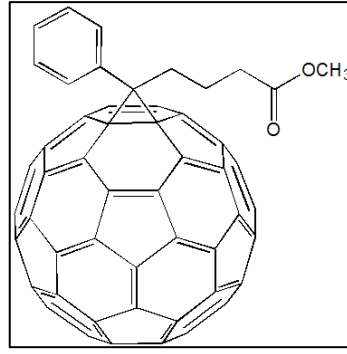
yüklerin taşınmasının bir sonucu değildir. Bundan başka, elektronların aynı zincirin konjüge kısımları arasında sıçraması ile de meydana gelir.

Genel olarak, iletken polimerlerdeki yük iletim mekanizmasını tanımlamak için iki yaklaşım vardır. Bunlardan ilki, iletim sürecini mikroskobik olarak ele alır. Mekanizma, 1933' te Landau tarafından önerilen sıçrama (hopping) modeli ile açıklanabilir. Bu yaklaşıma göre, yük iletimi, termoaktivasyonlu kafes titreşimlerine bağlı olarak iki bitişik molekül arasındaki yüklerin sıçradığı moleküller arası bir süreçtir. Bu sıçrama hareketi nonadiyabatik elektron transfer reaksiyonu olarak görülebilir.

İkinci yaklaşım ise, yüklerin makroskopik olarak iletimi ile ilgilidir. Bir amorf organik yarıiletken, katkılanan yük taşıyıcılarının uygulanan bir alanın etkisi altında sürüklendiği düzensiz atlamalı sahaların bir topluluğu olarak davranabilir.

2.5.4 Fuleren Türevleri

Bir hacim heteroeklem yapıda üretilen organik güneş pilinin ilk kez rapor edilmesinden bu yana pek çok şey değiştirilerek malzemeler ve cihaz imalatında uzun bir dizi iyileştirme başlatılmış, bu da ticarileşme eşiğinden uzak olmayan güç dönüşüm verimliliğine yol açmıştır. Bu sürede değişmeyen şey, elektron alıcısı olarak fuleren türevi malzeme kullanılmasıdır. Güneş pili uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan elektron alıcılarından bazıları, fulleren türevleridir. Fullerenler, yüksek elektron afiniteleri nedeniyle iyi elektron kabul etme özelliklerine sahiptirler ve yaygın olarak kullanılan iyi elektron verici polimerler ile aynı çözücülerde çözünebilmeleri, hacim heteroeklem yapıda hazırlanan güneş pillerinde döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanabilmeleri kolaylık sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında elektron alıcı malzeme olarak PC61BM kullanılmıştır (Şekil 2. 7).



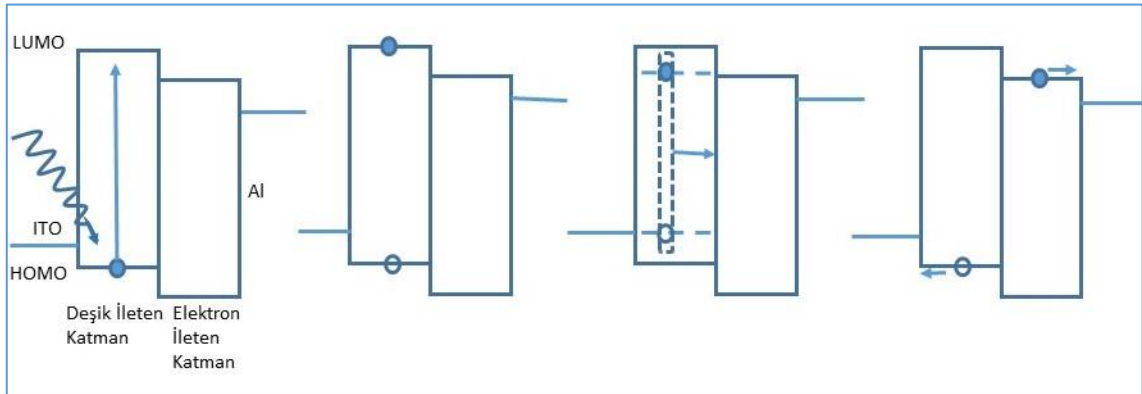
Şekil 2. 7 PC61BM moleküler yapısı

2.6 Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Polimerik güneş pillerinde, ışığın elektriğe dönüştürülmesinin fotovoltaiik süreci, dört adımdan oluşur (Şekil 2. 13).

İlk adım, eksiton oluşumuna yol açan ışık absorpsiyonudur. Işığa duyarlı yarı iletken organik madde üzerine yeterli enerjide ışık düşürüldüğünde, HOMO'daki elektronlar LUMO'ya uyarılır. Işık absorpsiyonu, donör-akseptör karışım katmanında gerçekleşir ve en fazla ışık absorplayan malzeme çoğu zaman ışığın düştüğü ilk malzemedir. Gelen fotonlar cihaza nüfuz eder ve ışığı belli bir verimlilikle absorplayan fotoaktif katmana ulaşır. Işık absorpsiyonunun verimliliği, filmdeki donör ve akseptörün optik absorpsiyon katsayısına bağlıdır; bu, molar absorpsivite veya molar sönüm katsayısı (tek bir molekülün ışık absorpsiyonunun içsel kapasitesi) ile sıkı bir şekilde ilişkilidir. Absorpsiyon katsayısı, organik malzemenin elektronik ve titreşimli enerjisel durumlarının dağılımına, yoğunluğuna ve bunlarla ilişkili geçiş anlarına bağlı olarak dalga boyu ile değişir. Ayrıca, HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki fark olarak tanımlanan yarı iletken bant aralığı, sadece bu bant aralığından büyük enerjili fotonların emilebileceği şekilde sınırlıdır. Bununla birlikte, genel olarak, absorpsiyon katsayısı, organik malzemeler için Si'den çok daha yüksektir. Bu yüzden, aktif katmanda kullanılan yaklaşık 100 nm'lik bir ince filmin, yansıtıcı bir arka kontak kullanıldığında, gelen ışığın %60' ı ile %90' ını absorbe etmesi için yeterlidir. Cihazın ışık emilim verimliliğini etkileyen ikinci faktör, fotoaktif filmin içindeki ışık yolu uzunluğudur. Bu esas olarak, düşük yüklü taşıyıcı ve organik malzemelerin eksiton hareketliliği ile sınırlı olan film kalınlığına bağlıdır. Aktif katmanın içindeki ışık penetrasyonunu ve yolunu

etkileyen diğer faktörler, cihaz katmanları ve cihaz / hava ara yüzündeki ara yüzlerde yansıma, kırılma ve saçılma. Özellikle, yansıma optik kayıplara neden olabilirken, cihazın içindeki saçılma ve kırılma olaylarının doğru bir şekilde yönetilmesi fotoaktif katmanın ışık absorpsiyonunun artmasına neden olabilir. Bir güneş hücresinin fotoaktif tabakasının ışık absorpsiyonu verimliliğini belirleyen üçüncü faktör, absorpsiyon spektrumu ile güneş ışıması arasındaki örtüşmesidir. Dünya dışı güneş radyasyonu (AM0), 5960 K sıcaklığında siyah bir cismin emisyonuna benzer bir enerji dağılımı ile yayılan foton akışından oluşur. Dünya'ya ulaştığında ise atmosfer tarafından filtrelenir. Yine de bazı dalga boyu bölgeleri zayıflatılmış radyasyon (AM1.5) ile benzer spektral özelliklere sahiptir. Toplam ışık gücünün yaklaşık yarısı, kızılötesi bölgede, düşük enerji radyasyonları aralığında yer alır. Aktif tabaka tarafından güneş ışınımının absorpsiyonu, güneş fotonları akışı ile bant aralığından daha büyük enerjiler üzerine entegre edilmiş absorpsiyon katsayısı arasındaki örtüşme ile belirlendiğinden, yarı iletken bant boşluklarının azaltılması ışık absorpsiyonunu artırır.



Şekil 2. 8 Işık absorpsiyonundan yüklerin toplanmasına kadar aygıtın çalışma prensibi

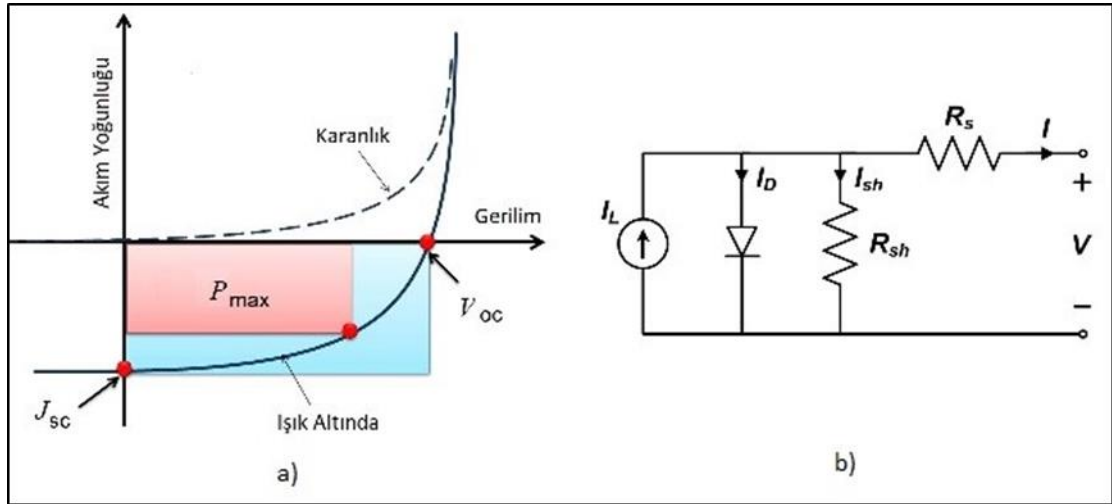
Işık absorpsiyonundan sonra, inorganik yarı iletkenlerde hemen serbest taşıyıcılar üretilirken, organik yarı iletkenlerde serbest taşıyıcılar üretmek için ek işlemler gerekir. Organik yarıiletkenlerde ilk olarak güçlü bir şekilde bağlı elektron-deşik çiftleri olan eksitonlar oluşur ve eksitonlar organik yarı iletkenin içine yayılır. Organik bir yarıiletken içerisindeki eksiton difüzyon uzunluğu genellikle yaklaşık 10-20 nm civarındadır ve eksiton ayrışması, verici ve alıcıya ait HOMO durumlarının dengelenmesi nedeniyle sadece verici ile alıcı arasındaki ara yüzeyde meydana gelir.

Organik yarıiletkenlerde yük transferi için iki mekanizma vardır; bant tipi taşıma ya da atlama (hopping) ile transfer. Bant aktarımı, inorganik yarıiletkenlerde tipik olarak gözlenen ve yarı iletkenin iletken bandını oluşturan elektronik durumlar üzerinden yüklerin ayrıldığı mekanizmadır. Bu mekanizma ile yük taşıma önemli enerji kayıpları olmadan gerçekleşir. Ters durumda, amorf organik yarıiletkenlerde olduğu gibi, iletken elektronik haller elektronik bantlardan ziyade daha lokalize olurlar. Komşu moleküller arasında yük taşıyıcı transferinin (ya da polaron difüzyonunun) meydana geldiği mekanizma, termal olarak aktive edilen atlamalı taşımacılıktır. Bant aktarımına kıyasla, bu mekanizmalar genel olarak daha az verimlidir ve amorf organik katıların kristalli organik ve inorganik yarı iletkenleriyle karşılaştırıldığında daha düşük yük hareketliliğinden sorumludur. Hacim heteroeklem organik güneş pillerinde kullanılan yarı iletken organik filmler genellikle amorf veya yarı kristalli olduklarından, yüklerin atlamalı transfer mekanizması genellikle baskındır.

Eksitonlar ara yüzeye ulaşamazlarsa, yeniden birleşirler ve absorbe edilen enerjiden foto-akım üretilmesini sağlamış olmaz. Bu nedenle, verimli biçimde elektrik enerjisi elde etmek için, eksitonlar rekombinasyondan önce ayrıştırılmalı ve elektrotlarda toplanmalıdır. Elektron veren materyalin iyonlaşma potansiyeli ile elektron alıcı materyalin elektron afinitesi arasındaki enerji farkı eksitonun bağlanma enerjisinden büyükse (bu genellikle 0,1 - 0,2 eV civarındadır) eksiton ayrışması enerji açısından elverişlidir. Donör akseptör arayüzeyindeki yük aktarımı genellikle 10^{-13} s' den daha kısa bir zaman aralığında yani çok hızlı gerçekleşir. Eksiton ayrışmasından sonra, elektron akseptör molekül üzerine aktarılırken,deşik donör molekülü üzerinde kalır. Bununla birlikte, pozitif ve negatif yükler hala elektriksel çekici güçler tarafından bağlıdır. Bu nedenle, yük çifti ayrışması için bir adım daha gereklidir. Uzamsal olarak ayrılmış fakat yine de donör-akseptör arayüzeyine bağlı olan elektron-deşik çifti arasındaki elektriksel çekimin üstesinden gelmek için, bir elektrik alan gerekir. Bu dâhili alan, esas olarak, cihazın iki tarafındaki elektrotların farklı iş fonksiyonları tarafından belirlenir. Bu fark çok düşükse, yük çiftinin rekombinasyonu çok olasıdır. Elektron vedeşik çifti birbirinden ayrılabilirse, elektrotlara ulaşabilirler ve bir foto-akım oluşabilir.

Bir organik güneş hücresinin performansı, Şekil 2. 9 (a)' daki gibi bir akım yoğunluğu-gerilim (J-V) eğrisi ile karakterize edilir. Aydınlatma altındaki genel akım yoğunluğu ile gerilim karakteristikleri Şekil 2. 9 (a)' da ve organik fotovoltaiik aygıtın elektrik devresi Şekil 2. 9 (b)' de gösterilmiştir.

Organik fotovoltaiik aygıt, karanlık ortamda diyot özelliği gösterirken; aydınlık ortamda akım-gerilim eğrisinde akım miktarı ile orantılı bir kayma oluşur ve güneş pili özelliği gösterir.



Şekil 2. 9 (a)Organik güneş pilinin karanlıkta ve ışık altında karakteristik akım yoğunluğu – gerilim eğrisi (b) Organik fotovoltaiik aygıtın elektrik devresi

Şekil 2.9 (a)' da verilen grafikteki V_{oc} ve J_{sc} değerleri sırasıyla açık devre gerilimi ve kısa devre akımıdır. Bu niceliklerle ilgili olarak detaylı bilgi sonraki bölümde verilecektir. Şekil 2.9 (b)' deki devrede gösterilen R_{sh} direncine şönt direnci denir ve yük taşıyıcılarının donör-akseptör ara yüzeyindeki rekombinasyonunu temsil eder. Seri bağlı R_s direnci ise arayüzeyden uzaktaki, mesela elektrotlar civarındaki birleşmeleri temsil eder. İyi bir cihaz performansı için R_s direnç değerinin küçük, R_{sh} direnç değerinin büyük olması gerekir.

2.7 Aygıt Tipleri

Organik fotovoltaiiklerde kullanılan malzemelerin iki önemli ihtiyacı karşılaması gerekir: Işığı soğurma ve yük iletimi. Işığın soğurulmasındaki en önemli özellik fotonun düşürüldüğü malzemenin bant aralığıdır. Daha önce bahsedildiği gibi organik yarıiletkenlerin bant aralığı sentez sırasında farklı stratejilerle

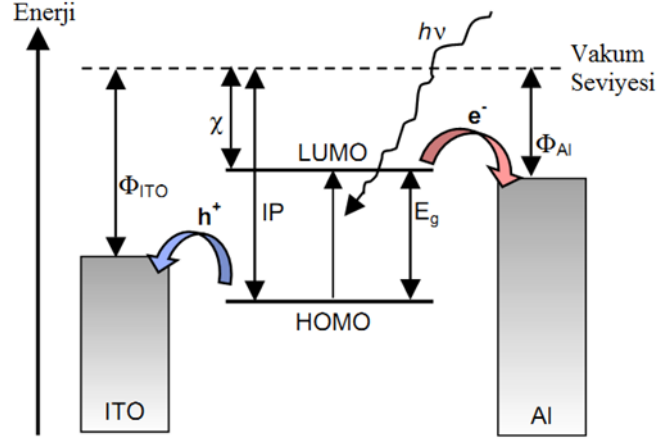
ayarlanabilir. Birçok organik malzemenin bant aralığı yaklaşık 2 eV civarındadır. Organik malzemelerin bant aralığının geniş olması, üzerine düşen güneş ışığının oldukça düşük bir aralıktaki kısmını soğurmasına sebep olur. Dünya yüzeyine ulaşan Güneş ışığının yaklaşık %75' i, bant aralığı 1,1 eV olan malzeme tarafından soğurulabilmektedir. Bant aralığı 2 eV ve üzerinde olan yarıiletken polimerlerin soğurma oranı ise %30 civarında kalmaktadır [8].

Organik yarıiletkenlerde foton soğurulduğunda oluşan eksitonların bağlanma enerjileri (0.1-1 eV) inorganiklere göre daha yüksektir. Eksitonlar için iki durum söz konusudur: Elektron ve deşikler elektrotlara ulaşmadan yeniden birleşebilir (rekombine olabilir) ya da elektrotlara ulaşarak elektrik akımı oluşmasını sağlayabilirler. Organik yarıiletkenlerde eksitonların difüzyon mesafesi, yani rekombine olmadan hareket edebildikleri mesafe oldukça kısadır (~10-20 nm). Bu sebeple yük taşıyıcı hareketliliği (mobilité), aktif katmanın kalınlığı ile ters orantılıdır ve yüklerin rekombine olmaması için aktif katmanın kalınlığı 100-200 nm civarında tutulmaktadır. Dengeli elektron ve deşik mobilitesi aygıt performansı açısından önemlidir. Mobilitéyi etkileyen faktörlerden biri de aygıt yapısıdır.

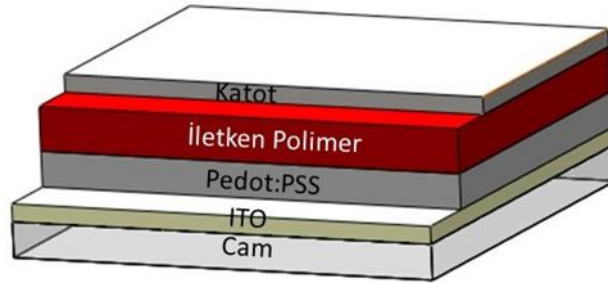
Normal yapıda üretilen güneş pilleri; tek katmanlı, iki katmanlı ve hacim heteroeklem yapı olmak üzere üç farklı biçimde tasarlanabilir. Bunların dışında, güç dönüşüm verimleri normal yapıya göre düşük olsa da, genellikle daha kararlı olduğundan tersinir yapıda güneş pilleri üretilmektedir.

2.7.1 Tek Katmanlı Güneş Pilleri

İlk üretilen güneş pilleri, iş fonksiyonları farklı iki metalik elektrot arasında sıkıştırılmış bir konjuge polimer tabakasından oluşur. Farklı iş fonksiyonlarına sahip metaller, bir fotovoltaiik cihaz için gerekli elektrik alanını ve asimetrik taşıyıcı ekstraksiyonunu üretmek için elektrot olarak seçilir (Şekil 2.10). İş fonksiyonları uygun şekilde seçildiğinde elektrot olarak saydam olması sebebiyle ITO (indiyum kalay oksit - indium tin okside) kaplı cam ile alüminyum, kalsiyum, gümüş, altın ya da vanadyum oksit' ten biri tercih edilmektedir (Şekil 2.11).



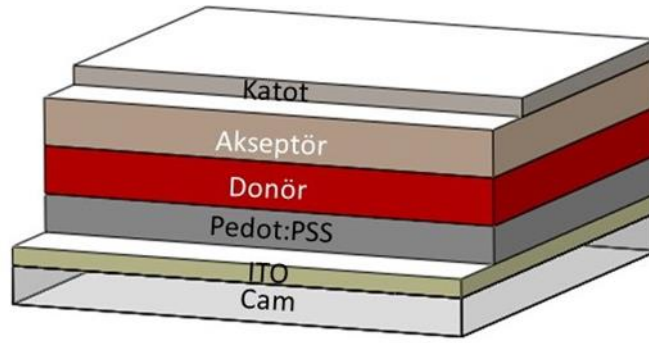
Şekil 2. 10 Tek katmanlı organik güneş pilindeki yük ayrışmasının şematik gösterimi



Şekil 2. 11 Tek katmanlı organik güneş pili yapısı

2.7.2 İki Katmanlı Güneş Pilleri

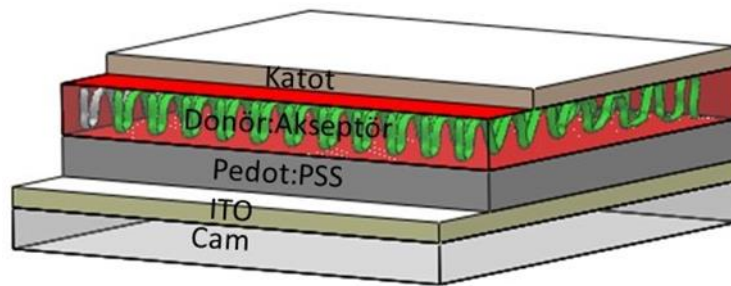
Bu yapıda oluşturulan organik güneş pillerinde, elektron ve deşik ileten, yani inorganik malzemelerdeki karşılığı p ve n tipi olan iki organik malzeme, yine farklı iş fonksiyonlarına sahip metalik elektrotlar arasına sıralı şekilde ince film olarak büyütülmektedir (Şekil 2.12). Tang 1986' da yaptığı çalışmada p tipi yarıiletken özellik gösteren ftalosiyanin türevi ile n tipi yarıiletken özelliği gösteren bir perilen türevini saydam iletken oksit bir elektrot ile yarı geçirgen metal bir elektrot arasına koyarak yaklaşık %1' lik bir güç dönüşüm verimi elde etmiştir [57]. Uzun yıllar referans alınan bu sonuç, yeni bin yılın başlarında yerini daha iyi sonuçlar veren güneş pilleri ile aşılmıştır.



Şekil 2. 12 İki katmanlı organik güneş pili yapısı

2.7.3 Hacim Heteroeklem Güneş Pilleri

Günümüzde, çoğu polimer güneş pili, hacim heteroeklem yapıda üretilmektedir (Şekil 2.13). Bu tür güneş hücrelerinde, donör malzeme (tipik olarak bir polimer) bir organik çözücü içinde bir akseptör (çözülebilir bir fullerene) ile karıştırılır ve daha sonra indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam altlık üzerine döndürülür ya da daldırılmalı kaplama yöntemiyle kaplanır. Çözücünün buharlaştırılması ve sonrasındaki işlemler sırasında, bir birbirine geçme ağının oluşturulmasıyla bir mikrofaz ayrışması gerçekleşir. Sonrasında deşik tutucu bir tabaka (örneğin lityum florid gibi) eklenebilir ve son aşamada bir metal elektrot (alüminyum) üst katman olarak büyütülür. Hacim heteroeklem yapı, yük ayrımı gerçekleştirebilecek donör ve akseptör malzemeler arasında daha geniş bir ara yüzey alanı oluşturduğu için aygıtın daha verimli çalışmasını sağlar.

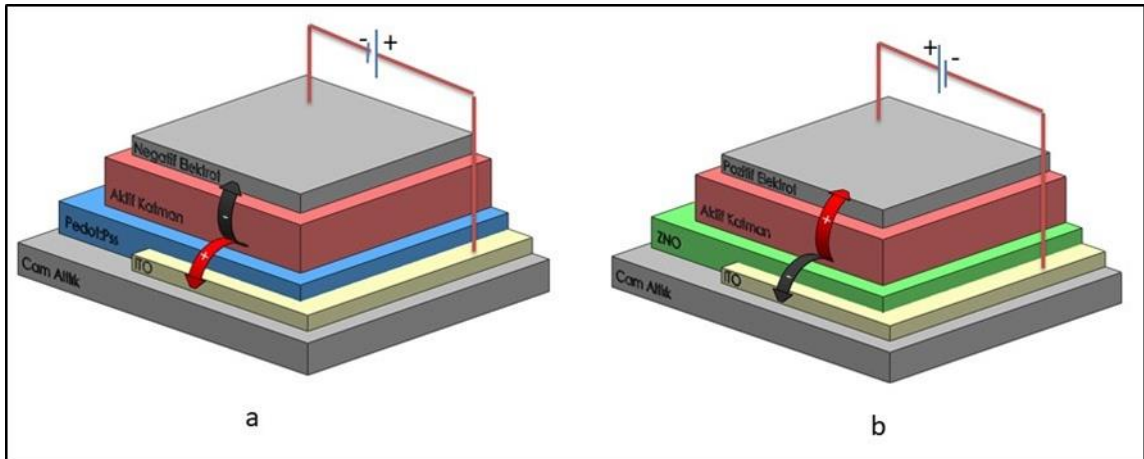


Şekil 2. 13 Hacim heteroeklem organik güneş pili yapısı

Bu tez çalışmasında, yeni sentezlenen donör özellikteki kopolimerler ile çözülebilir bir fullerene olarak PC61BM diklorobenzende karıştırılarak hacim heteroeklem yapıda organik güneş pilleri üretilmiştir.

2.7.4 Tersinir Yapıda Güneş Pilleri

Organik güneş pillerini normal yapı yerine tersinir yapıda üretmek, pillerin kararlılığını artırmak için tercih edilebilmektedir [58]. Tersinir yapıda organik güneş pillerinin normal yapıya göre daha kararlı olmasının birkaç sebebi vardır. Organik güneş pili geometrisinin tersine çevrilmesi ile aktif katman üzerinde, normal yapıdaki güneş pillerinde kullanılan ve hava ortamında oldukça kararsız olan düşük iş fonksiyonlu metal elektrotlar yerine, daha kararlı olan yüksek iş fonksiyonlu metal elektrotların kullanılması pillerin kararlılığını artırır. Ayrıca normal yapıdaki organik güneş pillerinde üst kontak olarak alüminyum, kalsiyum gibi kolay oksitlenen malzemelerin kullanılması, organik güneş pilinin yaşam ömrünü kısaltmaktadır. Normal yapıda ITO kaplı cam altlıklar üzerine deşik ileten katman olarak kaplanan PEDOT:PSS tabakasının asidik yapıda olmasından dolayı ITO'ya ve aktif katmana zarar vermektedir. Tersinir yapıda ise ITO kaplı cam altlık üzerine elektron ileten tabaka olarak ZnO ya da Ti_2O kaplandığı için bu sorun azalmaktadır. Bu tip güneş pillerinde çinko oksit (ZnO) ile kaplanmış aktif katman ışığı soğurur ve bu sayede aktif katmandan koparılan bir elektron ZnO 'nun iletkenlik bandına geçerek ITO tabakasına ulaşır. Şekil 2.14' te normal ve tersinir yapıdaki aygıt mimarileri ve yüklerin elektrotlara hareketleri gösterilmiştir.



Şekil 2. 14 (a) Normal yapıda (b) Tersinir yapıda aygıt mimarisi

2.8 Polimerlerin Özelliklerinin Organik Güneş Pili Performansına Etkisi

Konjuge bir polimerin bir güneş piline uygun olması, yani makul bir güç dönüşüm verimi elde etmek için uygun kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması gerektiğinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Bir polimerin organik güneş pili uygulamasında kullanılabilmesi için istenen özellikler: yüksek absorpsiyon katsayısı, düşük bant aralığı, yüksek yük taşıyıcı mobilitesi, kararlılık, elverişli karışım morfolojisi, uygun HOMO / LUMO seviyesi ve çözünürlüktür.

2.8.1 Yüksek Absorpsiyon Katsayısı

Fotovoltaiklerin çalışması için ilk adım foton absorpsiyonu olduğundan güneş pillerinde kullanılan polimerler için, film halindeki yüksek absorpsiyon katsayısı, başarılı bir uygulama için gereken ön koşuldur. BHJ karışımının alıcı bileşeni olarak genellikle kullanılan PCBM' nin 400 nm'den daha uzun dalga boylarındaki ışığı absorplaması yetersizdir. Bu nedenle polimerin, dalga boyu 400 nm'nin üzerinde olan ışığı yakalaması gerekir. Fotoaktif tabakanın güneş absorpsiyonunu artırmak için yapılması gerekenler; 1. Fotoaktif tabakanın kalınlığını artırmak, 2. Absorpsiyon katsayısını artırmak, 3. Polimerin absorpsiyon aralığının güneş spektrumu ile çakışmasını sağlamaktır. İlk strateji, polimerik yarı iletkenler için yük taşıyıcı hareketliliklerin düşük olmasından dolayı oldukça sınırlıdır. Fotoaktif katman kalınlığının artırılması, cihazın seri direncini önemli ölçüde artırır ve bu cihazı zor çalışır hale getirir. Ayrıca, kısa devre akımı (J_{sc}), şarj taşıyıcılarının düşük mobilitesinden dolayı azalabilir. Kalınlığı artırmanın sakıncalarından dolayı polimerin yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olmasını sağlamak daha uygun bir yaklaşımdır. Bant aralığı azaltılarak, polimerin 800 nm' den yüksek dalga boyundaki ışığı yakalaması sağlanabilir.

2.8.2 Düşük Bant Aralıklı Polimerler

Bant aralığı örneğin yaklaşık 2.0 eV olan tipik bir konjuge polimer, en fazla 600 nm'ye kadar dalga boyuna ve toplam güneş enerjisinin maksimum %25'ine sahip fotonları emebilir. Absorpsiyonun 1000 nm dalga boyuna ($E_g \sim 1.2$ eV olacak

şekilde) artırılmasıyla, güneş enerjisinin yaklaşık % 70 ila 80'i soğurulabilecek ve teorik olarak iki ya da üç faktör ile verimlilik artışı sağlanabilecektir. Düşük bant aralıklı polimerler ile ilgili endişelerden biri, bir polimerin daha uzun dalga boyunda ışığı absorbe etmesi durumunda, kısa dalga boyunda bir emme boşluğunun olacağı ve bu aralıkta elektron dönüşüm verimliliğinde azalma olacağıdır. Bu konuda absorpsiyon boşluğu oluşmasını engellemek için yaklaşımlardan biri, hem büyük hem de düşük bant aralıklı iki polimerin aynı anda kullanıldığı tandem bir güneş hücresi üretmektir. Fakat burada yine yukarıda bahsedildiği gibi aktif katmanın kalınlığı arttığından yük taşıyıcılarının ayrışması zorlaşarak verim azalabilecektir.

2.8.3 Yüksek Yük Taşıyıcı Mobilitesi

Fotoaktif katmandaki polimerlerin yük taşıma özellikleri güneş pillerinin verimliliği açısından çok önemlidir. Polimerin yük taşıyıcı hareketliliğinin artırılması, fotovoltaiik işlem sırasında üretilen elektronların ve deşiklerin difüzyon uzunluğunu artırır ve aynı zamanda aktif katmandaki rekombinasyonla foto-akım kaybını azaltır, böylece polimer vericiden PCBM alıcısına yük transfer verimi artar [59]. Fotoaktif tabakanın bu yük taşıma özelliği, hem donör hem de alıcı olarak kullanılan polimerin yük taşıma davranışı ile ilişkilidir. Saf PCBM ince filmin elektron taşıma özelliği yaklaşık $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak bildirilmiştir ve bu değer yüksek fotovoltaiik performans için tatmin edicidir [60]. Bununla birlikte, polimer ince filmlerde serbest yük taşıyıcıların hareketliliği 10^{-3} ila $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ arasındadır ve bu değer aygıtın verimini oldukça sınırlar [60]. Bu nedenle, polimerin yük taşıyıcı hareketliliğinin artırılması aygıtın veriminin artırılması için umut vaadedicidir.

2.8.4 Fuleren Türevleri ile Uygun Karışım Morfolojisi

Fotoaktif katmanın morfolojisinin cihaz performansını önemli ölçüde etkileyebileceği birçok çalışma ile doğrulanmıştır [61]. Bununla birlikte, polimer/PCBM karışımının morfolojisini kontrol etmek hala oldukça zordur. Bu konudaki çalışmalar ilerledikçe, laboratuvarlarda morfolojiyi ve güneş pili cihazlarının performansını iyileştirmek için çeşitli güvenilir ve verimli yöntemler geliştirilmiştir. İlk yöntem, solvent seçimini, çözeltinin konsantrasyonunu ve döndürme hızını değiştirerek solvent buharlaştırma sürecini kontrol etmektir.

Yavaş buharlaşma işlemi, polimer zincirlerinin daha düzenli bir yapı halinde kendiliğinden organize olmasına yardımcı olur, bu da daha yüksek bir konjugasyon uzunluğu ve absorpsiyon spektrumunun daha uzun dalga boyu bölgesine kayması ile sonuçlanır. Aktif katman döndürmeli kaplama ile kaplanacağında polimer/PCBM karışımını çözmek için çözücü olarak klorobenzenin, toluen veya ksilene üstün olduğu bildirilmiştir [62]. PCBM molekülü klorobenzen ve hatta diklorobenzen içinde daha iyi çözündüğünden, kümeler oluşturma eğilimi klorobenzen/diklorobenzen içinde baskılanır.

İkinci yöntem, film kaplama işleminden sonra termal tavlama uygulamasıdır. Morfolojiyi kontrol etmek için tavlama sıcaklığı ve süresini optimize etmek şarttır. Kontrollü tavlama işleminde, hacim heteroeklem yapıda olacak şekilde karıştırılan polimer ile PCBM, fotoaktif katmandaki eksitonların ayrılması ve yüklerin yayılması için elverişli daha iyi bir karışık ağ oluşturma eğilimindedir.

2.8.5 Kararlılık

Organik güneş pillerinin kararlılığı, ticarileşme açısından önemli olduğundan, dünya çapındaki birçok araştırma grubu tarafından ilgilenilen konulardan biridir. Ticarileşmesi açısından, dayanıklılıktan ziyade maliyetine daha fazla dikkat edilse de, organik güneş pillerinin, oldukça uzun bir çalışma ömürlü olan Si-bazlı güneş pilleriyle rekabet etmesi istenmektedir. Güneş pili cihazlarının hava kararsızlığına temel olarak polimerin havadaki nem ile degradasyonu, düşük iş fonksiyonlu elektrotta oksidasyon ve fotoaktif tabakanın morfolojisinin degradasyonu neden olur. Konjuge bir polimerin bu kadar uzun ömürlü olması için, hava oksidasyon eşiğinin altında HOMO enerji seviyesini gerektiren oksijen oksidasyonuna karşı kendinden kararlı olması gerekir. Aygıt mimarisi de konjuge polimerin havadan ve nemden korunmasıyla dışsal stabilite sağlayabilir.

Organik güneş pillerinin kararlılıklarını araştırmanın en iyi yolu, fotovolttaik özelliklerinin zamana bağlı değişimini değerlendirmektir. Bir organik güneş pilinin kararlılığını değerlendirmek için, farklı gruplar tarafından aynı koşullarda üretilen organik güneş pillerinin yaşam ömürlerinin test sonuçlarını birbiri ile karşılaştırmak gerekir. Farklı bölgelerdeki çalışma grupları tarafından yapılan

kararlılık çalışmalarında bazı tutarsızlıklar gözlenmiştir. Bunlara ek olarak, organik malzemeler ile üretilen aygıtlar çevresel faktörlere duyarlı olduğu için en ufak bir değişim bu sistemlerin kararlılıklarında önemli farklılıklara neden olabilmektedir. Farklı çalışma gruplarından gelen kararlılık testleri sonuçlarında tutarlılık sağlanması amacıyla ölçümler için bir standart oluşturulmasına karar verilmiştir. Organik güneş pillerinin bozunum ve kararlılıklarını belirlemek için belirli sıcaklık, nem, ışık etkisi gibi değişkenlerde bir standart oluşturmak amacıyla yapılan çalışma ve toplantılar sonucunda, Uluslararası Organik Fotovoltaiklerin Kararlılığı Zirvesi'nde ISOS test prosedürleri oluşturulmuştur [63]. 2008 ile 2010 yılları arasında, organik güneş pillerinin kararlılığının incelendiği 3 ISOS protokolü gerçekleştirilmiştir. Bu test protokolleri, karanlık, dış ortam, laboratuvar ortamında yaşlandırma ve ısısal döngü testleri olmak üzere farklı kategorilere ayrılmaktadır. Her bir kategori de kendi arasında temel seviye (1), orta seviye (2) ve gelişmiş seviye (3) olmak üzere 3 bölüme ayrılmaktadır. Bütün bu prosedürlerin amacı, deneye katılan laboratuvarlardan gelen sonuçların karşılaştırılmasında tutarlılığın sağlanmasıdır. TÜBİTAK Malzeme Enstitüsü'nde, tez çalışmalarımız kapsamındaki deneyleri de gerçekleştirdiğimiz Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı da bu protokole katılan laboratuvarlar arasındadır.

Tablo 2. 1 Karalıktaki yapılan ISOS testleri

KARANLIKTA YAPILAN TESTLER			
Test adı	ISOS D1	ISOS D2	ISOS D3
Sıcaklık	Oda sıcaklığı (23°C)	65°C/85°C	65°C/85°C
Bağıl Nem	Ortam nemi	Düşük seviyede ortam nemi	%85
Çevre	Atmosfer ortamı	Fırın	İklimlendirme kabini
Karakterizasyon İçin Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici ya da Güneş ışığı	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici

Tablo 2. 2 Laboratuvar ortamında yapılan ISOS testleri

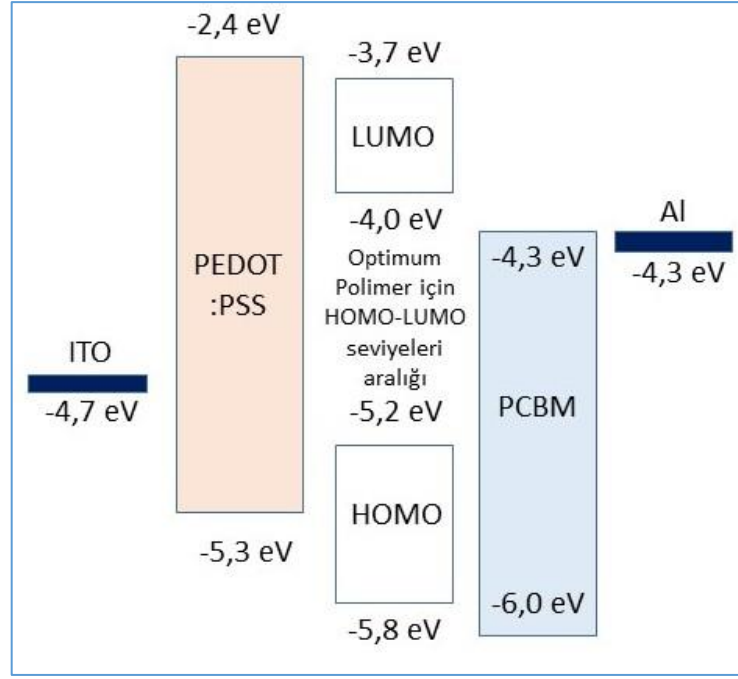
LABORATUVAR ORTAMINDA YAPILAN TESTLER			
Test adı	ISOS L1	ISOS L2	ISOS L3
Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici
Sıcaklık	Oda sıcaklığı (23°C)	65°C/85°C	65°C/85°C
Bağıl Nem	Ortam nemi (% 50)	Ortam nemi (% 50)	Ortam nemi (% 50)
Çevre	Işık altında	Işık altında ve sıcak ortam	Işık altında sıcak ve nemli ortam
Karakterizasyon için Işık Kaynağı	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici	Güneş benzeştirici

Güneş pillerinin kararlılıklarını incelemek amacıyla oluşturulan ISOS test prosedürlerinden bazılarının detayları Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’ de verilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ortam koşullarında güneş benzetici altında (ISOS-L-1) ve iklimlendirme kabiniinde (ISOS-D-3) bekletilen aygıtların fotovoltaiik özelliklerinin zamana bağlı değişimleri incelenmiştir.

2.8.6 Uygun HOMO-LUMO Seviyesi

Polimerin HOMO-LUMO seviyeleri, organik güneş pilinin verimini etkiler. Örneğin, oksitlenecek olan malzeme molekülünün HOMO enerji seviyesi, malzemenin havaya karşı kararlılığını etkiler. Havanın oksidasyon eşiği, vakum seviyesine karşı -5.2 eV ~ -5.3 eV civarındadır. Bu nedenle, polimerin HOMO seviyesi hava kararlılığı sağlamak için bu değerden daha fazla olmamalıdır. İkincisi, maksimum açık devre voltajı (VOC), PCBM'in LUMO enerji seviyesi ile polimerin HOMO enerji seviyesi arasındaki farkla ilişkilidir. Bu nedenle, cihazda yüksek VOC elde etmek için polimerin HOMO seviyesi oldukça düşük olmalıdır.



Şekil 2. 15 BHJ güneş pilinde akseptör olarak PC60BM ile donör olarak kullanılan polimerin optimum HOMO / LUMO enerji seviyesi [64]

Hacim heteroeklem karışımındaki donör polimerden akseptöre etkin elektron transferini sağlamak için, polimer malzemenin LUMO enerji seviyesi, alıcının LUMO enerji seviyesinin en az 0.2-0.3 eV üzerinde olmalıdır. Bu bilgilere dayanarak donör polimerin HOMO - LUMO seviyelerinin optimum değerleri Şekil 2. 15' teki gibidir.

2.8.7 Çözünürlük

Güneş pili uygulaması için sentezlenen polimerlerin, NMR spektroskopisi gibi çözelti bazlı karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilebilmeleri için makul bir çözünürlüğe sahip olması gerekir. Aynı zamanda, çözünürlüğü zayıf olan polimer, döndürmeli kaplama ile oluşturulan ince filmin elverişsiz mikroskobik morfolojisi nedeniyle cihaz performansının düşmesine sebep olur. Polimer omurgasına tutturulmuş olan alifatik zincirler, polimerin çözünürlüğünü sağlamak için esastır. Alkil zincirlerinin kullanımına ilişkin bazı kurallar arasında; 1) daha uzun zincir polimerin çözünmesini sağlamak, kısa zincirinkinden daha kolaydır, 2) dallı zincir polimerin çözünürlüğü, doğrusal zincirli polimerden daha iyidir, 3) polimer omurgası ne kadar katı ya da düzlemsel ise, o kadar fazla ve daha uzun alkil zincirlerine ihtiyaç duyulur. Bu tez çalışmasında, organik güneş pillerinin

verimlerinin iyileştirilmesi amacıyla geniş görülebilir ışık absorpsiyonu elde etmek için BTz ve BDT birimleri ile birleşmek üzere farklı süstitüsyona sahip kinoksal kısımlar seçilerek ditiyofen türevi kopolimerler sentezlenmiş ve ayrıca yukarıdaki bilgiler ışığında bu polimerler, düşük bant aralığına sahip olacak şekilde tasarlanmışlardır.

Ayrıca organik güneş pillerinde kararlılığın düşük olması önemli sorunlardan biri olduğundan, aygıtların ortam koşullarından etkilenmesini minimuma indirmek için, ince ve hafif olması sebebiyle de tercih edilen atomik katman biriktirme yöntemi ile enkapsülasyon yapılmış ve soljel yöntemiyle sentezlenmiş ZnO katman ile tersinir yapıda güneş pilleri üretilmiştir.

Bu bölümde, bu tez çalışmasında üretilen organik güneş pilleri ile ilgili yapılan deneyler sırasında uygulanan yöntemler ve karakterizasyon teknikleri kısaca açıklanacaktır. İlk olarak, ince filmleri büyütme ve biriktirme tekniği süreçlerinin temel özelliklerinden bahsedilecektir. Daha sonra, akım yoğunluğu ile gerilim ilişkisinden elde edilen fotovoltaiik özellikler, UV-Vis spektroskopisi ile ışık absorpsiyonu tayini, atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscopy - AFM) ile yüzey görüntüleme gibi karakterizasyon teknikleri kısaca açıklanacaktır.

3.1 İnce Film Kaplama Teknikleri

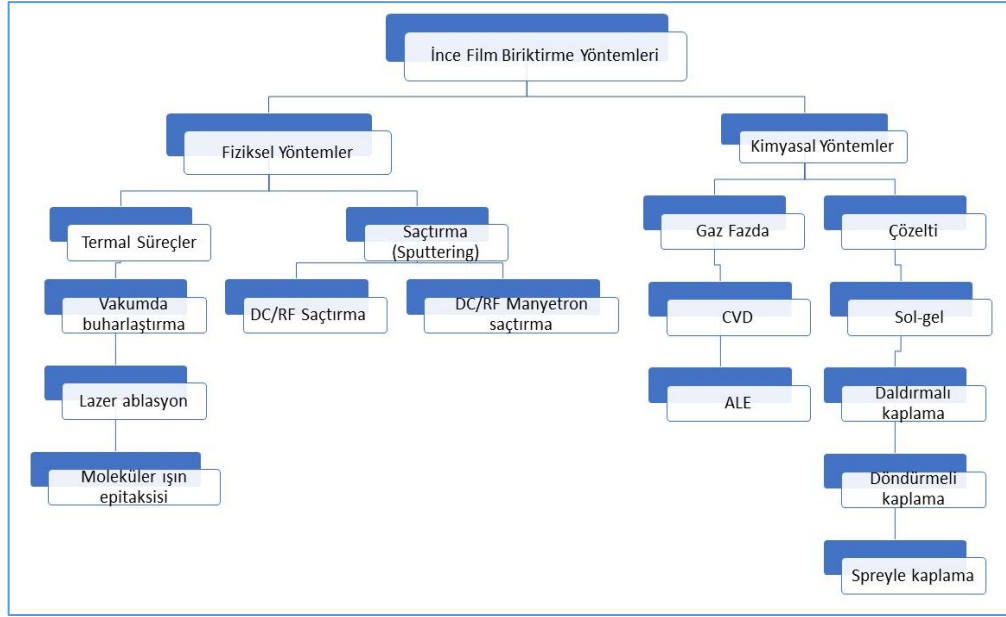
Bir ince film, atomik / moleküler / iyonik madde türleri ile yoğunlaştırılarak oluşturulan yarı iki boyutlu bir materyal olarak tanımlanabilir. Tek bir kristal substrat (altlık) üzerindeki ince filmlerin üretimi, ayrı ayrı atomların birikmesiyle yapılır. İnce filmler, elektronik cihazlar, enstrüman sert kaplamaları, optik kaplamalar, dekoratif parçalar v.b. gibi farklı cihazlar yapmak için yarım yüzyıldan uzun bir süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce film teknolojisi, iyi kurulmuş bir malzeme teknolojisi olmasına rağmen, yirmi birinci yüzyılın talebi olan nanoyapılı malzemeler ve süperyapılar gibi yeni malzemelerin geliştirilmesi için halen gelişmeye devam etmektedir. İnce film teknolojisi hem eski hem de güncel bir malzeme teknolojisidir ve ellili yılların ikinci bölümünde elektronik cihaz yapım uygulamaları ile ilgili olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Tek bir kristal substrat üzerinde ince film biriktirmek için, termal buharlaştırma, kimyasal ayrıştırma ve enerji kaynaklarının ya da fotonların ışınlanması ile kaynak malzemelerin buharlaşması gibi çeşitli teknikler mevcuttur. Genel olarak, ince filmlerin büyütülme süreci aşağıdaki özellikleri içerir.

1. Herhangi bir biriktirme tekniği ile oluşturulan tüm malzemelerin ince filmleri, nükleasyon (çekirdeklenme) ve büyüme aşamaları ile devam eden rastgele bir nükleasyon süreci ile başlar.
2. Nükleasyon ve büyüme aşamaları, büyüme sıcaklığı, büyüme oranı, malzemenin kimyası ve substrat ile bunların yapısı gibi çeşitli birikme koşullarına bağlıdır.
3. Nükleasyon aşaması, elektron veya iyon bombardımanı gibi harici işlemler ile önemli ölçüde değiştirilebilir.
4. Film mikroyapısı, ilişkili kusur yapısı ve film stresi, çekirdeklenme aşamasında birikme koşullarına bağlıdır.
5. Kristal fazı ve filmlerin oryantasyonu, substratın yapısının yanı sıra, biriktirme koşullarından etkilenir.
6. Film kompozisyonu, kristal faz ve oryantasyon, film kalınlığı ve mikroyapı, filmin temel özellikleridir ve biriktirme koşulları ile kontrol edilebilir.

Tipik bir ince film biriktirme sürecini teşkil eden üç temel aşama, (i) uygun atomik, moleküler veya iyonik türlerin üretimi, (ii) bu türlerin bir ortam vasıtasıyla substrata taşınması ve (iii) Katı bir çökelti oluşturmak için doğrudan veya bir kimyasal ve / veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla substrat üzerinde yoğunlaşmadır.

İşlemin yapısına bağlı olarak, ince film büyütmek için kullanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal yöntemlere ayrılabilir. İnce film biriktirme teknikleri Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



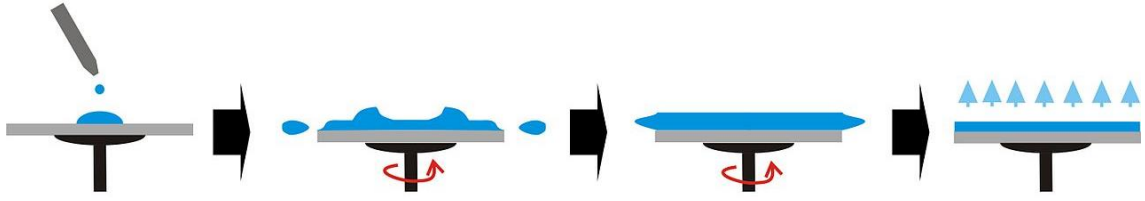
Şekil 3. 1 İnce film kaplama yöntemleri

Bu tez çalışmasında yük ileten katman ve aktif katman, bir çözeltiden kaplama yöntemi olan döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplanmış, metal elektrot ise vakumda buharlaştırma ile biriktirilmiştir. Bu yöntemlerden aşağıda kısaca bahsedilecektir.

3.1.1 Döndürmeli Kaplama (Spin Coating) Yöntemi

Döndürmeli kaplama, düz yüzeyler üzerinde homojen ince filmlerin oluşturulması için oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Genellikle, düşük hızda dönen ve eğrilmeyen alt tabakanın merkezine küçük bir miktar kaplama malzemesi yerleştirilir. Daha sonra kaplanacak malzemeyi merkezkaç kuvveti ile yaymak için substrat yüksek hızda döndürülür. Döndürmeli kaplamanın avantajı, birkaç nanometre ile birkaç mikron kalınlık arasında değişen çok düzgün filmlerin hızlı ve kolay bir şekilde üretilebilmesidir. Döndürme hızına ve süresine göre farklı kalınlıklarda ince filmler elde edilebilir.

Döndürmeli kaplama genellikle bu sırada dönen bir substratın yüzeyi boyunca bir solvent içinde istenen malzemenin bir çözeltisini kaplayarak eşit bir şekilde bir ince tabakanın (bir kaç nm ila birkaç μm) uygulanmasını içerir.



Şekil 3. 2 Döndürmeli kaplama yöntemi ile ince film kaplanmasının şematik gösterimi

İlk önce, substrat üzerine bir çözücü içinde çözülmüş molekülleri içeren çözelti damlatılır. Ardından, alt tabaka döndürülerek çözeltinin substrat üzerine dağılması sağlanır. Çözelti, substrat döndürülmeye başlandığı sırada da damlatılabilir. Çözelti substrat üzerine homojen şekilde dağıldıktan sonra substrat, ısıtıcı üzerine konularak çözücünün ortamdan uzaklaştırılması sağlanır. Bu işleme tavlama (annealing) işlemi denir ve tavlama işlemi sırasında ısıtıcının sıcaklığının, malzemenin molekül yapısını bozmayacak ve çözücünün ortamdan uzaklaşmasını sağlayacak şekilde ayarlanması önemlidir. Bundan dolayı, organik güneş pilleri hazırlanırken optimizasyon çalışmaları kapsamında tavlama sıcaklığının güneş pilinin fotovoltaiik parametrelerini nasıl etkilediği genellikle incelenmektedir.

Genel olarak kaplanan ince filmin kalınlığı (t), kaplama hızına (w) bağlı olarak aşağıdaki gibi ilişkilidir.

$$t = \frac{1}{\sqrt{w}} \quad (3.1)$$

Bir filmin kesin kalınlığı, malzeme konsantrasyonuna ve çözücü buharlaşma oranına, ki bu da çözücü viskozitesine, buhar basıncına, sıcaklığa ve lokal neme bağlıdır. Döndürmeli kaplama yöntemiyle elde edilen filmin kalınlığı elipsometri ya da yüzey profilometrisi ile ölçülür.

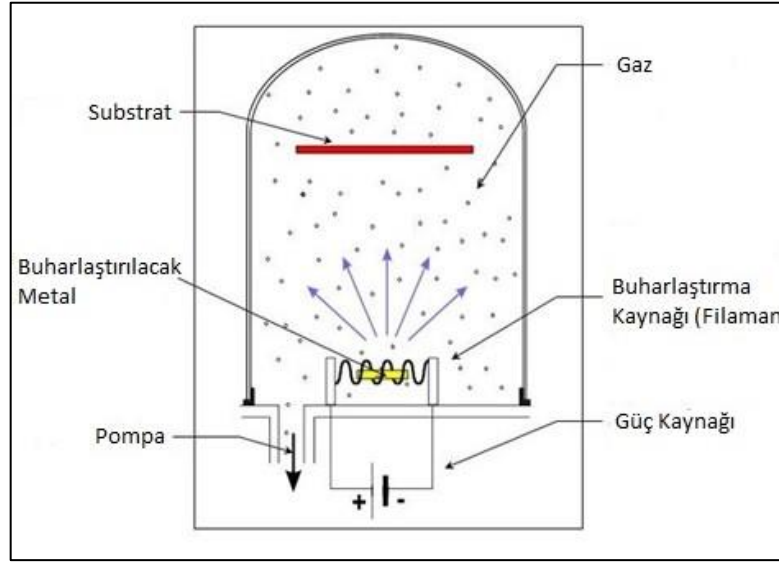
• Kaplama Hızı

Genel olarak, döndürmeli kaplamada, 1000 rpm (revolution per minute – bir dakikadaki dönüş sayısı) 'den itibaren nispeten kolaylıkla homojen yapıda filmler üretilir, ancak yaklaşık 500 veya 600 rpm'ye kadar iyi bir film kalitesi elde edilebilir. Maksimum kaplama hızı ise 8000 rpm'ye ulaşabilir. Yaklaşık olarak 6000

rpm'de 10 nm'lik bir film kalınlığı elde edilen bir çözelti ile 600 rpm'de 32 nm civarında bir kalınlık elde edilir ve daha kalın bir film gerektiğinde, çözelti konsantrasyonunun ayarlanması gerekir.

3.1.2 Termal buharlaştırma

Termal buharlaştırma, basıncı 10^{-6} Torr'un altındaki bir vakum odasında kaynak materyallerini buharlaştırma ve buharlaşan parçacıkları bir substrat üzerinde yoğunlaştırma işlemidir. Bu işlemde, termal enerji, bir substrat üzerine biriktirmek üzere atomların buharlaştırıldığı bir kaynağı besler. Kaynak malzemenin ısıtılması, çeşitli yöntemlerden herhangi biri ile gerçekleştirilebilir. En basit olan yöntem, bir telin veya buharlaştırılacak malzemenin tutturulduğu ısıya dayanıklı metal şeridin dirençli ısınmasıdır. Buharlaşan atomlar, buharlaştırma odasında azalan arka plan basıncından geçer ve substrat yüzeyinde yoğunlaşır.



Şekil 3. 3 Termal buharlaştırma sistemi

3.2 Organik Güneş Pillerinin Karakterizasyonu

3.2.1 Akım-Gerilim Karakterizasyonu

Fotovoltaik hücreler, AM 1,5 spektrumu olarak adlandırılan dünya yüzeyine $48,2^\circ$ lik açıyla gelen bir fotovoltaik spektrum ile eşleşen 1000 W/m^2 ışık altında karakterize edilir. Açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}), dolum faktörü (FF)

ve güç dönüşüm verimi (PCE) gibi parametreler, PV hücrelerinin performansını nicel olarak analiz etmek için kullanılır.

3.2.1.1 Açık Devre Gerilimi

Açık devre gerilimi (V_{oc}), akım sıfır olduğunda devrede görülen gerilimdir. Aygıttan elde edilen en yüksek gerilimdir. Organik güneş pillerinde açık devre gerilimi, donörün HOMO enerji seviyesi ile akseptörün LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar fazla olursa açık devre gerilimi de o kadar büyük olur. Açık devre gerilimi, metal kontak ve aktif katman olarak kullanılan malzemenin özelliğine ve ışığın şiddetine bağlı olarak da değişiklik gösterir. Işığın parlaklığının artmasıyla V_{oc} logaritmik olarak artar.

3.2.1.2 Kısa Devre Akımı

Kısa devre akımı (I_{sc}), aygıtta gerilim uygulanmıyorken aydınlatma altında elde edilen akımdır. I_{sc} , ışık etkisiyle üretilen yük taşıyıcı yoğunluğu ve organik yarıiletkenlerdeki yük taşıyıcı hareketliliği ile belirlenir:

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (3.2)$$

Denklem 3.2'de, n taşıyıcı yük yoğunluğu, e elementel yük, μ mobilite (yük hareketliliği) ve E elektrik alandır. Kısa devre akımı (I_{sc}), fotovoltaiik hücre alanının artmasıyla arttığından, genellikle fotovoltaiik hücreleri karşılaştırmak için kısa devre akım yoğunluğu, $J_{sc} = I_{sc}/A$ kullanılmaktadır. Yük taşıyıcı yoğunluğunu artırmak için yarıiletkenin bant aralığı düşük, absorplanan ışığın spektrumu geniş olmalıdır. Ayrıca, yük taşıyıcı hareketliliği organik yarıiletken ince filmlerin morfolojisine duyarlı olduğundan, morfolojiyi iyi hale getirmek için farklı malzeme katkılama, farklı çözücü ve kaplama yöntemleri geliştirme gibi çalışmalar uygulanmaktadır.

3.2.1.3 Dolum Faktörü

Dolum faktörü (FF), organik güneş hücrelerinin maksimum elektrik gücünün (P_{max}) açık devre voltajı ve kısa devre akımının çarpımına oranı ile elde edilir ve fotonla üretilen yük taşıyıcılarının güneş hücresinden ne kadar kolay alındıklarının bir ölçüsünü verir. FF, bu nedenle fotovoltaiik hücrenin kalitesinin bir göstergesidir. Hücrenin $I - V$ davranışının ideallikten sapmasını temsil eder. Bu sapmalar hem

hücrenin idealite faktörü, hem de elektrik dirençlerinden önemli ölçüde etkilenir. R_s 'nin yüksek ve R_{SH} 'nin düşük olması, FF'nin daha düşük olmasına ve sonuç olarak daha düşük hücre verimliliğine yol açar. Temas dirençlerini (dolayısıyla R_s 'yi düşürerek) azaltma stratejileri, tampon katmanların ve elektrotların doğru seçimini ve işlenmesini içerirken, yük ayırma işlemi yer alan enerjik ve kinetiğin kontrolü ve ayarlanması gibi donör-akseptör ara yüzeyini (dolayısıyla R_{SH} 'yi artırarak) şönt akımları azaltma stratejileri, BHJ morfolojisinin geliştirilmesini içerir.

P_{max} , I-V eğrisinde Şekil 2.9 (a)'da gösterildiği gibi belirlenir.

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (3.3)$$

3.2.1.4 Güç Dönüşüm Verimi

Güneş pili güç dönüşümü verimliliği, güneş pilinin elektrik çıkışının, hücrenin maruz kaldığı gelen ışık gücüne oranıdır. Güç dönüşüm verimi (Power conversion efficiency, PCE), çıkış gücü yoğunluğunun maksimum güç noktasındaki değerin (P_{max} , W/m²) gelen ışık ışınıyla (P_L , W/m²) oranından elde edilir.

Standart sıcaklık (25° C) ve aydınlatma koşullarında ölçülen PCE ($P_L = 100$ mW/cm² ve AM1.5 spektral şekil), herhangi bir güneş pili için denklem 3.4' teki gibi hesaplanan geleneksel verimlilik değeridir.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_L} \quad (3.4)$$

3.2.1.5 Kuantum Verimi

Güneş hücrelerini karakterize eden bir diğer önemli fotovoltaiik parametre, gelen fotonlardan üretilen akım verimliliği (incident photon to current efficiency, IPCE) olarak da adlandırılan harici kuantum verimliliği (external quantum efficiency, EQE)'dir. EQE, güneş pilinden çıkarılan fotoindüklenmiş yüklerin sayısı ile gelen fotonların sayısı arasındaki oran olarak tanımlanır. EQE, absorbe edilmiş fotonların hücre içindeki yüklere dönüşmesini temsil eden dahili kuantum verimliliğinden (internal quantum efficiency, IQE) daha küçüktür, çünkü EQE'de aktif tabakanın ışık emme kapasitesi ile yansıma ve saçılmaya bağlı olası kayıplar da dikkate alınır.

Bu tez çalışmasında donör akseptör oranlarında optimize değerleri belirlemek için üretilen pillerin IPCE (gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi) ölçümleri, Oriel Quantum Efficiency Measurement cihazı ile 300 W Xenon ışık kaynağı ile 350-1100 nm dalga boyu aralığında ışık uygulanarak alınmıştır.



Şekil 3. 4 IPCE cihazı fotoğrafı

3.2.2 UV-Vis Karakterizasyonu

Moleküller ve katılarda elektronik geçişleri incelemek amacıyla yaygın olarak optik radyasyonun absorpsiyonu kullanılan nicel optik spektroskopik analiz tekniği, UV-Vis-NIR spektroskopisi olarak adlandırılır. Ultraviyole (dalga boyu 200-400 nm) bir ışık kaynağı tarafından yayılan elektromanyetik radyasyonlar ile görünür (dalga boyu 400-800 nm) ve yakın kızılötesi (dalga boyu 800-2500 nm) bölgelerdeki ışık spektrumu, moleküllerdeki elektronlar tarafından absorbe edilerek valans enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine geçiş gerçekleşir. Bu, gelen fotonun dalga boyuna bağlı olan optik absorpsiyon ile sonuçlanır. Absorpsiyonun gerçekleşmesi için temel koşul, gelen fotonun enerjisinin, izin verilen geçişi yerine getiren enerji bant aralığına eşit ya da ondan daha büyük olması gerektiğidir. I ve I_0 , ışık ışınlarının sırasıyla numuneden geçmeden önce ve geçtikten sonraki yoğunluğu olmak üzere; I / I_0 oranı, geçirgenlik olarak adlandırılır ve bunlara bağlı olarak absorbans, Beer-Lambert yasası tarafından verilir;

$$A = -\log (I/I_0) = -\log (\%T) \quad (3.5)$$

Bir çözeltinin moleküler bileşenleri ile ilişkili bağlanma tipleri, absorpsiyon tepe noktalarının dalga boyları analiz edilerek belirlenebilir. Yarı iletken ince film numunelerinin absorpsiyon ve transmisyon spektrumları incelenerek, temel

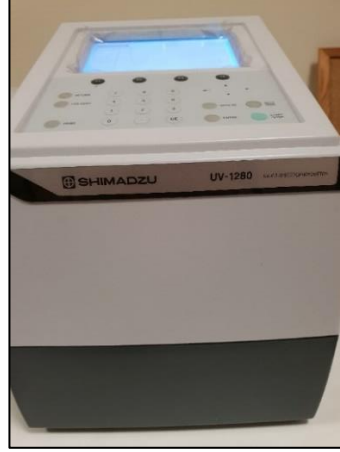
absorpsiyon, eksiton absorpsiyon, safsızlık absorpsiyonu ve serbest taşıyıcı absorpsiyon açıklanabilmektedir. Absorbe edilen ışık miktarı, optik soğurma katsayısı (α) adı verilen bir parametre ile ölçülür ve aşağıdaki denklem kullanılarak yarı iletkenin enerji bandı boşluğunu elde etmek için kullanılır;

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^n \quad (3.6)$$

B, kenar genişliği parametresi; E_g , optik bant aralığı ve n, yarı iletkenlerde doğrudan izin verilen, doğrudan yasak, dolaylı izin verilen ve dolaylı yasak enerji geçişi için değeri 1/2, 3/2, 2 ve 3 olan bir bileşendir. İletim bandındaki elektronların ve valans bandındaki deşiklerin momentumlarının aynı olması durumunda, elektron, iletken bant ile valans bandı arasındaki enerji farkına eşit olan, $h\nu = \Delta E'$ ye eşit enerjili foton yayabilir. Yarı iletkenlerdeki bu geçiş türü doğrudan enerji geçişi olarak adlandırılır. Enerji geçişinin doğrudan olması, Brillouin bölgesindeki dalga vektörü k ile belirlenir. Doğrudan geçişte, k vektörü değişmeden kalır, dolaylı enerji geçişinde ise değişir. Bunun nedeni, iletim bandındaki elektron ile valans bandındaki deliğin momentumunun eşit olmaması ve elektronun foton yayarak doğrudan aşağı inmesine izin vermeyen valans bandındaki deliktir. Bunun yerine, bir ara durumdan geçmeli ve momentumu fonon şeklinde kristal kafesine aktarmalıdır.

UV-Vis-NIR spektrofotometresinde, sırasıyla 200 nm ya da 110 nm' den başlayan dalga boylu ışık yayan bir ışık kaynağı olarak Deuterium lambası veya bir halojen lamba kullanılabilir. Sistemin kalan tüm optik bileşenleri, tozsuz kalmaları için bir pencere plakası ile ayrılır, sadece ışık kaynağı dış atmosfere maruz kalır. Kaynaktan gelen ışık demetini, yarı genişliği 2 nm olan bir monokromatöre doğru yansıtacak şekilde bir ayna yerleştirilir. Genel olarak monokromatör düzeneğinde bir holografik ızgara kullanılır. Kaçak ışığı monokromatörün gelen ışık huzmesinden çıkarmak için bir filtre kullanılır ve daha sonra yarım aynayı başka bir ayna ile bölen statik huzmeye doğru yansıtılır. Yarım ayna, gelen ışını örnek ışını ve referans ışınına böler. Işıklar, biri numuneyi ve diğeri referans substratı içeren ilgili hücrelere yönlendirilir. Numunenin ışık yoğunluğuna ve referans ışınlarına karşılık gelen voltajları üretmek için bir detektör kullanılır. Amplifiye edilmiş voltajlar, numunenin geçirgenliği veya absorbans spektrumlarının bir video görüntüsünü sergilemek için elektrik sistemine beslenir.

Bu tez çalışmasında farklı donör-akseptör oranlarında üretilen pillerin UV ölçümleri Shimadzu UV-1280 UV-Vis Spechtrometer cihazı ile 300-1100 nm dalgaboyu aralığında ışık uygulanarak alınmıştır (Şekil 3. 5).

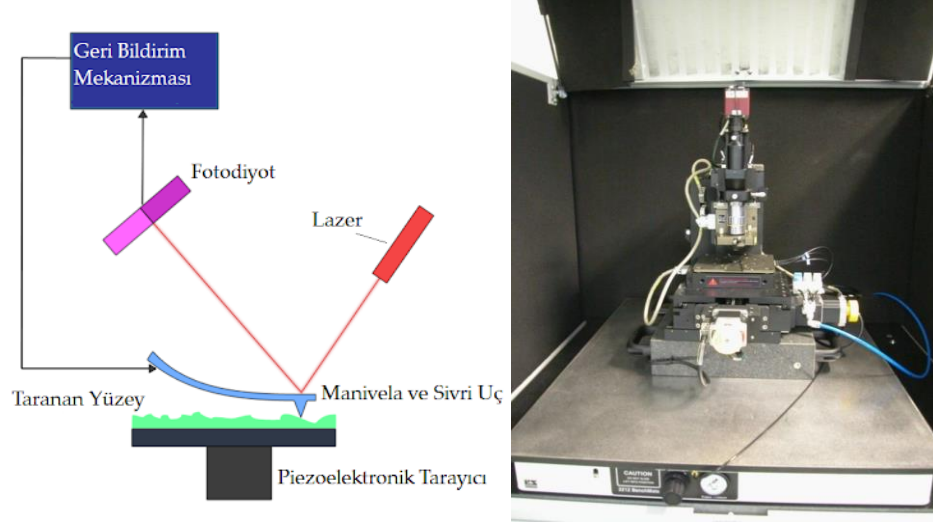


Şekil 3. 5 UV cihazı fotoğrafı

3.2.3 Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile Yüzey Görüntüleme

Atomik kuvvet mikroskopu, yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskopudur. Elektronik, otomotiv, uzay, enerji, kimya ve biyoloji gibi birçok alanda kullanılabilen, nano boyutta görüntüleme sağlayan en gelişmiş araçlardan biridir. AFM, metalik yüzeyler ve mikro yapılardaki örneklerden nanometre ve daha düşük ölçekte güvenilir ölçümler alınmasını sağlar. Bu cihazda yapılan ölçümler ile cismi oluşturan atomların dizilimi hakkında bilgi sahibi olunabildiğinden, diğer optik cihazlara göre avantajlıdır. AFM' nin çalışma prensibi kısaca, ölçüm alınacak örneğin yüzeyinin esnek bir manivela ve buna bağlı sivri bir uç ile taranması şeklinde açıklanabilir. Yani atomik kuvvet mikroskopu, esnek bir manivela ve buna bağlı olan eğrilik yarıçapı nanometre ölçeğindeki sivri bir uçtan (tip) oluşur (Şekil 3.6 (a)). AFM' de iki temel çalışma modu vardır. Bunlar; kontak modu ve kontak olmayan moddur. Kontak modunda, gezici uç numune üzerinde gezdirilirken uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit tutulur. Gezici uç bir çıkıntı ile karşılaştığında numune ile arasındaki kuvvetin önceki değerine eşitlenmesi için bir miktar yukarıya hareket eder. Gezici uçun yukarı yöndeki hareket miktarı, o noktadaki çıkıntının yüksekliğini verir. Benzer durum, gezici uç bir girinti ile karşılaştığında da geçerlidir. Kontak olmayan modda ise, gezici uç ile numune arasındaki uzaklık sabit

tutulur. Bu ölçüm modunda uç ile numune arasında etkili olan çekici Van der Waals kuvvetleri tespit edilerek topografik görüntüler oluşturulur.



Şekil 3. 6 (a) Atomik kuvvet mikroskobunun bileşenleri (b) Atomik kuvvet mikroskobu (XE-150)

AFM ölçümleri, filmin morfolojisini incelemek, yüzey topoğrafya ve ortalama yüzey pürüzlülüğünü tespit etmek için kullanılmıştır. Çünkü katmanlar arası pürüzlülük, bunlar arasındaki yük transferini etkilemektedir. AFM ölçümlerinde, Şekil 3.6 (b)' de verilen Park Systems XE-150 kullanılarak temazsız modda prob uç ile yüzey topoğrafisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü ölçülerek yüzey morfolojisinin aygıt performansına etkileri incelenmiştir.

4.1 Organik Güneş Pillerinin Hazırlanması

Bu bölümde, bu tez çalışması sırasında üretilen pillerin hazırlanması, optimizasyonu, karakterizasyonu ve kararlılık çalışmalarından bahsedilecektir.

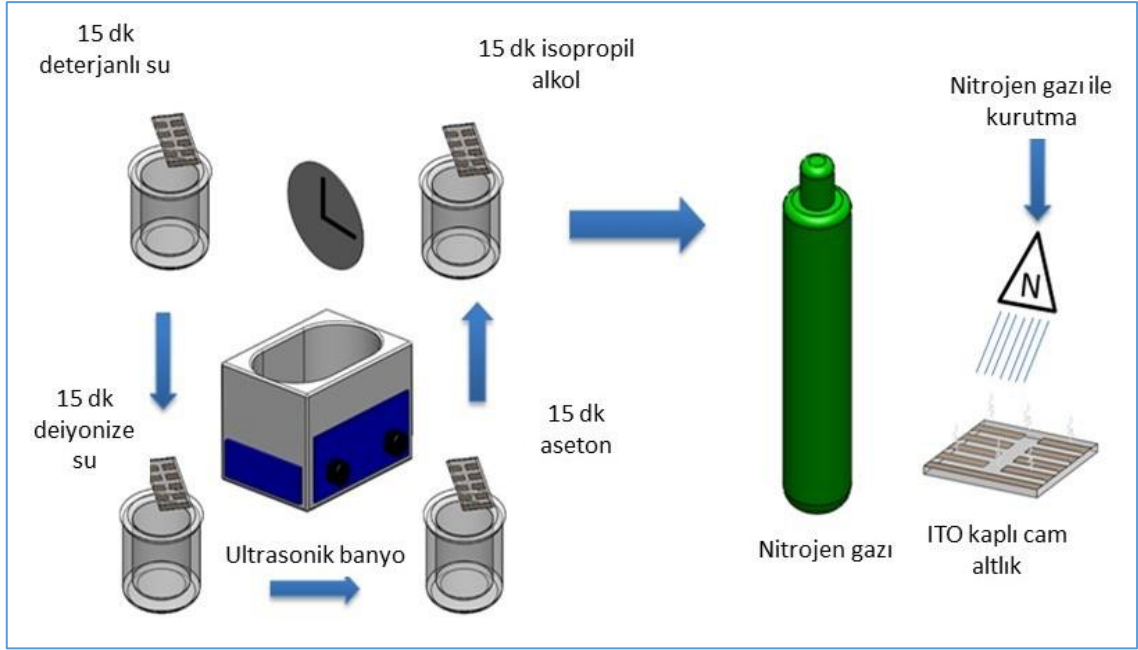
Aygıtların hepsinde cihaz mimarisi olarak hacim heteroeklem yapı tercih edilmiştir. Normal yapı için boşluk ileten katman olarak PEDOT:PSS, tersinir yapı için elektron ileten tabaka olarak ZnO (çinko oksit) çözeltisi kullanılmıştır. Donör malzeme olarak özgün üç farklı polimer, akseptör olarak PC61BM kullanılmıştır. Katot olarak normal yapıda hazırlanan pillerde kalsiyum ve alüminyum; tersinir yapıda vanadyum oksit (V_2O_5) ve alüminyum kullanılmıştır. Pillerin hazırlanma aşamalarında sırasıyla; ITO kaplı cam altlıkların temizlenmesi, döndürmeli kaplama yöntemiyle boşluk/elektron ileten katmanın, üzerine donör-akseptör içeren aktif katmanın kaplanması, termal buharlaştırma yöntemiyle katot katmanının kaplanması, enkapsüle edilmesi ve karakterizasyonu işlemleri yapılmıştır. Bu şekilde hazırlanan güneş pillerinin optimum şartları belirlenmiş, farklı katkılama ve enkapsülasyon yöntemlerinin pillerin verim ve kararlılıklarını nasıl etkilediği incelenmiştir.



Şekil 4. 1 Fotonik Elektronik Sensörler Laboratuvarı, MAM, TÜBİTAK

4.2 ITO Kaplı Cam Altlıkların Temizlenmesi

Güneş pillerinde altlık olarak yüzey direnci $15 \Omega/\text{m}$ olan belirli bir paterne sahip ITO kaplı camlar kullanılmıştır. İndiyum Kalay Oksit, görünür bölgede yüksek geçirgenlik, iyi elektriksel iletkenlik ve cam yüzeye mükemmel tutunma gibi özellikleri sebebiyle, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar gibi optoelektronik cihazların yapımında önemli bir malzemedir. ITO'lu cam yüzeyinin temizlenmesi, cihazların performansını etkileyen önemli bir işlemdir. Bundan dolayı pillerin hazırlanma aşamasında yapılan işlemlerden ilki cam temizliğidir. Her deneyden önce kullanılacak ITO kaplı camlar ultrasonik banyoda deterjanlı su, saf su, aseton ve isopropanol ile temizlenerek azot gazı ile kurutulmuş ve son olarak 5 dk ozonda bekletilerek temizlik işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 4. 2 ITO kaplı camların temizlik aşamalarının şematik gösterimi

4.2.1 Normal Yapıda Üretilen Aygıtlara Elektron İleten PEDOT:PSS Katmanının Kaplanması

PEDOT:PSS; iletken bir polimer olan poli- (3,4-etilenedioksitiofen) (PEDOT) ile poli (stiren sülfonat)' ın sulu bir dispersiyonudur. PEDOT:PSS, ITO ile aktif katman arasında elektroni bloke eden ve boşluk ileten bir katman olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda ITO'nun iş fonksiyonu ile aktif katmanın HOMO seviyesi arasında bir basamak oluşturması sebebiyle yük hareketini kolaylaştırır.

Bu tez çalışmasında, cam altlıkların temizleme işleminden sonra normal yapıda hazırlanan tüm aygıtlara atmosfer koşullarında döndürmeli kaplama yöntemi ile Heraeus Clevios GmbH'den satın alınan pH 500 marka PEDOT:PSS kaplandı. Agregasyonu minimize etmek için malzeme 0.45 mikronluk filtreden geçirilerek kullanıldı. Kaplama işlemi 2000 rpm'de 5 saniye, 4000 rpm'de 20 saniye süresince gerçekleştirildi. PEDOT:PSS kaplandıktan sonra camlar 120 °C' de 10 dakika süresince tavlama işlemine tabi tutuldu.

4.2.2 Tersinir Yapıda Elektron İleten Tabakanın Kaplanması

Tersinir yapıda hazırlanan güneş pilinde elektron ileten tabaka olarak soljel metoduyla elde edilen ZnO çözeltisi kullanılmıştır. ZnO çözeltisinin elde edilmesi için literatürde geçen bazı yöntemler [65, 66] denenmiş, bazı değişikliklerle optimizasyon sağlanarak aygıt verimlerinde en iyi sonucun elde edilmesi için aşağıdaki gibi bir hazırlama metodu uygulanmıştır.

Öncelikle 1 g çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) üzerine 10 ml 2-metoksietanol yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcıda çözünmesi sağlandı. Elde edilen bulanık çözeltiye yavaşça 0,5 ml dietanolamin (DEA) eklenerek şeffaf bir çözelti elde edildi. Bir gece manyetik karıştırıcıda 50 °C' de karışmaya bırakılan çözelti hazır olduğunda, ITO'lu cam üzerine her bir katman 2500 rpm' de 30 saniye sürecek şekilde 6 kez kaplandı. Her kaplama işlemi arasında 100 °C' de 2' şer dakika tavlama işlemi uygulandı. 6. kaplamadan sonra camlar 350 °C' de 1 saat tavlamaya bırakıldı. Sonrasında cam altlıklar eldivenli kutu içerisine alınarak aktif katman ve metal elektrot kaplanarak aygıtlar hazırlandı.

4.2.3 Aktif Katmanın Hazırlanması ve Kaplanması

Donör ve akseptör olarak aktif katmanda kullanılacak polimerler öncelikle belirli konsantrasyonlarda diklorobenzen (DCB) içerisinde çözünmesi için yeterli süre manyetik karıştırıcı üzerinde bekletildi. Daha sonra donör ve akseptör malzemeler, hacim heteroeklem yapı oluşturmak amacıyla farklı oranlarda karıştırılarak eldivenli kutu içerisinde döndürmeli kaplama yöntemiyle PEDOT:PSS üzerine 800 rpm' de 40 saniyede kaplandı. Elde edilen ince film kaplı camlar tavlama işlemine tabi tutulmadan ya da farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulduktan sonra metal elektrot kaplanarak aygıt haline getirildi.

4.2.4 Metal Elektrotun Kaplanması

Çalışmalarımızda metal elektrot olarak normal yapıda kalsiyum ve alüminyum, tersinir yapıda ise vanadyum oksit ile alüminyum kullanılmıştır. Metal elektrotun kaplanması, eldivenli kutu içerisinde, termal buharlaştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.



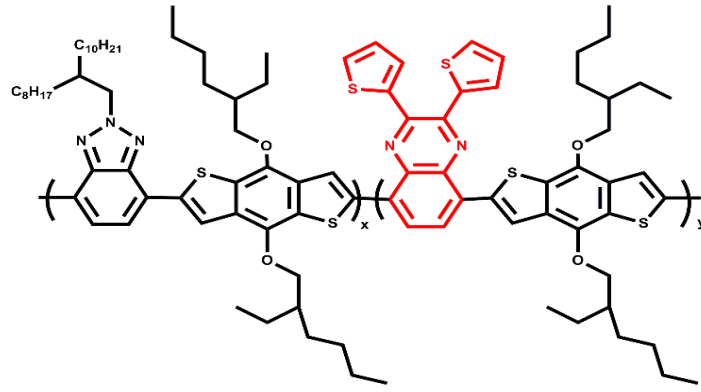
Şekil 4. 3 TÜBİTAK FESLAB’ da metal elektrot kaplamak için kullanılan termal buharlaştırıcı

4.3 Polimerlerin Sentezi

Organik güneş pillerinde donör olarak kullanılmak üzere düşük bant aralığına sahip özgün polimerlerin sentezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Prof. Dr. Ali Çırpan ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Sentez aşamalarından aşağıda kısaca bahsedilecektir.

4.3.1 P1 Polimerinin Sentezi

P1' in sentezi için; 4,7-dibromo-2- (2-oktildodesil) -2H-benzo [d] [1,2,3] triazol (5) (0,246 g, 0,442 mmol) ve 5,8-dibromo-2,3-di(tiyofen-2-il)kinoksalin (0,200 g, 0,442 mmol) ve 2,6-Bis(trimetiltin)-4,8-bis(2-etilheksiloksi) benzo[1,2-b: 4,5-b']ditiyofen(0,653 g, 0,884 mmol) reaksiyon ortamında karıştırıldı. Monomer karışımının argon gazına maruz bırakılmasından sonra, tepkenlerin argon atmosferi altında 10 mL kuru tetrahidrofuran (THF) içinde çözünmesi sağlandı.



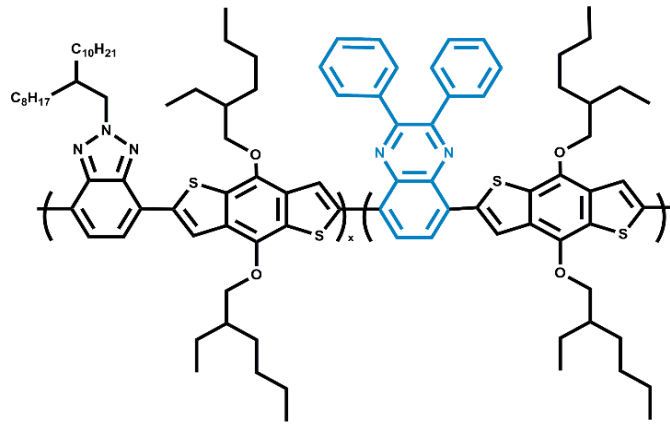
Şekil 4. 4 P1 Polimerinin molekül yapısı

Reaksiyon çözeltisi, havayı çıkarmak için 40 dakika boyunca argon ile köpürtüldü. Sonrasında, katalitik miktarda yardımcı katalizör olarak tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (0) (0.0404g, 0.0442mmol) (%5 benzoditiyofen ünitesinin) ve tris (otoilil) fosfin (0.0269g, 0.0884)) ortama eklendi ve reaksiyon 70 °C'de 39 saat reflaksa bırakıldı. Bromotiyofen (0.216g, 1.327 mmol) eklenmeden önce, katalizör tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (0) (0.020g, 0.022 mmol) ve ko-katalizör tris (otolil) fosfin (0.0135g, 0.0442mmol)) çözeltiye konularak reaksiyon 6 saat karıştırıldı. Sonra, daha önce belirtilen ile aynı miktarda ekstra katalizör olarak trimetil (tiyofen-2-il) stannan (0.990 g, 2.654 mmol) eklendi. Reaksiyon alınmadan önce 6 saat daha beklendi ve oda sıcaklığına soğutuldu. Solvent azaltılmış basınç altında buharlaştırıldı ve reaksiyon soğuk metanolde çöktüldü. Ardından katı tortu, vakumla süzüldü ve saflaştırıldı. Sırasıyla, oligomerleri, küçük molekülleri, katalizörü ve diğer reaktanları atmak için aseton, heksan ve kloroform kullanıldı. Polimer kloroform ile toplandı. Çözücünün buharlaştırılmasından sonra tortu tekrar soğuk metanol içerisinde çöktüldü ve süzülerek saf polimer elde edildi [67].

Tablo 4. 1 P1 Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi

Polimer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
P1	-5,15	-3,45	1,70

4.3.2 P2 Polimerinin Sentezi



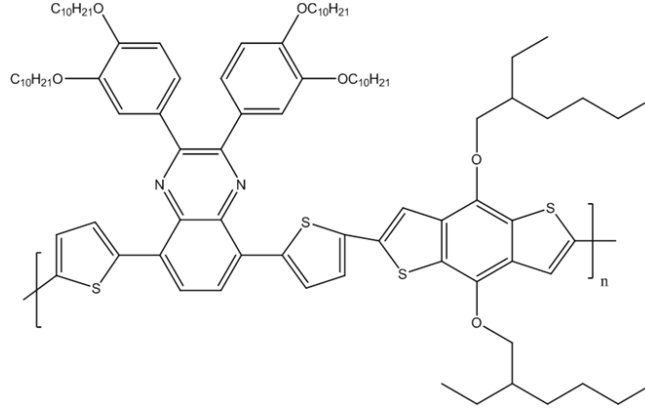
Şekil 4. 5 P2 Polimerinin molekül yapısı

P2 polimerinin sentezi için P1 ile aynı prosedür uygulandı. 4,7-dibromo-2- (2-oktildodesil) -2H-benzo [d] [1,2,3] triazol (0.127 g, 0.228 mmol), 10,13-dibromodibenzo [a, c] fenazin (0.100 g, 0.228 mmol) ve 2,6-Bis (trimetiltin) -4,8-bis (2-etilheksiloksi) benzo [1,2-b: 4,5-b'] ditiyofen (0.352 g, 0.456 mmol); reaksiyon ortamında 8 mL susuz tetrahidrofuran (THF) içinde karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi, havayı çıkarmak için 40 dakika boyunca argon ile köpürtüldü. Daha sonra ortama ortak bir katalizör olarak katalitik miktarda tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (0) (0.021g, 0.022mmol) ve tris (otolil) fosfin (0.014g, 0.045mmol) ortama eklenmiş ve reaksiyon, argon atmosferi altında 44 saat boyunca 70 °C'de reflaksa bırakılmıştır. Bromotiyofen (0.111g, 0.682 mmol) eklenmeden önce, katalitik miktarda tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (0) ve ko-katalizör tris (otolil) fosfin çözeltiye konularak reaksiyon 6 saat karıştırıldı. Sonra, ilave katalizör ile trimetil (tiyofen-2-il) stanan (0.508 g, 1.362 mmol) ilave edildi. Reaksiyon durdurulmadan önce 6 saat daha beklenerek sonrasında oda sıcaklığına soğutuldu. Solvent azaltılmış basınç altında buharlaştırıldı ve reaksiyon soğuk metanolde çökeltildi. Sonra, katı artık madde vakumda ve saflaştırıldı. Polimer kloroform ile toplandı. Çözücünün buharlaştırılmasından sonra tortu tekrar soğuk metanolde çökeltildi ve süzülerek saf polimer elde edildi [67].

Tablo 4. 2 P2 Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi

Polimer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
P2	-5,52	-3,47	2,05

4.3.3 P-TQTBDT Polimerinin Sentezi



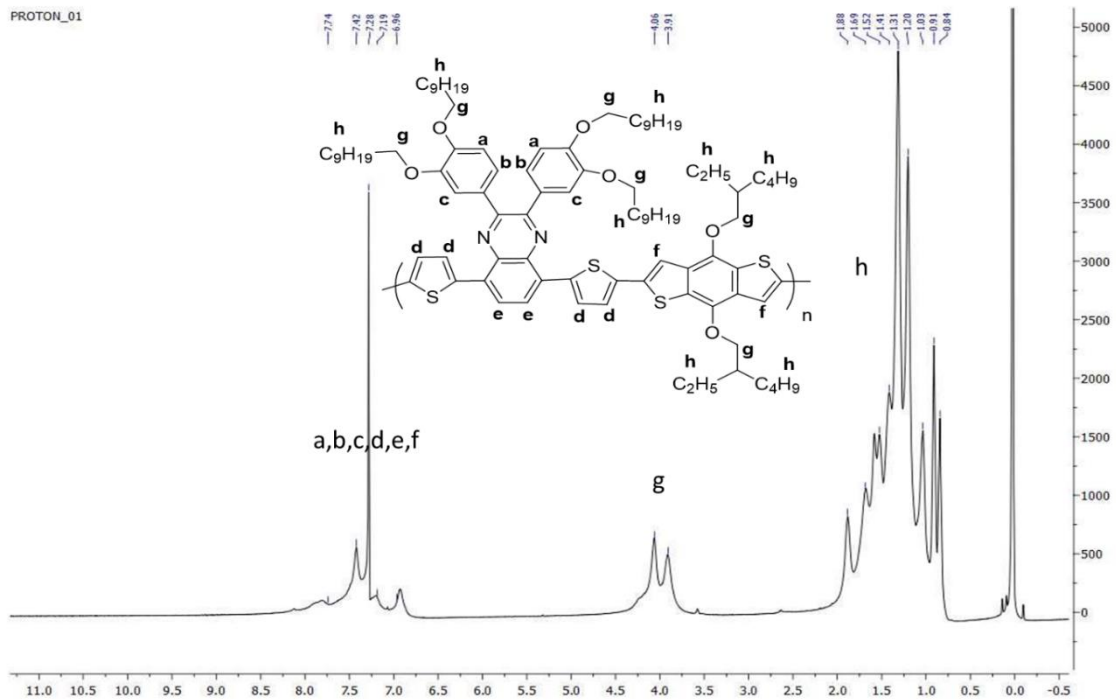
Şekil 4. 6 P-TQTBDT Polimerinin molekül yapısı

P-TQTBDT' nin sentezi için; 2,3-bis (3,4-bis (desiloksi) fenil) -5,8-bis (5-bromotiyofen-2-il) kinoksalin (200 mg, 160 μ mol) ve (4,8-bis ((2- etilheksil) oksi) benzo [1,2-b: 4,5-b '] ditiyofen-2,6-diil) bis (trimetilstanan) (125 mg, 160 μ mol) iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir şişeye eklenmiş ve yaklaşık yarım saat kadar azot gazı ile yıkandı. Daha sonra, 10 ml toluen reaksiyon ortamına eklendi ve köpürtüldü. Daha sonra, Tris (dibenzilidenaseton) dipalladyum (0) (200 mg, 160 μ mol) ve Tri (o-tolil) fosfin (200 mg, 160 μ mol) reaksiyon şişesine eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 120 °C'ye yükseltildi. Reaksiyon karışımı, 40 saat boyunca karıştırıldı. Bu sürenin sonunda, 2-bromotiyofen (200 mg, 160 μ mol) ve tributil (tiyofen-2-il) stanana (200 mg, 160 μ mol), sırasıyla reaksiyon karışımı ilave edildi ve oda sıcaklığına soğutularak çözücü, döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Ürün metanolde çökeltildi. Daha sonra, ham ürün soxhlet ekstraksiyon sisteminde saflaştırıldı, sırasıyla aseton, heksan ve kloroform ile yıkandı. Kloroform içinde çözülen ürün elde edildi ve çözücü, döner buharlaştırıcı ile giderildi. Daha sonra metanolde çökeltilerek kurutuldu [68].

Tablo 4. 3 P-TQTBDT Polimerinin HOMO-LUMO seviyeleri ve bant aralığı enerjisi

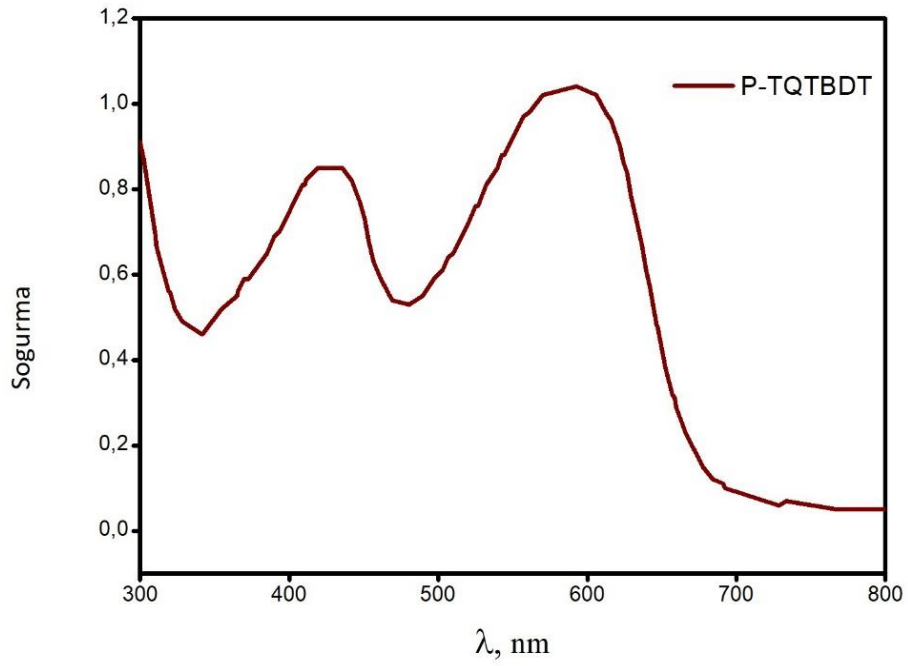
Polimer	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
P-TQTBDT	-5,37	-3,54	1,83

P-TQTBDT polimerinin ¹H NMR ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde yapılmıştır. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) sonuçlarında; δ 8,25-6,75 aromatik alan, 4,75-3,75 oksijene bağlanan CH₂ grubu, 2-0,75 alifatik alan yer almaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4. 7 P-TQTBDT Polimerinin ¹H NMR sonuçları

P-TQTBDT polimerinin UV-Vis soğurma spektrumunda (Şekil 4.8) 426 ve 589 nm’lerde absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Polimerin görünür bölgedeki absorpsiyonunun yüksek olduğu görülmektedir.

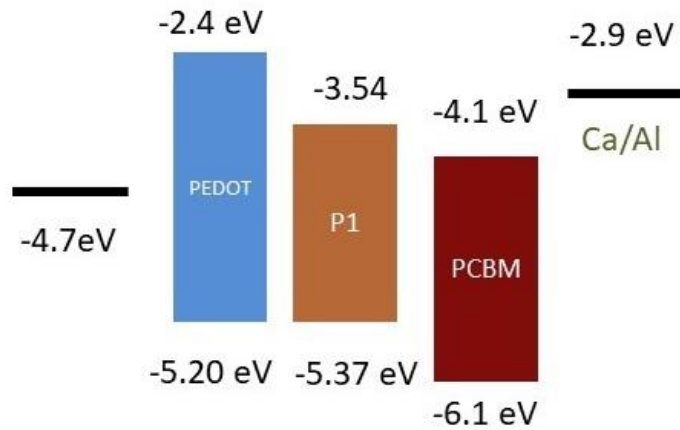


Şekil 4. 8 Diklorobenzende çözünmüş P-TQTBDT polimerinin UV-Vis spektrumu

4.4 Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1 P1 Polimeri ile Üretilen Güneş Pillerinin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

P1 polimeri ile üretilen pillerin optimizasyon çalışmaları kapsamında konsantrasyonun, tavlamanın, donör: akseptör oranının ve farklı katkılarının fotovoltajik parametrelere etkisi incelendi.



Şekil 4. 9 ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında, farklı hacim oranlarında karıştırılan P1 ve PCBM ile hazırlanan filmlerin UV-Vis spektrofotometre ölçümleri alınmış, AFM görüntüleri çekilmiştir.

ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pillerindeki katmanların enerji diyagramı Şekil 4.9' da verilmiştir.

4.4.1.1 Konsantrasyon ve Tavlamanın ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pillerinde aktif tabakadaki polimerlerin çözücü içerisindeki konsantrasyonu ve aygıtlara uygulanan tavlama işleminin fotovoltaik özelliklere etkisini incelemek için öncelikle P1 ve PCBM diklorobenzen içerisinde 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda hazırlanarak bir gece manyetik karıştırıcıda çözünmeye bırakılmıştır. P1 ve PCBM' den hacimce 1:3 oranda karıştırılarak hazırlanan aygıtlar, metal elektrot kaplanmadan önce 70 °C' de 10 dakika ısıtıcıda bekletilmiştir. Aygıtlar üretildikten sonra enkapsüle edilerek eldivenli kutu dışına çıkarılmış ve hücrelerin, oda sıcaklığında, güneş benzetici altında I-V karakteristiği belirlenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarından elde edilen verilerden, fotovoltaik parametreler hesaplanmış ve bunların ortalama değerleri Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4. 4 Farklı konsantrasyonlarda P1 ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltaik parametreleri

P1 vePCBM' nin Diklorobenzendeki Konsantrasyonları	Voc(V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
20 mg/ml	0,33	4,04	0,29	0,39
40 mg/ml	0,49	3,82	0,29	0,55

P1 ve PCBM konsantrasyonları arttığında açık devre gerilimi artarken kısa devre akım yoğunluğu azalmış, FF değişmemiştir. Güç dönüşüm verimi, 3.4 eşitliği ile hesaplandığından bu fotovoltaik özelliklerin büyüklüklerinden etkilenir. Buna göre, 40 mg/ml konsantrasyonda hazırlanan pillerin güç dönüşüm verimi diğerinden

daha büyük elde edilmiştir. Bundan dolayı, daha sonra P1 ile hazırlanan pillerde konsantrasyon olarak 40 mg/ml tercih edilmiştir.

Tavlama sıcaklığının pillerin fotovoltaiik özelliklerine etkisini anlayabilmek için 1:3 hacim oranında karıştırılan P1 ve PCBM, PEDOT üzerine kaplandıktan sonra aygıtlar 70, 100 ve 120 °C'de 10 dakika süresince tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlamanın etkisini anlayabilmek için referans pil olarak bir tane pile tavlama işlemi uygulanmamıştır. Pillerin fotovoltaiik parametreleri Tablo 4.5' teki gibidir.

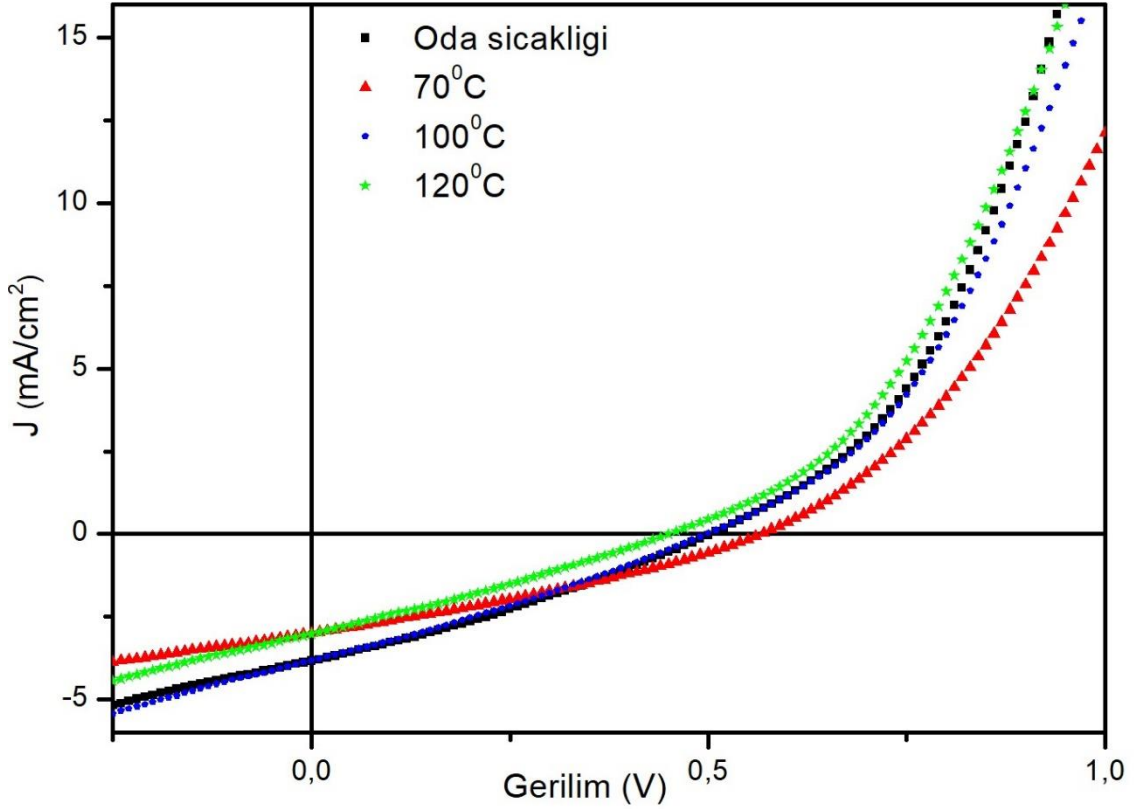
Tablo 4. 5 Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltaiik parametreleri

ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Hazırlanan Pillere Uygulanan Tavlama İşlemleri	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	Verim (%)
Tavlama İşlemi Uygulanmayan Pil	0,54	3,41	0,29	0,54
70 °C'de 10 dk Tavlanan Pil	0,57	2,73	0,30	0,47
100 °C'de 10 dk Tavlanan Pil	0,50	3,37	0,28	0,48
120 °C'de 10 dk Tavlanan Pil	0,42	3,10	0,28	0,36

Tavlama uygulanmayan pilin güç dönüşüm verimi diğerlerininkinden daha büyük elde edilmiştir. Pillerin FF değerleri birbirine oldukça yakın iken V_{oc} ve J_{sc} değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. Bu durum, tavlamanın filmin morfolojisini etkilemesinden kaynaklanmış olabileceği gibi aynı zamanda yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hem V_{oc} hem de J_{sc} değerlerinde azalma olması, sıcaklığın filmin morfolojisini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Piller oda koşullarında bekletilerek aralıklarla ölçümler tekrarlandığında 70 °C'de 10 dk tavlanan pilin daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Çözücünün uzaklaştırılması amacıyla yüksek sıcaklıklara çıkılmadan, kararlılığı olumlu etkilemesinden dolayı, sonrasında hazırlanan pillere 70 °C'de tavlama işlemi uygulanmıştır.

ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında üretilen pillerin farklı tavlama sıcaklıklarından nasıl etkilendiğini gösteren akım yoğunluğu - gerilim grafiği Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4. 10 ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak J-V karakteristiği

4.4.1.2 Donör - Akseptör Oranının ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

P1 ve PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında dört farklı pil hazırlandı. Piller hazırlanırken aktif katman kaplandıktan sonra aygıtlara 70 °C' de 10 dakika süresince tavlama işlemi uygulandı.

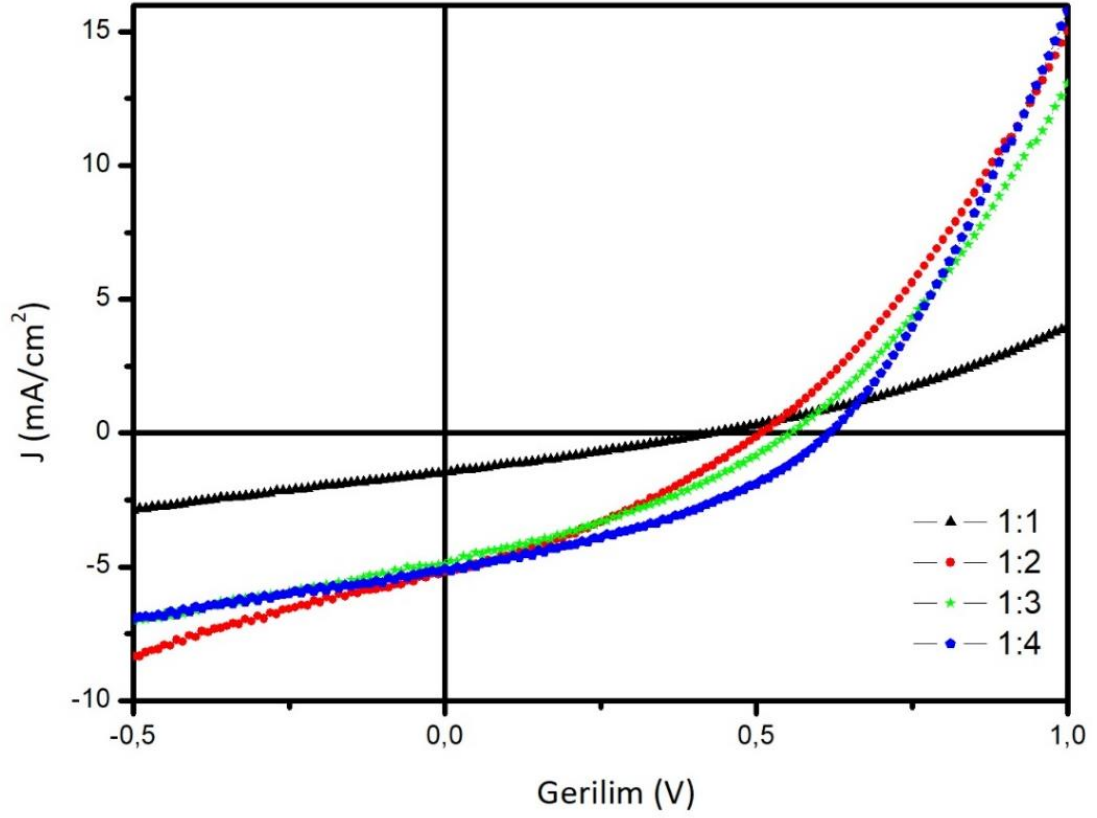
Pillerin fotovoltaik parametreleri Tablo 4.6' da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, karışımdaki PCBM miktarı arttıkça açık devre gerilimi artmıştır. Açık devre gerilimi, kullanılan malzemelerin bant aralığı ve enerji seviyeleri ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca açık devre geriliminin aktif katmanın morfolojisinden ve anot ile katot arasındaki iş fonksiyonu farkından etkilendiği de bilinmektedir. FF değerleri

oldukça yakın olsa da, tıpkı açık devre geriliminde olduğu gibi, PCBM miktarı arttıkça FF değeri de artmıştır. Bu sonuç, PCBM oranının artmasının aktif katmanın morfolojisini olumlu yönde etkilediği şeklinde değerlendirilebilir. Filmlerin AFM görüntüleri bu yorumu desteklemektedir (Şekil 4.13). Kısa devre akımı ise 1:1 oranındaki pilin dışındakiler için birbirine yakın değerlerdedir. Kısa devre akımı, diğer fotovoltaiik parametreler gibi birçok etkene bağlı olmakla birlikte burada, mobiliteden dolayı bir fark olduğu düşünülmektedir. Sonuçlara göre, P1 ve PCBM' den 1:4 hacim oranında alınarak hazırlanan güneş pillerinin verimi diğerlerinden daha büyüktür.

Tablo 4. 6 Farklı hacim oranlarında P1:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltaiik parametreleri

P1:PCBM Oranı	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
1:1	0,43	1,46	0,28	0,18
1:2	0,51	5,18	0,32	0,85
1:3	0,55	4,91	0,32	0,88
1:4	0, 61	5,07	0,37	1,16

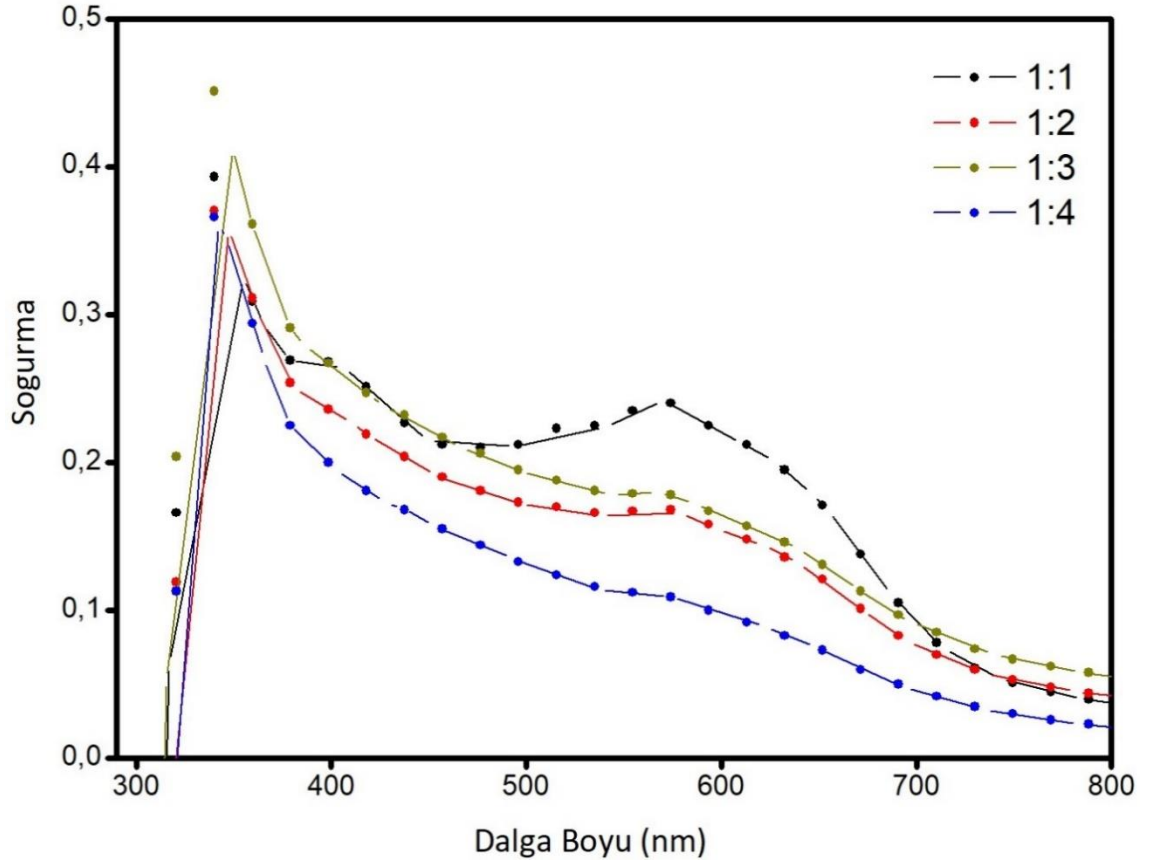
P1 ve PCBM' den farklı hacim oranlarında alınarak üretilen güneş hücrelerinin J-V grafiği Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4. 11 P1:PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği

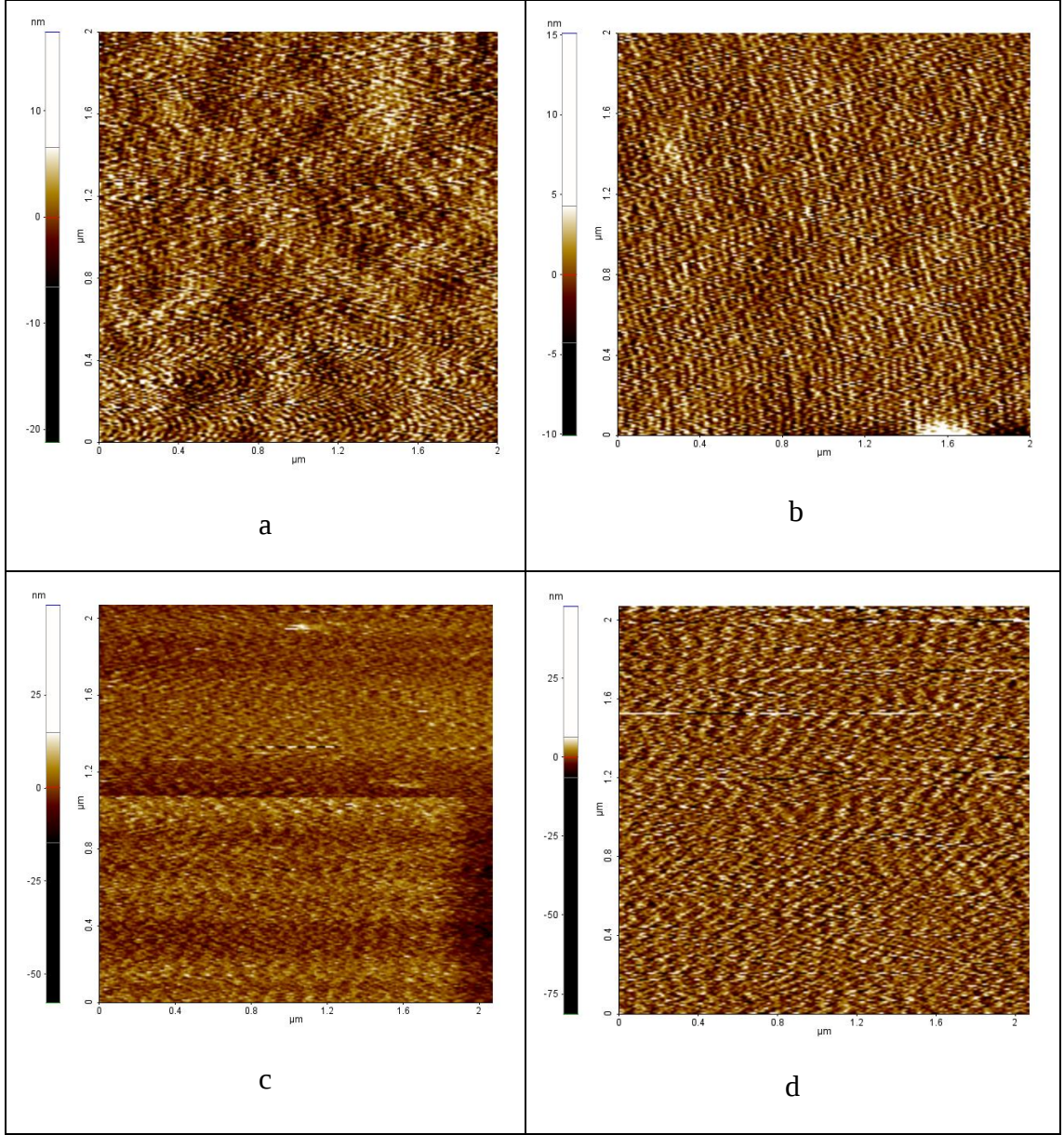
4.4.1.3 P1 ve PCBM ile Hazırlanan İnce Filmlerin UV Sonuçları ve AFM Görüntüleri

Diklorobenzen içerisinde 40 mg/ml konsantrasyonda çözünmesi sağlanarak hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde karıştırılan P1:PCBM çözeltisi, cam üzerine kaplanarak filmlerin UV soğurma aralıkları tespit edilmiştir (Şekil 4.12) ve AFM (Şekil 4.13) görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4. 12 P1:PCBM oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

Farklı hacim oranlarında karıştırılan P1:PCBM ile hazırlanan filmlerin absorpsiyon eğrilerine göre, bütün filmlerde 350-360 nm civarında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. 1:1 oranda hazırlanan filmler için ayrıca 570 nm’ de absorpsiyon piki vardır. Genel olarak bakıldığında, artan P1 oranı, özellikle 500-700 nm dalga boyu aralığında absorpsiyonun artmasını sağlamıştır. Bu durum, beklenildiği gibi P1 polimerinin ışık absorpsiyonunu artırdığını göstermektedir.



Şekil 4. 13 P1:PCBM ile a)1:1, b)1:2, c)1:3, d)1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri

P1:PCBM ile hazırlanan filmlerin AFM görüntülerinden elde edilen pürüzlülük değerleri sırasıyla 3,76, 2,20, 2,50, 3,27 nm' dir. P1:PCBM' nin AFM görüntülerinden 1: 1 oranda hazırlanan filmlerin morfolojisinde bazı iğne deliklerinin olduğunu gözlenmiştir. Bu delikler kaçak akıma neden olmuş olabilir. Bu da, 1:1 oranda P1:PCBM ile hazırlanan aygıtların kısa devre akımının diğerlerinden daha az olmasının sebebi olarak yorumlanmıştır. PCBM oranının artması, yüzey morfolojisinin iyileşmesini sağlamıştır. Bu durum, PCBM oranı arttıkça V_{oc} ve FF değerlerinin değerlerinin artmasını sağlamıştır.

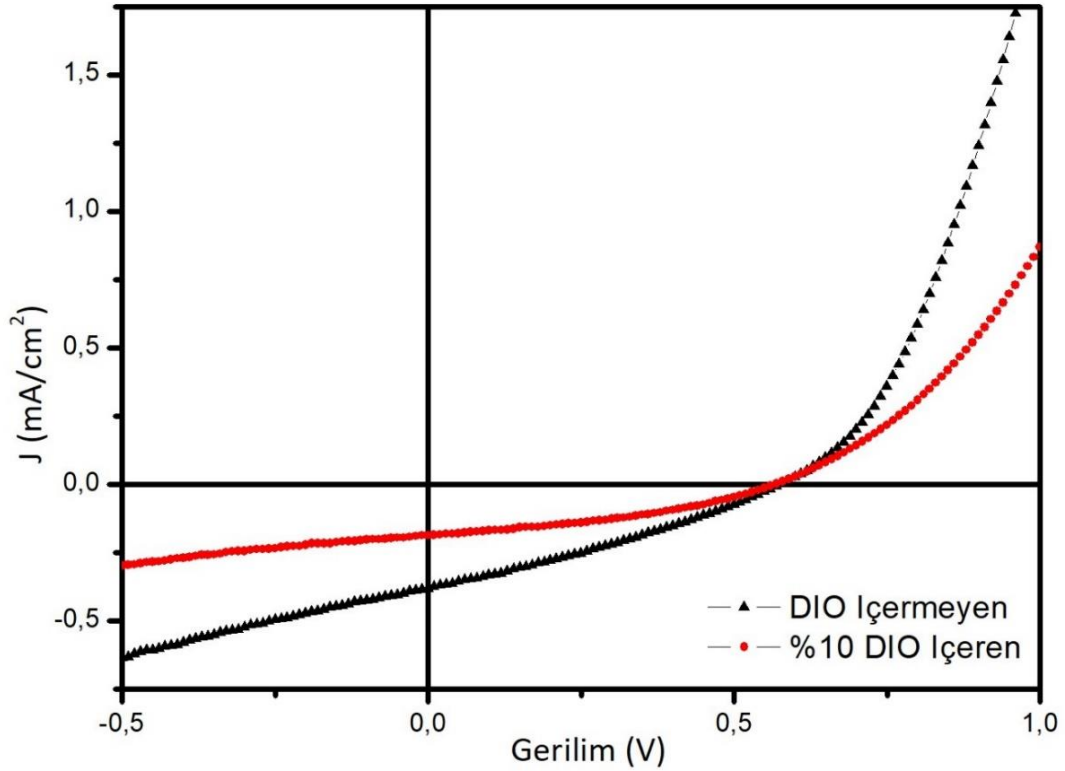
4.4.1.4 Diiodooctane (DIO) Katkısının ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

Organik güneş pillerinde çözücünün, yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Ancak her malzeme farklı özelliklerde olduğundan aynı katkılamamanın her güneş pilinde fotovoltaik özellikleri aynı şekilde etkilemesi beklenemez. Literatürdeki bazı çalışmalara göre, karışım morfolojisi, 1,8-diiodooktan (DIO) gibi bazı çözücü katkı maddeleri yardımıyla iyi bir şekilde kontrol edilebilir [69, 70]. Bu da aygıt performansını olumlu yönde etkiler [71]. Fakat domain büyüklüğü ile ilgili olarak, literatürde ilave diiodooctanın (DIO) etkisine ilişkin çelişkili sonuçlar yer almaktadır. Enerji filtreli transmisyon elektron mikroskobu (EFTEM) tomografisi ile DIO'nun domain boyutunu düşürdüğü gösterilmişse de [71] Chen ve arkadaşları, alan boyutunda bir artış olduğunu bildirmiştir [72]. Bu çalışmaların hiçbiri, domain büyüklüğü dağılımı istatistiklerini veya gerçek domain bileşimlerini belirlemediğinden, solvent katkılarıyla elde edilen bu cihazlarda performans geliştirmenin kesin orijini belirsizliğini korumaktadır. Çözücü içerisine DIO katılması daha ince bir iç içe geçen hacim heteroeklem morfolojisi ile sonuçlanabilmektedir. Bu bilgilere dayanarak DIO katkısının P1 polimeri ile üretilen cihazın performansına etkisini anlayabilmek için, ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında iki adet pil hazırlandı. Piller hazırlanırken referans pil için P1 ve PCBM çözücüsü olarak sadece diklorobenzen kullanılırken diğer pilde diklorobenzen içerisinde %10 oranında DIO eklendi. Elde edilen aygıtların fotovoltaik parametreleri Tablo 4.7' de gösterilmiştir.

Tablo 4. 7 ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan DIO katkılı olan ve olmayanların fotovoltaik parametreleri

Diiodooctane Katkısı	Voc (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	Verim (%)
DIO Katkılı Olmayan Pil	0,58	3,82	0,30	0,66
%10 DIO Katkısı Olan Pil	0,56	1,8	0,37	0,39

Şekil 4.14' te verilen J-V grafiğinde de görüldüğü gibi DIO katkısı FF değerinin artmasını sağlamış, yani morfolojiyi olumlu yönde etkilemiş ancak kısa devre akımının oldukça düşmesine sebep olduğundan cihazın güç dönüşüm verimi de azalmıştır.

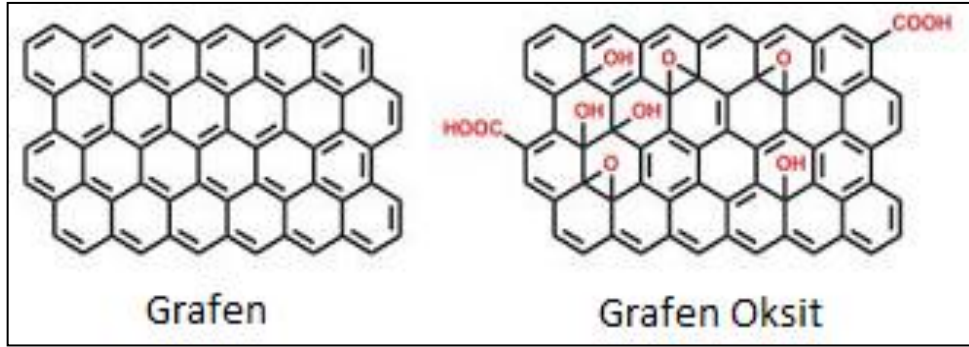


Şekil 4. 14 Diklorobenzen içerisinde DIO katkısı olan ve olmayan aygıtların J-V karakteristiği

4.4.1.5 Grafen Oksit (GO) Katkısının ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

İki boyutlu bir bal peteği örgüsünde istiflenmiş, atomik olarak ince sp^2 bağlı karbon atomları tabakası olan Grafen, olağanüstü elektriksel ve optik özellikleri, mekanik esnekliği, ayarlanabilir çalışma fonksiyonu ile bilimsel araştırma grupları arasında pek çok alanda büyük bir ilgi görmektedir [74]. Grafit pullarından tek katmanlı grafen tabakalarını sentezlemek ve yüksek miktarda ve kaliteli grafen tabakaları elde etmek için mevcut teknikleri geliştirmek için çeşitli yöntemler vardır [75, 76]. Özellikle Hummers'ın metodu, asidik çözeltiler hazırlayarak tek katmanlı grafen oksit (GO) elde etmek için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bu tez çalışmasında, P1 polimeri ile hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerini

nasıl etkilediğini incelemek amacıyla aktif katmana Hummers'ın yöntemini gelişmiş filtreleme işlemiyle uygulayarak sentezlenen GO eklendi. Daha önce yaptığımız bir çalışmada, P3HT ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al yapısında üretilen pillerin aktif katmanına bu yöntemle sentezlenen GO eklendiğinde, pillerin verimlerinde %40 civarında bir artış gözlemlendiğinden [77], aynı işlemin P1 polimeri ile üretilen pillerin de fotovoltaiik özelliklerini iyileştireceği beklenmiştir.



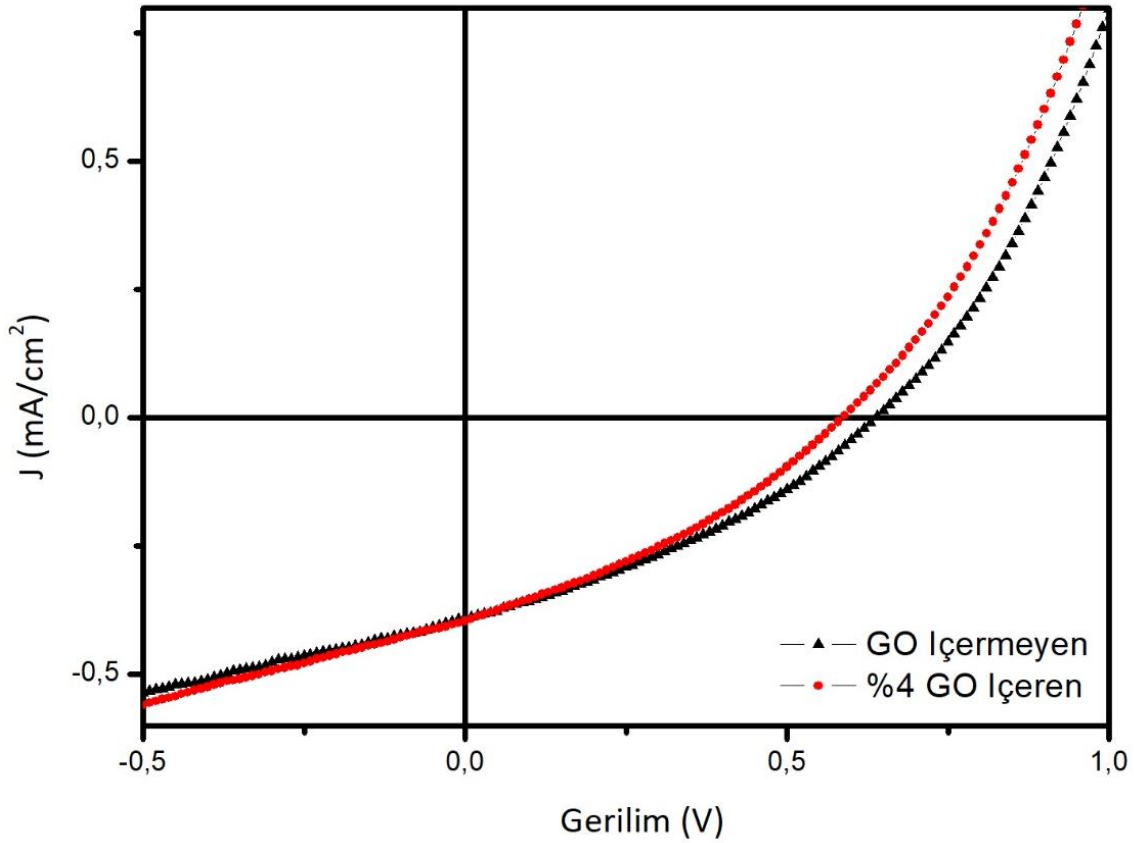
Şekil 4. 15 Grafen ve Grafen Oksit yapılarının şematik gösterimi

Dimetil formamid çözücü içinde dağılmış olan GO, P1: PCBM karışım çözeltisine %4 hacim oranında eklenmiştir. ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında referans olarak GO içermeyen ve aktif katmanda %4 GO içeren piller hazırlanarak fotovoltaiik parametreleri belirlenmiştir (Tablo 4.8).

Tablo 4. 8 ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan grafen oksit katkılı olan ve olmayanların fotovoltaiik parametreleri

Grafen Oksit Katkısı	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
GO Katkılı Olmayan Pil	0,64	4,34	0,34	0,94
%4 Oranda GO Katkılı Pil	0,56	4,41	0,33	0,85

Şekil 4.16' da verilen J-V grafiğinde de görüldüğü gibi GO katkısı kısa devre akım yoğunluğunun artmasını sağlamıştır. FF değişmemiş ancak açık devre gerilimi azalmıştır. Bundan dolayı da güç dönüşüm verimi biraz azalmıştır. Açık devre geriliminin azalması, GO katkısının aktif katmanın yüzey pürüzlülüğünü artırmasından kaynaklanmış olabilir.

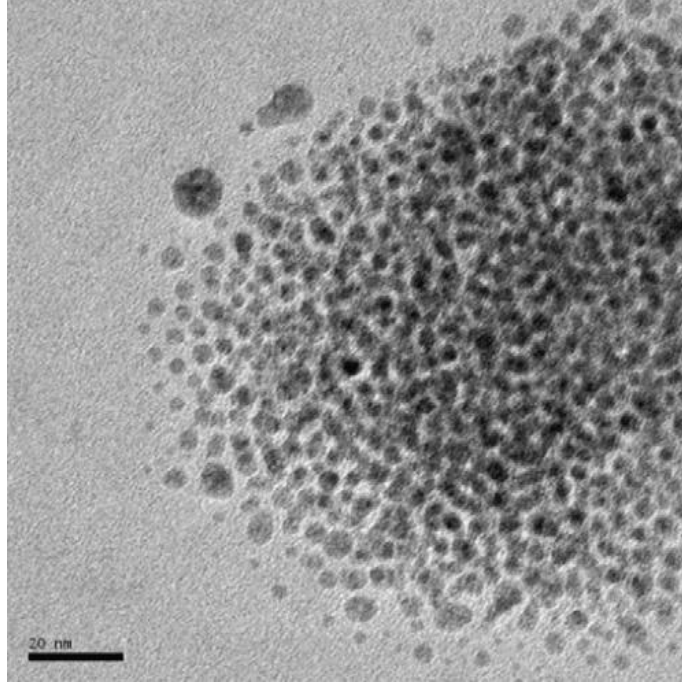


Şekil 4. 16 Aktif katmanda grafen oksit (GO) içeren ve içermeyen pillerin J-V grafiği

4.4.1.6 Gümüş Nanoparçacık (AgNp) Katkısının ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

Plazmonik güçlendirme etkisi olan metal nanoparçacıkların kullanımı, güneş hücrelerinin optik absorpsiyonunu arttırmak için umut vaat eden yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Metal nanoparçacıklar gelen ışığı sadece aktif katmana saçmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeylerini çevreleyen ışığı da hapsedebilir ve bu da güneş hücrelerinin ışık absorpsiyonunun artmasına neden olur. Güneş pillerinde kullanılan farklı malzemeler için, bu iki uygun etkinin ışık tuzağını iyileştirmedeki rolü farklı olmalıdır. Gümüş nanoparçacıkların absorpsiyon aralıkları, nanoparçacıkların şekilleri, boyutları, kümelenme durumlarına bağlı olarak spektrumun görünür bölgesinden yakın kızıl ötesi bölgesine kadar kaydırılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, literatürde anlatıldığı şekilde [78] sentezlenen yaklaşık 6 nm boyutundaki nanoparçacıkların PEDOT:PSS katmanına eklenmesinin, P1 ile üretilen güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen parçacıkların TEM görüntüleri, parçacıkların düzenli ve küresel olduğunu göstermiştir [79].



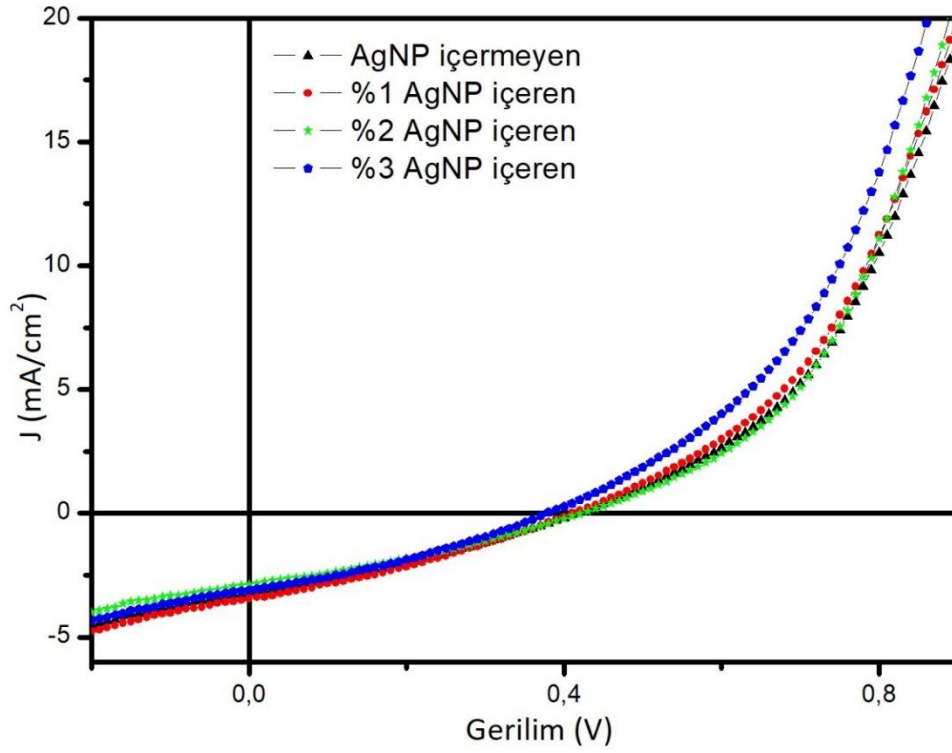
Şekil 4. 17 Gümüş nanoparçacıkların Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsü [79]

Gümüş nanoparçacıkların (AgNP) fotovoltaiik özelliklere etkisini anlayabilmek için parçacık içermeyen ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında bir referans pil ile farklı oranlarda gümüş nanoparçacık katkılı ITO/PEDOT:PSS:AgNP/P1:PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. Daha önce yapılan bir çalışmada, aynı yöntemle sentezlenen gümüş nanoparçacıkların farklı donör malzeme ile üretilen güneş pillerinde aktif katmana karıştırılması ile elde edilen pillerin fotovoltaiik parametrelerini iyileştirdiği ve yük mobilitesini artırdığı tespit edilmiştir [79]. Bu çalışmada, PEDOT:PSS içerisine %1, %2 ve %3 hacim oranlarında eklenen suda çözünmüş gümüş nanoparçacıkların pillerin fotovoltaiik özelliklerine etkisi Tablo 4.9' da verilmiştir.

Tablo 4. 9 ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtlardan gümüş nanoparçacık katkılı olan ve olmayanların fotovoltaiik parametreleri

Gümüş nanoparçacık Katkısı	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	FF	Verim (%)
AgNP Katkısı Olmayan Pil	0,41	3,21	0,30	0,40
%1 AgNP Katkılı Pil	0,41	3,43	0,31	0,43
%2 AgNP Katkılı Pil	0,42	2,88	0,31	0,38
%3 AgNP Katkılı Pil	0,38	3,1	0,32	0,37

Sonuçlara göre, % 1 oranında gümüş nanoparçacık eklenmesi pillerin kısa devre akımını ve güç dönüşüm verimini artırırken gümüş oranının artması, kısa devre akımı ve verimin azalmasına neden olmuştur. Benzer bir durum, yine aynı özellikteki gümüş nanoparçacıkların aktif katmana eklenmesi ile gerçekleştirilen bir çalışmada da gözlenmiştir [80]. Gümüş nanoparçacık miktarı arttıkça kısa devre akımının düşmesi, mobilitenin azaldığını düşündürmektedir. Bütün pillerin FF değerleri ve açık devre gerilimleri birbiri ile oldukça yakın değerlerdedir. Buna göre, gümüş nanoparçacık miktarının artması, yüzey morfolojisini olumsuz yönde etkilememiştir. Gümüş nanoparçacık içeren ve içermeyen aygıtların akım yoğunluğu-gerilim grafiği Şekil 4.18' deki gibidir.



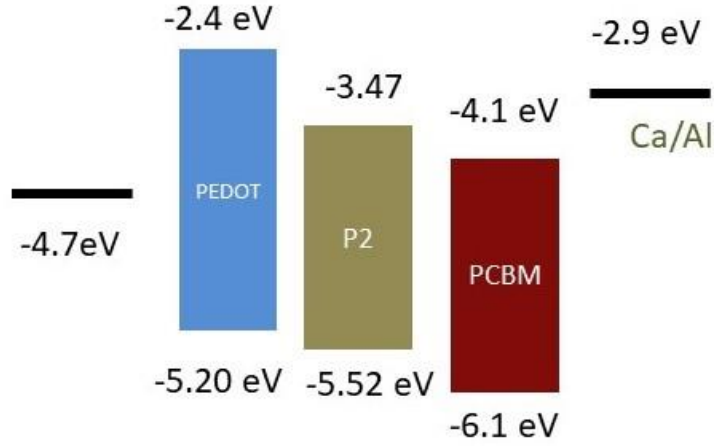
Şekil 4. 18 PEDOT:PSS katmanında gümüş nanoparçacık içeren ve içermeyen aygıtların J-V grafiği

4.4.2 P2 Polimeri ile Üretilen Güneş Pillerinin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

P2 polimeri ile üretilen pillerin optimizasyon çalışmaları kapsamında donör: akseptör oranının, konsantrasyonun ve tavlamanın fotovoltaiik parametrelere etkisi incelendi.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında, farklı hacim oranlarında karıştırılan P2 ve PCBM ile hazırlanan aygıtların IPCE ölçümleri alınmış, yine aynı polimerlerle hazırlanan filmlerin UV-Vis spektrofotometre ölçümleri alınmıştır.

ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pillerindeki katmanların enerji diyagramı Şekil 4.19' da verilmiştir.



Şekil 4. 19 ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı

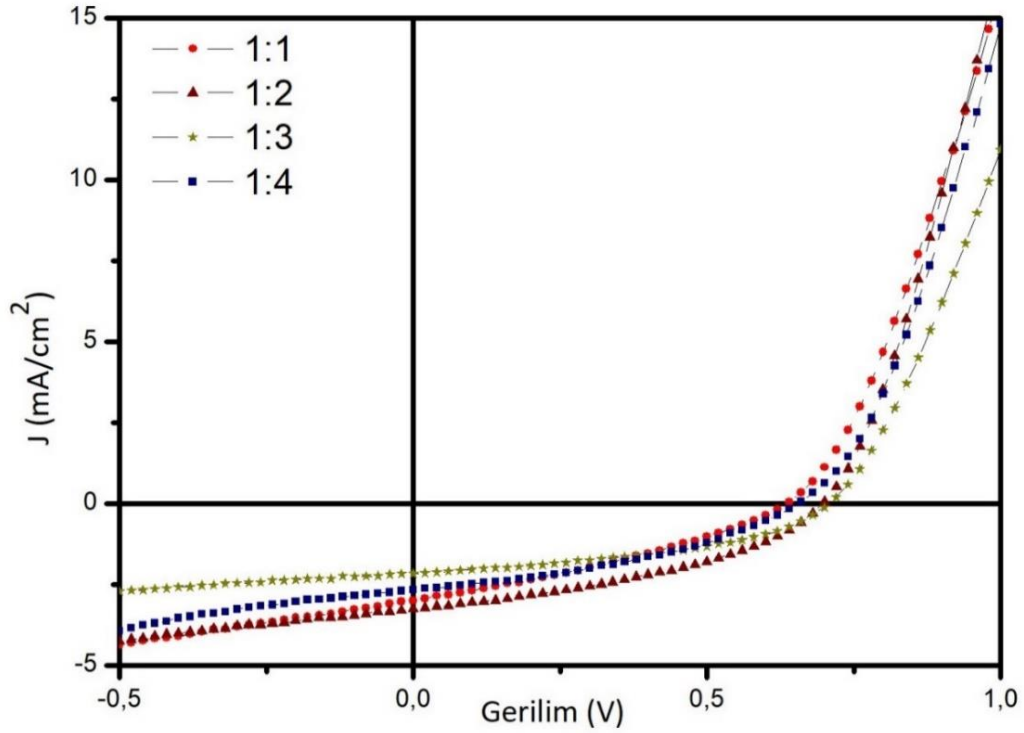
4.4.2.1 Donör - Akseptör Oranının ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

20 mg/ml konsantrasyonda diklorobenzende çözünmesi sağlanan P2 ve PCBM ile hacim oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında dört farklı pil hazırlanmıştır. Piller hazırlanırken aktif katman kaplandıktan sonra aygıtlara 70 °C' de 10 dakika süresince tavlama işlemi uygulanmıştır. Pillerin I-V karakterizasyonu sonuçlarına göre fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir (Tablo 4. 10).

Tablo 4. 10 Farklı hacim oranlarında P2:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltaik parametreleri

P2:PCBM Oranı	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
1:1	0,34	3,01	0,32	0,62
1:2	0,71	3,25	0,40	0,91
1:3	0,71	2,17	0,43	0,67
1:4	0,66	2,66	0,38	0,67

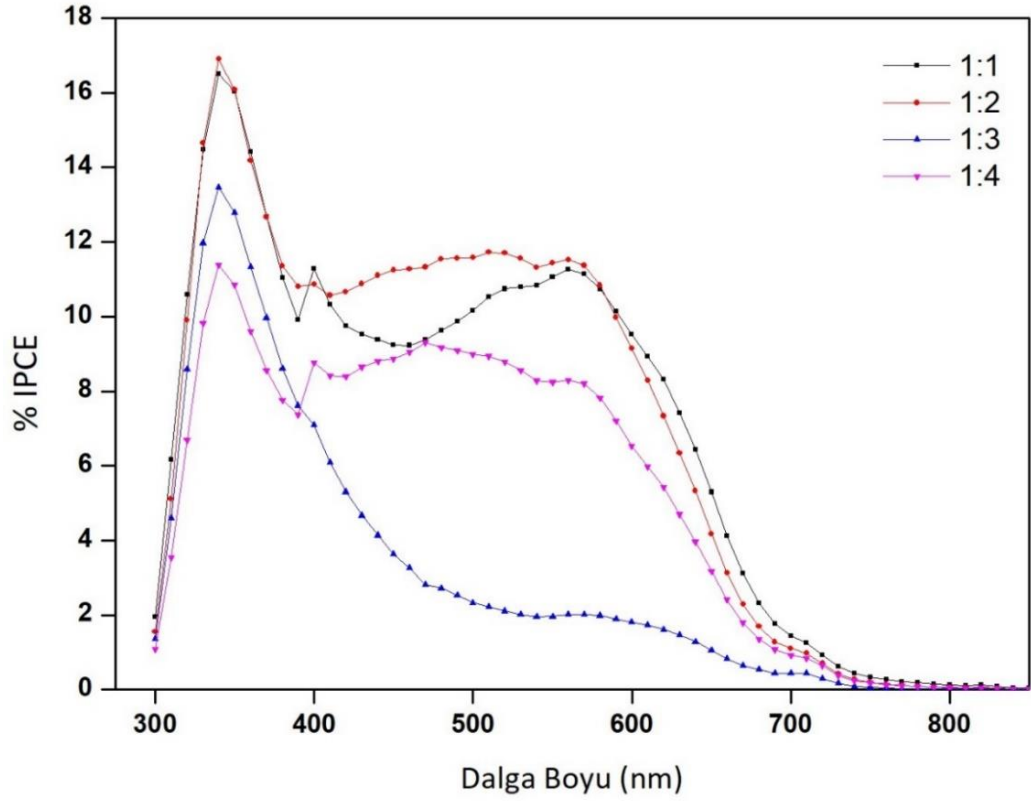
Sonuçlara göre, 1:2 oranda P2:PCBM ile hazırlanan pillerin güç dönüşüm verimi diğerlerininkinden büyüktür. PCBM oranı artınca açık devre gerilimi artmış, kısa devre akımı ise 1:2 oranda hazırlanan pilde en yüksek değerde elde edilmiştir. V_{oc} ile benzer şekilde FF de arttığı için bu durum, PCBM miktarının artması morfolojiyi olumlu yönde etkilediği, kısa devre akımına bakıldığında ise mobilitayı olumsuz yönde etkilediği şeklinde değerlendirilebilir.



Şekil 4. 20 P2:PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği

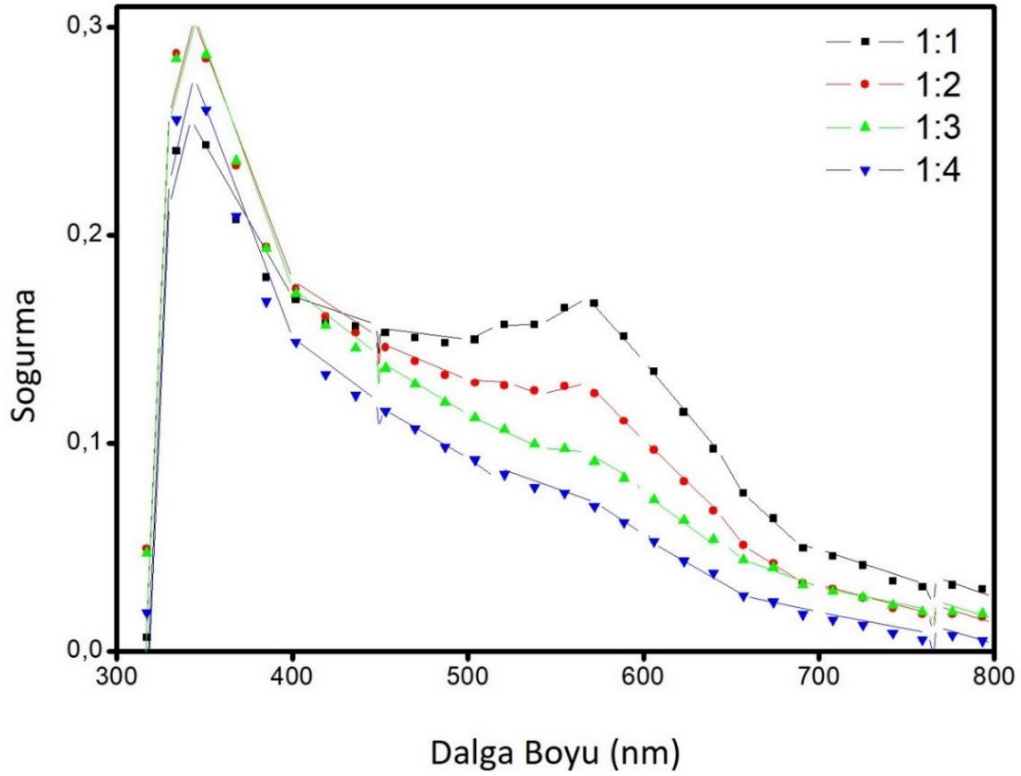
4.4.2.2 P2 ve PCBM ile Farklı Hacim Oranlarında Hazırlanan Aygıtların IPCE Ölçüm Sonuçları ile İnce Filmlerin UV Sonuçları

P2 ve PCBM ile hacim oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların, gelen ışığın ne kadarını akıma dönüştürdüğüne anlaşılmaması için IPCE ölçümleri alınmıştır. Sonuçlar, aygıtların güç dönüşüm verimleri arasındaki ilişkiyi doğrulamaktadır (Şekil 4.21).



Şekil 4. 21 P2:PCBM ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hacim oranında hazırlanan aygıtların IPCE ölçüm sonuçları

P2 ve PCBM' nin 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hacim oranlarında karıştırılarak cam üzerine kaplanmasıyla elde edilen filmlerin UV-Vis absorpsiyon sonuçlarına göre; P2 polimerinin miktarının PCBM' ye göre artması, ışıık absorpsiyonunun artmasını sağlamıştır (Şekil 4.22). Bütün filmlerde 341-345 nm civarında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. 1:1 ve 1:2 oranlarda hazırlanan filmler için ayrıca 566 nm' de absorpsiyon piki vardır.

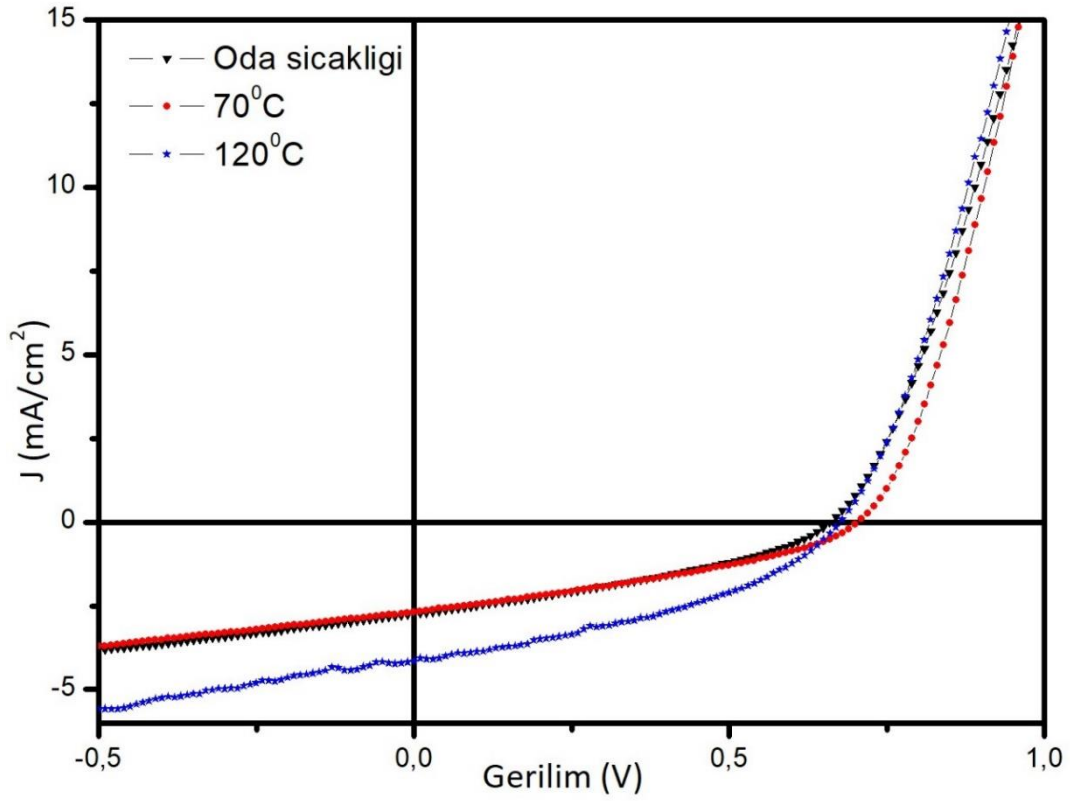


Şekil 4. 22 P2:PCBM ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin UV-Vis soğurma spektrumu

4.4.2.3 Farklı Sıcaklıklarda Tavlamanın ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

Tavlama işleminin, P2 ile hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaik özelliklerine etkisini anlayabilmek için ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan üç pilden biri aktif katman kaplandıktan sonra 70 °C'de 10 dk, diğeri ise 120 °C'de 10 dk süresince tavllanmış, referans pile ise tavlama işlemi uygulanmamıştır. I-V karakterizasyonu (Şekil 4.23) yapılan pillerin fotovoltaik parametreleri belirlenmiştir (Tablo 4.11).

Tavlama sıcaklığının artırılması, aygıtın açık devre gerilimini fazla etkilemezken kısa devre akımı oldukça artmış, bu da güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır. Bu iyileşmenin nedeninin polimerin boşluk mobilitesinin ve polimerin zincirleri arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklı olduğu sanılmaktadır. Bu etkileşimin etkisiyle Güneş ışığı daha çok hasat edilebilmiş ve bu da verimin artmasını sağlamıştır. Yüksek sıcaklıkta tavlama morfolojiyi olumlu etkilediğinden dolum faktörü biraz artmıştır.



Şekil 4. 23 Tavlama işlemi uygulanmayan, 70 °C ve 120 °C’ de tavlanan P2 ile hazırlanmış aygıtların J-V grafiği

Tablo 4. 11 Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltaiik parametreleri

P2:PCBM Aktif Katmanıyl Hazırlanan Pillere Uygulan Tavlama İşlemleri	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
Tavlama İşlemi Uygulanmayan Pil	0,66	2,75	0,35	0,64
70 °C’de 10 dk Tavlanan Pil	0.70	2.69	0.35	0.66
120 °C’de 10 dk Tavlanan Pil	0,68	4,15	0,39	1,09

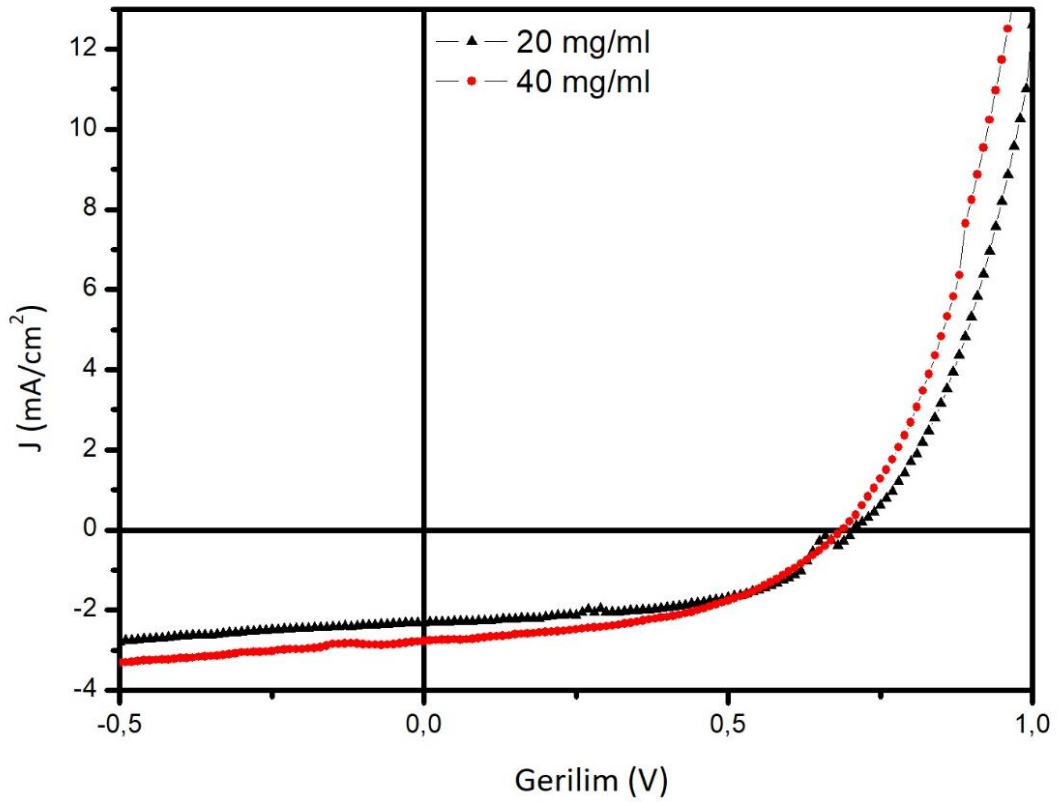
4.4.2.4 Konsantrasyonun ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaiik Özelliklerine Etkisi

Diklorobenzen içerisinde 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonda çözünmesi sağlanan P2 ve PCBM, 1:1 hacim oranında karıştırılarak hazırlanan pillerin akım yoğunluğu - voltaj karakteristiği belirlenmiş, fotovoltaiik parametreleri

hesaplanmıştır (Tablo 4.12). Şekil 4.24' te verilen J-V grafiğinde de görüldüğü gibi, konsantrasyonun artması, P1 ile hazırlanan pillerdekinin aksine burada güç dönüşüm veriminin azalmasına sebep olmuştur. Bu azalma, kısa devre akımındaki azalmadan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4. 12 Farklı konsantrasyonlarda P2 ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/ Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri

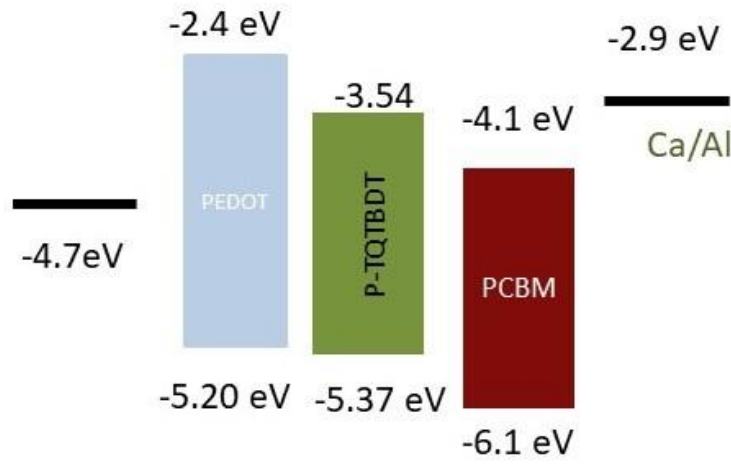
P2 ve PCBM' nin Diklorobenzendeki Konsantrasyonları	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
20 mg/ml	0,69	2,77	0,47	0,90
40 mg/ml	0,69	2,31	0,53	0,85



Şekil 4. 24 Farklı konsantrasyonlarda P2 ve PCBM ile hazırlanan aygıtların J-V grafiği

4.4.3 P-TQTBDT Polimeri ile Hazırlanan Pillerin Optimizasyon ve Karakterizasyon Çalışmaları

P-TQTBDT polimeri ile üretilen pillerin optimizasyon çalışmaları kapsamında konsantrasyonun, tavlamanın ve donör: akseptör oranının fotovoltaiik parametrelere etkisi incelendi. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında ise, farklı hacim oranlarında karıştırılan P-TQTBDT ve PCBM ile hazırlanan aygıtların IPCE ölçümleri alınmış, yine aynı oranlardaki karışımlarla hazırlanan filmlerin UV ölçümleri alınmış ve AFM görüntüleri çekilmiştir. ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pillerindeki katmanların enerji diyagramı Şekil 4.25’ te verilmiştir.



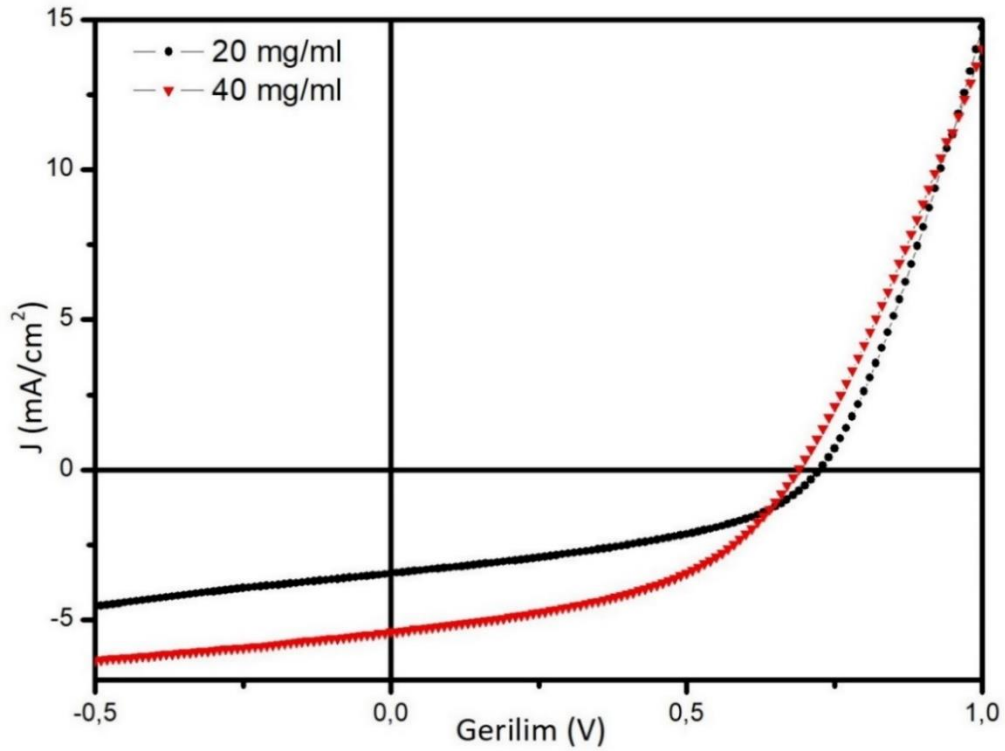
Şekil 4. 25 ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan güneş pilindeki katmanların enerji diyagramı

4.4.3.1 Konsantrasyonun ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaiik Özelliklerine Etkisi

P-TQTBDT ve PCBM polimerlerinin diklorobenzen içerisinde 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonda çözünmesi sağlandıktan sonra 1:1 oranda karıştırılarak hazırlanan pillerin I-V karakteristiği belirlenerek fotovoltaiik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.13’ te verilmiştir. Pillerin akım yoğunluğu - gerilim grafiği Şekil 4.26’ daki gibidir. Konsantrasyon artırıldığında, açık devre gerilimi azalırken kısa devre akımı ve dolum faktörü artmıştır. Bu da güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır.

Tablo 4. 13 Farklı konsantrasyonlarda P-TQTBDT ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri

Konsantrasyon (mg/ml)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
20	0.71	4,56	0,42	1,36
40	0,69	5,40	0,47	1,73



Şekil 4. 26 Farklı konsantrasyonlarda P-TQTBDT ve PCBM ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan aygıtların fotovoltaiik özellikleri

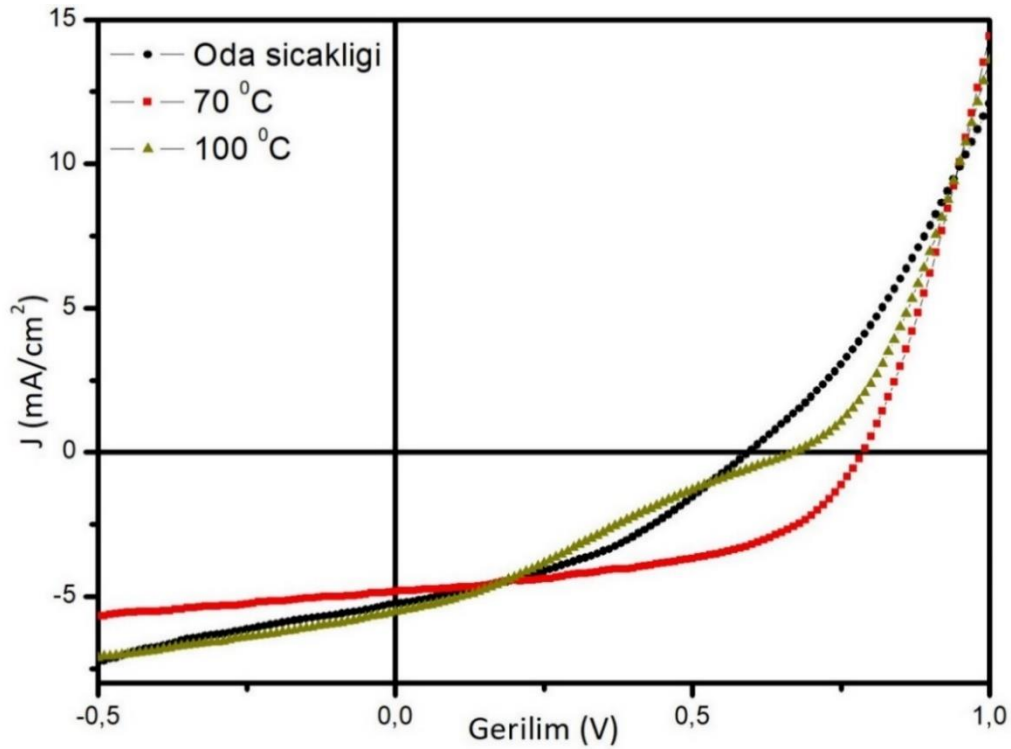
4.4.3.2 Tavlama Sıcaklığının ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaiik Özelliklerine Etkisi

Tavlama işleminin, P-TQTBDT ile hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerine etkisini anlayabilmek için ITO/PEDOT:PSS/ P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan üç pilden biri aktif katman kaplandıktan sonra 70 °C'de 10 dk, diğeri ise 100 °C'de 10 dk süresince tavllanmış, referans pile ise tavlama işlemi uygulanmamıştır. I-V karakterizasyonuna göre elde edilen fotovoltaiik parametreler

(Tablo 4.14), tavlama sıcaklığı 70 °C iken kısa devre akımı en düşük ancak açık devre gerilimi ve dolun faktörü en yüksek değerde olduğunu göstermektedir. Bu da güç dönüşüm veriminin diğerlerinden daha büyük olmasına sebep olmuştur. Sıcaklığın artması morfolojiyi iyileştirmiş ancak yüksek sıcaklıklara çıkılması morfolojiyi olumsuz etkilediğinden dolun faktörü ve açık devre gerilimi azalmıştır. Pillerin J-V grafiğinden, yüksek sıcaklıkta tavlamanın aygıtların bozulmasına sebep olduğu da anlaşılmaktadır (Şekil 4.27).

Tablo 4. 14 Farklı sıcaklıklarda tavlanan ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDD:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltatik parametreleri

Uygulanan İşlem	Voc (V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	Verim (%)
Oda Sıcaklığı	0,59	5,25	0,39	1,21
70 °C	0,78	4,56	0,51	1,80
100 °C	0,67	5,52	0,27	0,99



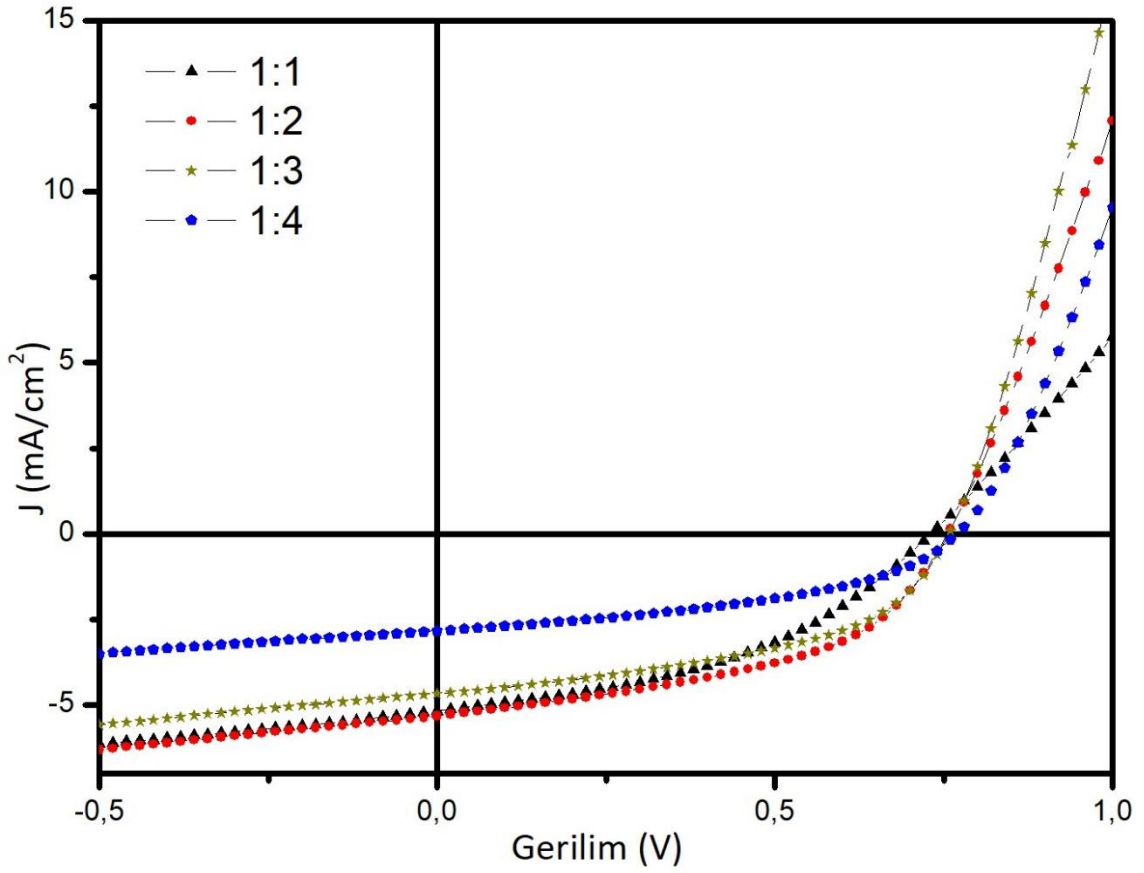
Şekil 4. 27 Tavlama işlemi uygulanmayan ve 70 °C ile 100 °C' de tavlanan P-TQTBDD ile hazırlanmış aygıtların J-V grafiği

4.4.3.3 Donör – Akseptör Oranının ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al Yapısında Üretilen Aygıtların Fotovoltaik Özelliklerine Etkisi

40 mg/ml konsantrasyonda diklorobenzende çözünmesi sağlanan P-TQTBDT ve PCBM, hacim oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde karıştırılarak ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında dört farklı pil hazırlanmıştır. Piller hazırlanırken aktif katman kaplandıktan sonra aygıtlara 70 °C’ de 10 dakika süresince tavlama işlemi uygulanmıştır. Aynı karışımlar, düz cam üzerine aynı kaplama hızında ve süresince kaplanarak filmlerin kalınlıkları belirlenmiştir. Pillerin I-V karakterizasyonu sonuçlarına göre belirlenen fotovoltaik parametreleri ve film kalınlıkları Tablo 4. 15’ te verilmiştir. Sonuçlara göre, P-TQTBDT:PCBM’ den 1:3 oranda alınarak hazırlanan güneş pillerinin verim ve kısa devre akımı değerleri diğerlerininkinden büyüktür. Dolum faktörü 1:1 ve 1:4 oranda hazırlanan piller için diğerlerinden biraz daha düşük, açık devre gerilimi ise bütün piller için oldukça yakın değerlerdedir.

Tablo 4. 15 Farklı hacim oranlarında P-TQTBDT:PCBM karışımı ile hazırlanan ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısındaki aygıtların fotovoltaik parametreleri

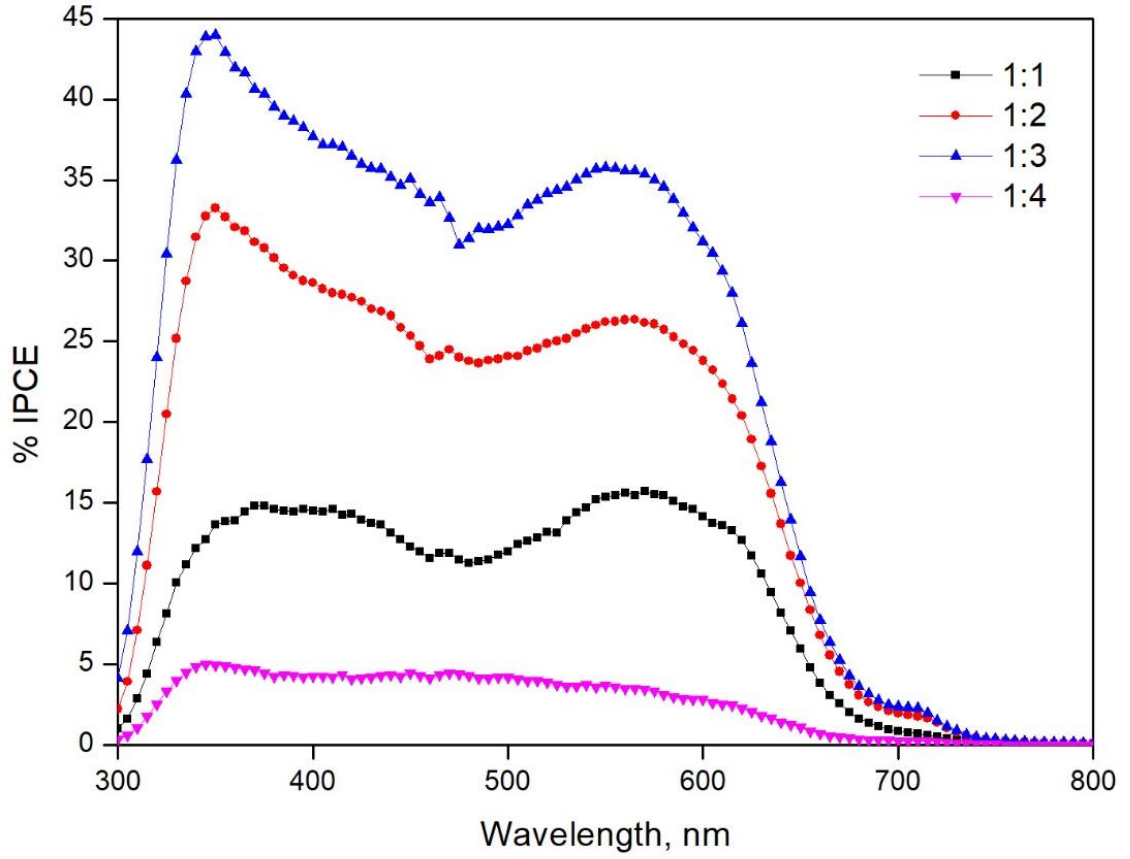
P-TQTBDT:PCBM Oranı	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)	Kalınlık (nm)
1:1	0,73	5,17	0,42	1,59	318
1:2	0,76	4,67	0,48	1,72	360
1:3	0,75	5,31	0,48	1,93	330
1:4	0,77	2,83	0,44	0,95	324



Şekil 4. 28 P-TQTBDT: PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların J-V grafiği

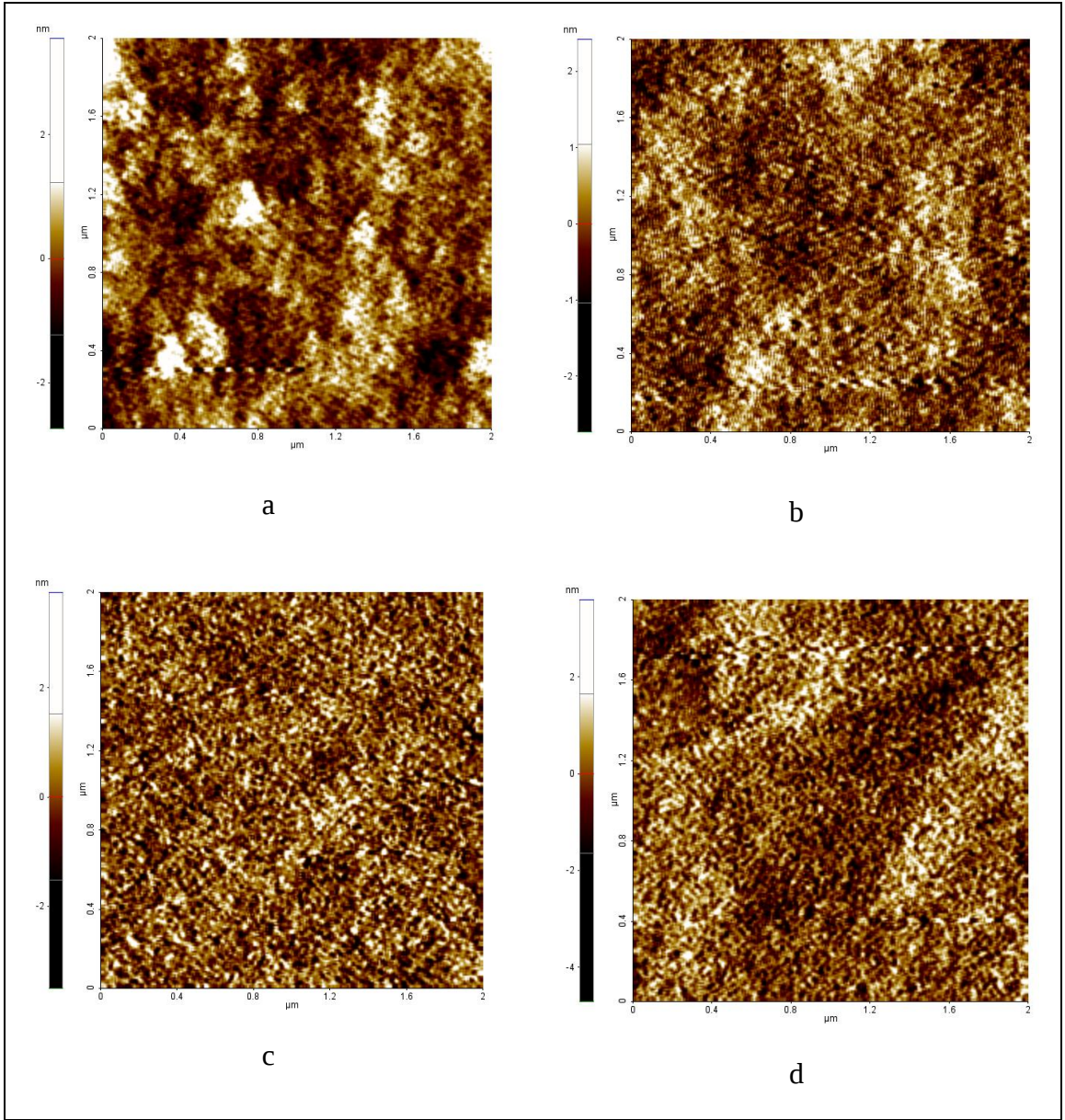
4.4.3.4 P-TQTBDT ve PCBM ile Farklı Hacim Oranlarında Hazırlanan Aygıtların IPCE ve İnce Filmlerin AFM Sonuçları

Farklı hacim oranlarında karıştırılan P-TQTBDT ve PCBM ile hazırlanan aygıtların IPCE ölçüm sonuçları Şekil 4.29' daki gibidir. Sonuçlar, aygıtların güç dönüşüm verimleri arasındaki ilişkiyi doğrulamaktadır.



Şekil 4. 29 P-TQTBDT: PCBM' nin hacim oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan aygıtların IPCE sonuçları

P-TQTBDT ve PCBM' nin farklı hacim oranlarında karıştırılarak cam üzerine kaplanmasıyla elde edilen filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.30' daki gibidir. Ortalama pürüzlülük değerleri sırasıyla 2,52, 2,50, 2,75, 2,82 nm' dir. Bu sonuçlar, PCBM oranının artmasıyla pürüzlülüğün arttığını göstermektedir [81]. P-TQTBDT güneş pillerinin AFM görüntüleri incelendiğinde morfolojide iğne delikleri gözlenmektedir ve bu deliklerden dolayı kaçak akımlar olabilir. İğne deliklerinin büyüklüğü, 1: 3 orandaki P-TQTBDT: PCBM karışımı ile hazırlanan filmler için en küçüktür. 1:3 orandaki filmde kaçak akım daha az olduğundan bu orandaki polimerlerle hazırlanan pillerin kısa devre akımı ve verimi diğerlerinininkinden büyüktür.



Şekil 4. 30 P-TQTBDDT:PCBM ile a)1:1, b)1:2, c)1:3, d)1:4 hacim oranında hazırlanan filmlerin AFM görüntüleri

4.5 ALD ile Enkapsülasyon ve Kararlılık Çalışmaları

Organik güneş pillerinin verimlerini artırmanın yanı sıra, ortam koşullarından daha az etkilenmelerini ve ömürlerinin daha uzun olmalarını sağlamak, üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Aygıtların ortamdaki nem ve oksijenden daha az etkilenmesini sağlayacak bir enkapsülasyon ile daha uzun ömürlü olmaları sağlanabilir. İstenilen enkapsülasyon metodu, oksijeni ve nemi etkili bir şekilde bloke etmesinin yanında pratik uygulamalarda OPV hücrelerinin potansiyellerinden tam olarak yararlanmak için ince ve hafif olmalıdır. Bu amaca uygun olarak, atomik

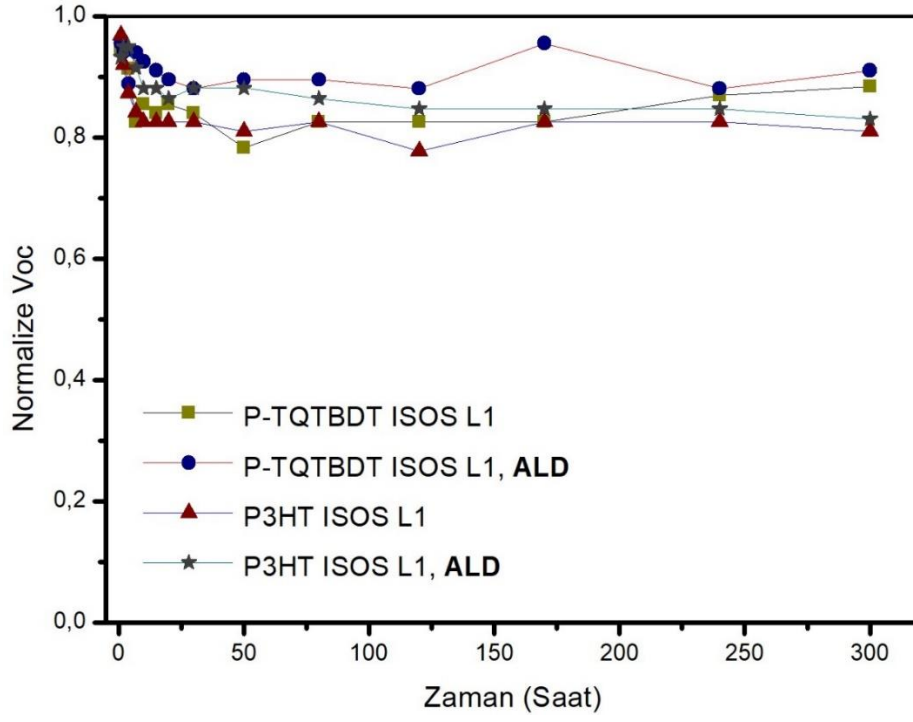
katman biriktirme yöntemiyle doğrudan aygıt üzerine kaplanan bir Al_2O_3 katmanı, etkili bir enkapsülasyon yöntemi olarak kullanılabilir [41]. Plastik altlıklarda Al_2O_3 filmleri ile oksijen ve su geçirgenliği üzerine çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, bu deneyler, organik tabakaların bozunma mekanizması hakkında yeterli bilgi sağlamaz [87]. Bundan dolayı, ALD yönteminin aygıtların kararlılığını olumlu yönde etkileyip etkilemediğini anlayabilmek için P-TQTBDT ve P3HT polimerleri ile hazırlanan pillerin ISOS-L-1 ve ISOS-D-3 standartlarına uygun olarak kararlılık testleri yapılmıştır.

P-TQTBDT ve P3HT polimerleri donör, PCBM ise akseptör olacak şekilde optimize şartlarda dört tane ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al, iki tane de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al yapısında aygıtlar hazırlandı. Yeni bir enkapsülasyon yöntemi olarak kullandığımız ALD' nin aygıtların kararlılıklarına etkisini anlamak için üretilen aygıtların yarısı referans pil olarak diğer tüm aygıtlarda yapıldığı gibi reçine ve cam ile enkapsüle edilirken diğer yarısı önceki bölümlerde detayları verilen ALD (atomik katman biriktirme) yöntemi ile enkapsüle edildi. ALD ile aygıtların enkapsülasyonu için bu çalışmada 100 nm Al_2O_3 bariyer filmi katot katman üzerine büyütüldü. Hazırlanan aygıtların (Tablo 4.16) zamanla fotovoltaj parametrelerinin nasıl değiştiğini anlayabilmek için aygıtlar üretildikten hemen sonra ve 1 saat sonrasında başlayarak belli zaman aralıklarıyla I-V karakteristiği belirlendi. Farklı zamanlarda elde edilen değerler ilk değerlere oranlanarak normalize edildi.

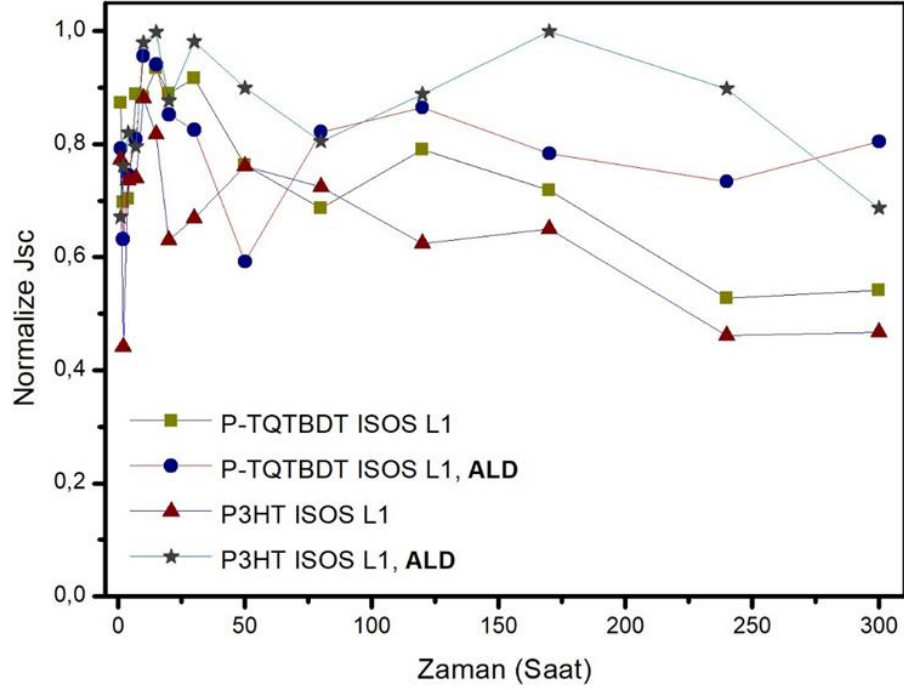
Tablo 4. 16 ALD ile kararlılık çalışmaları için hazırlanan aygıt yapıları, uygulanan enkapsülasyon yöntemleri ve yapılan kararlılık çalışma standartları

Aygıt No	Aygıt Yapısı	Enkapsülasyon Yöntemi	ISOS Kararlılık Testi
1	ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDD:PCBM/Ca/Al	Reçine+Cam	ISOS-L-1
2	ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDD:PCBM/Ca/Al	ALD	ISOS-L-1
3	ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDD:PCBM/Ca/Al	Reçine+Cam	ISOS-D-3
4	ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDD:PCBM/Ca/Al	ALD	ISOS-D-3
5	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	Reçine+Cam	ISOS-L-1
6	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	ALD	ISOS-L-1

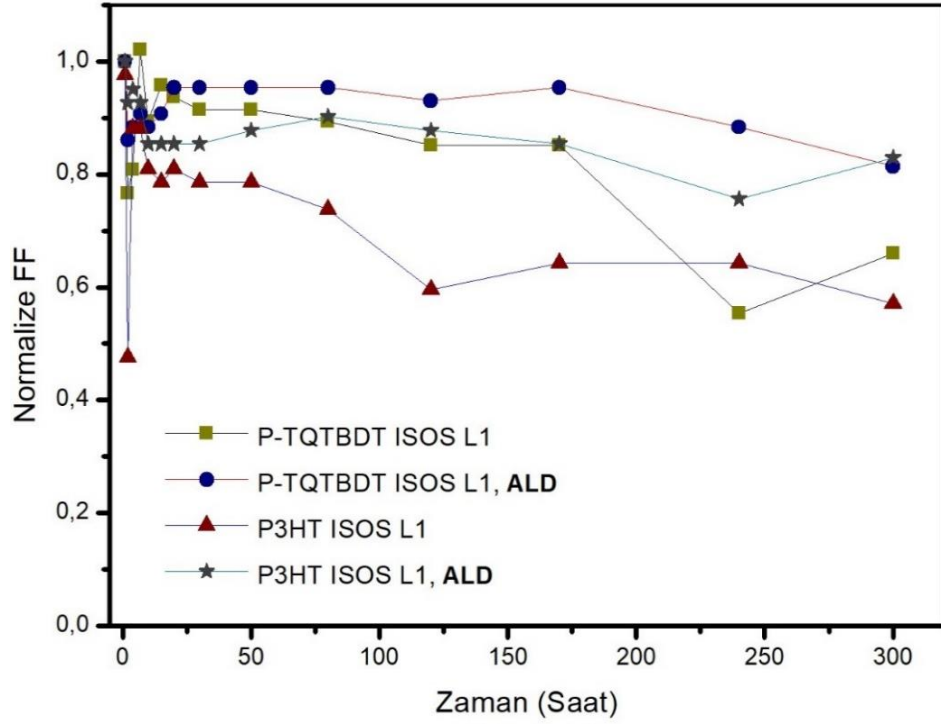
Aygıtların fotovoltaiik parametrelerinin normalize değeriinin zamana bağıli değışiminde görüldüğü gibi (Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34) hem P-TQTBDD, hem de P3HT ile üretilen pillerden, ALD ile enkapsüle edilenlerin fotovoltaiik parametrelerinin reçine ile enkapsüle edilenlere göre daha kararlı oldukları belirlenmiştir. Azalan bozulma oranının, Al₂O₃ katmanının, oksijen ve suyun aygıtların aktif katmanına ulaşmasını ve bu katmandaki materyallerle reaksiyona girmesini etkili bir şekilde engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışma, ALD yöntemiyle aygıt üzerinde biriktirilen 100 nm kalınlığındaki Al₂O₃ filmi ile enkapsülasyonun OPV hücrelerine, ortamdaki oksijen ve nemden etkili bir koruma sağladığını ve uzun bir pil ömrü için önemli ve etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.



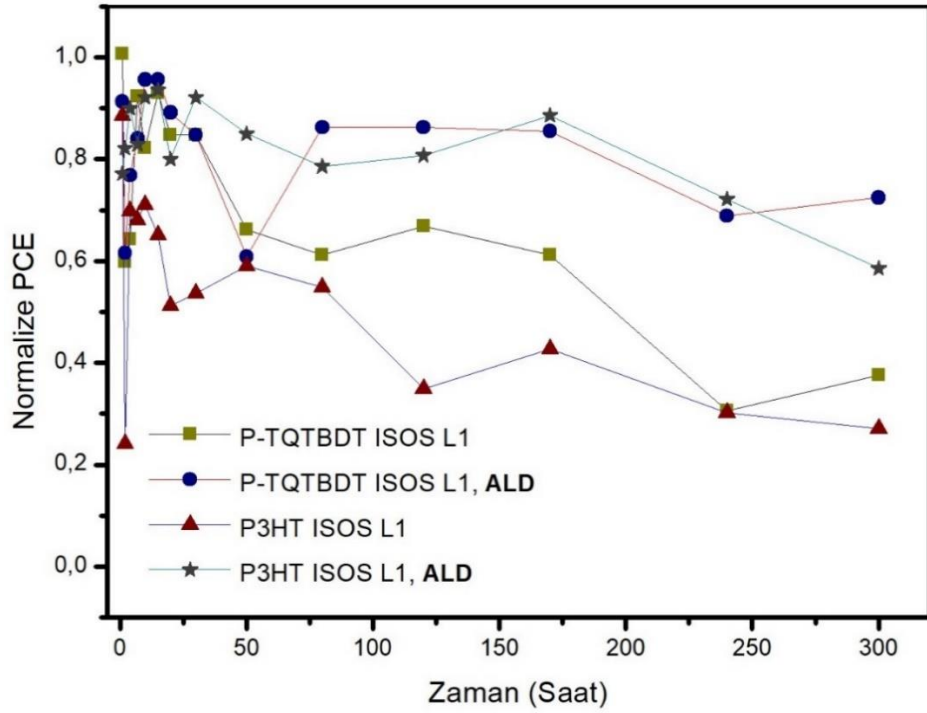
Şekil 4. 31 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize Voc değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 32 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi



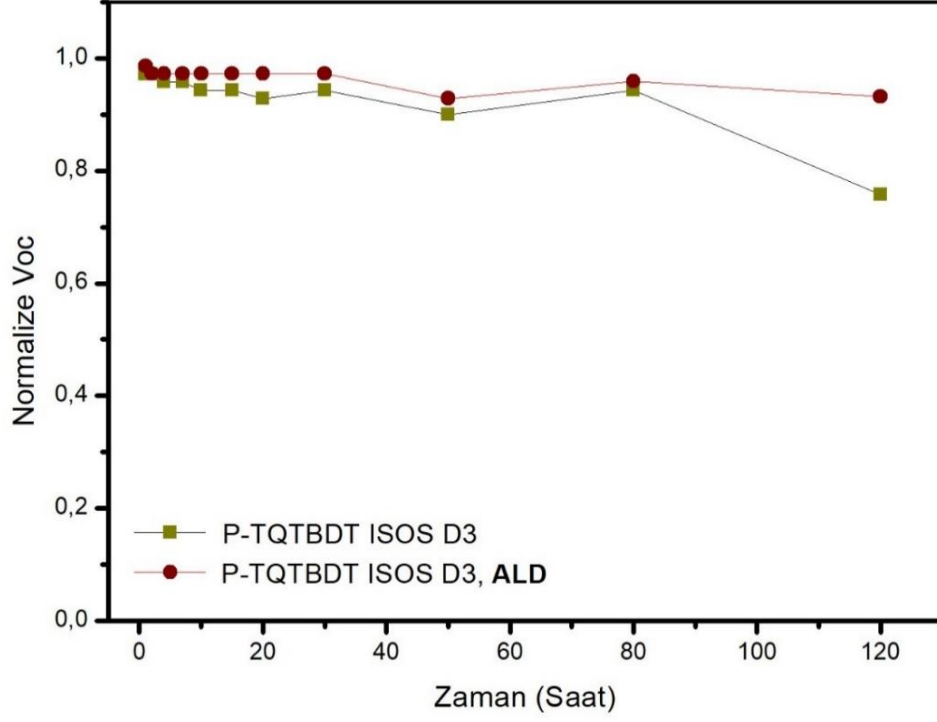
Şekil 4. 33 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi



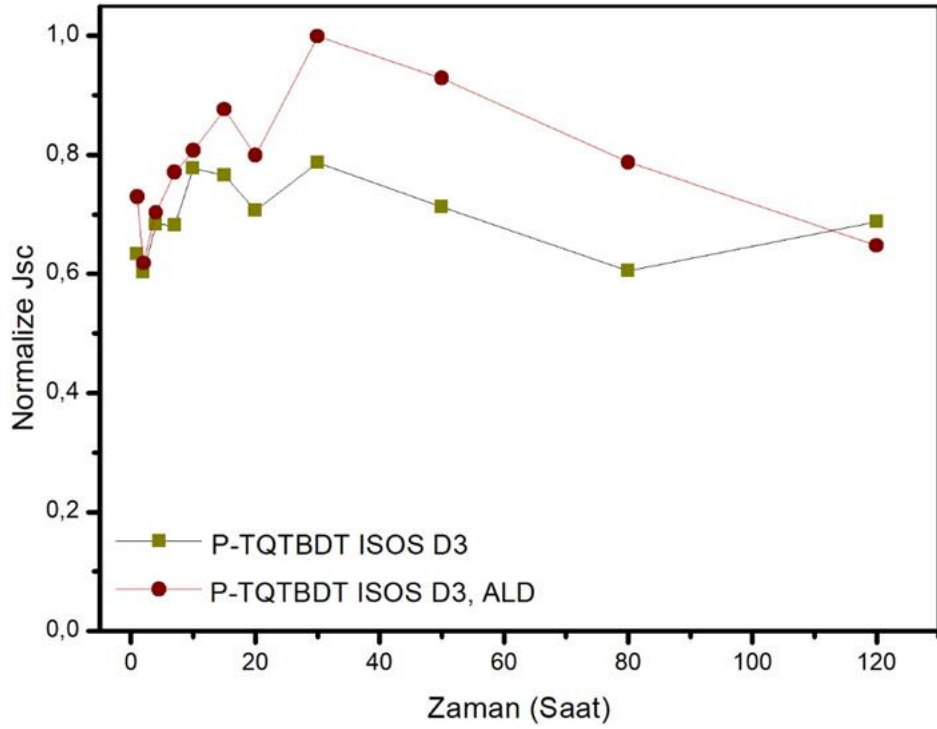
Şekil 4. 34 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi

V_{oc} sonuçları, P-TQTBDT güneş pillerinin (1 ve 2. aygıtlar) güneş benzeştirici altında 300 saat boyunca çok kararlı olduğunu ve P-TQTBDT güneş pillerinin P3HT güneş pillerinden (5 ve 6. aygıtlar) daha kararlı olduğunu göstermiştir. Güç dönüşüm verimleri karşılaştırıldığında, P-TQTBDT güneş pilleri 300 saat boyunca % 80 dayanıklıdır; bununla birlikte, P3HT güneş pilleri, P-TQTBDT güneş pillerinden yaklaşık % 40 daha az kararlıdır. En dikkat çekici sonuç, 300 saatte neredeyse %100 dayanıklılıktaki J_{sc} değerleridir. Bu sonuç, hücrelerin elektron donörünün kimyasal olarak bozulmadığını, donör/akseptör arayüz alanının azaldığını ve hücre bileşenlerinin enerji seviyelerinin değiştiğini gösterir [82]. 300 saatin sonunda P-TQTBDT ile hazırlanan aygıtların normalize V_{oc} değerleri % 90, güç dönüşüm verimleri ve dolum faktörleri de % 80 kararlıdır. Bu sonuçlar, özgün P-TQTBDT polimeri ile üretilen aygıtların P3HT ile üretilenlere göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.

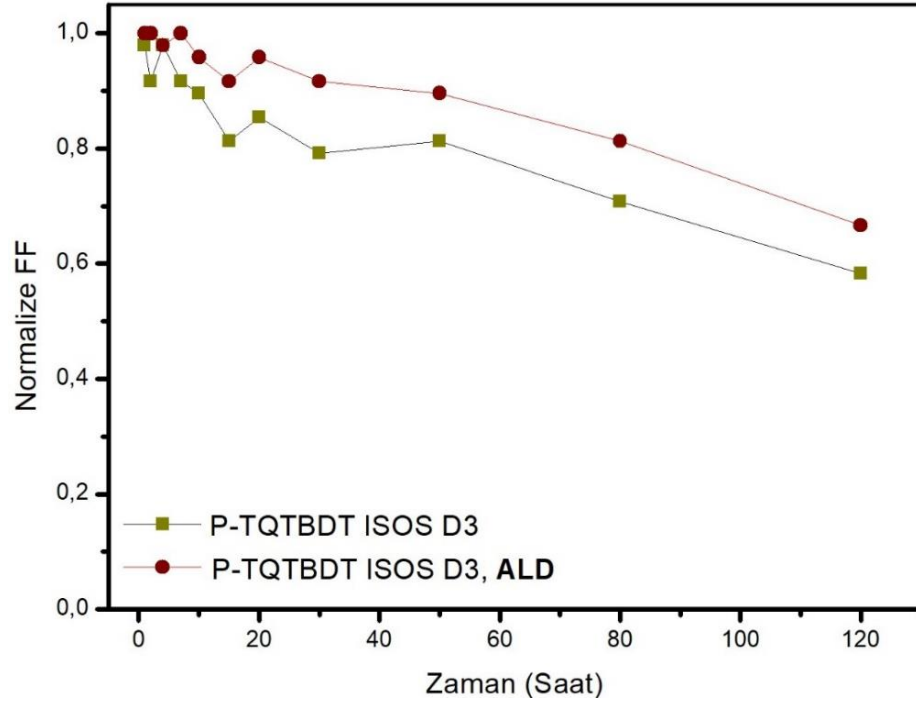
ISOS-D3 kararlılık testi için üretilen güneş pilleri, TÜBİTAK MAM FESLAB' daki iklimlendirme kabini içerisine yerleştirilerek 65 °C sabit sıcaklık ve %85 sabit nem oranı koşullarında tutularak belirli zaman aralıklarında I-V ölçümleri alınmıştır. Elde edilen değerler ilk ölçüm sonuçlarına oranlanarak normalize fotovoltaiik parametreler elde edilmiştir. Bu koşullarda hızlandırılmış yaşlandırma testi uygulanan organik güneş pillerinin normalize V_{oc} , J_{sc} , FF ve PCE değerlerinin zamana bağlı grafikleri sırasıyla Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38' de verilmiştir. İklimlendirme kabininde yaşlandırılan aygıtların fotovoltaiik parametrelerinin güneş benzeştirici altındakilere kıyasla daha kısa zamanda düşmesi, beklenen bir durumdur. Ortam koşullarındaki nem ve sıcaklık aygıtların daha çabuk bozulmasına sebep olmaktadır. Sonuçlar yine aynı koşullardaki pillerden ALD ile enkapsüle edilen (4.) aygıtın, reçine ile enkapsüle edilen (3.) aygıtı göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.



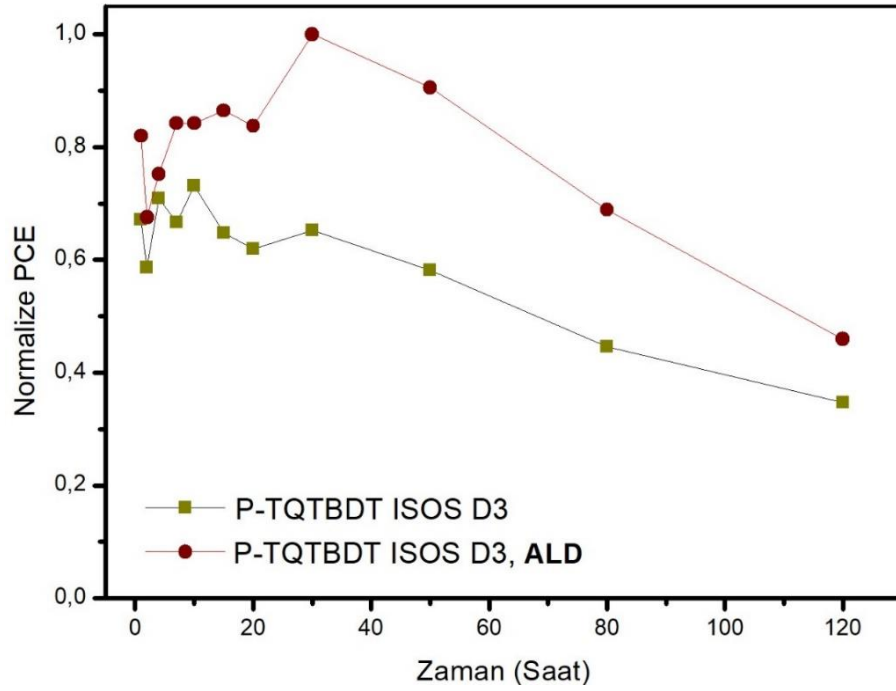
Şekil 4. 35 ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize V_{oc} değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 36 ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize J_{sc} değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 37 ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 38 ISOS-D-3 kararlılık testi uygulanan P-TQTBDT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi

4.6 Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları

Bu tez çalışmasında, vakum ortamına ihtiyaç duymaksızın, döndürmeli kaplama yöntemiyle çözültiden kolaylıkla kaplanabilen ZnO çözültisi kullanılarak verimli ve kararlı organik güneş pilleri üretilebileceği gösterildi. Bu kapsamda, özgün P-TQTBDT ve ticari P3HT polimerleri donör, PCBM akseptör olacak şekilde hazırlanan tersinir ve normal cihaz mimarisindeki aygıtların fotovoltaiik özellikleri incelendi. P3HT ile hazırlanan aygıtlara 2000 saat süresince ISOS-L-1 kararlılık testi uygulandı.

4.6.1 P-TQTBDT Polimeri ile Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pilleri

Tersinir yapıda güneş pili üretmek amacıyla önceden bahsedildiği şekilde hazırlanarak ITO'lu cam üzerine kaplanan ZnO ile ITO/ZnO/P-TQTBDT:PCBM/V₂O₅/Al yapısında aygıt üretilmiştir. P-TQTBDT ve PCBM ile tez çalışmaları sırasında optimize edilen konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve karışım oranı değerlerine uygun olarak hazırlanan normal ve tersinir yapıdaki pillerin I-V karakteristiği elde edilmiştir.

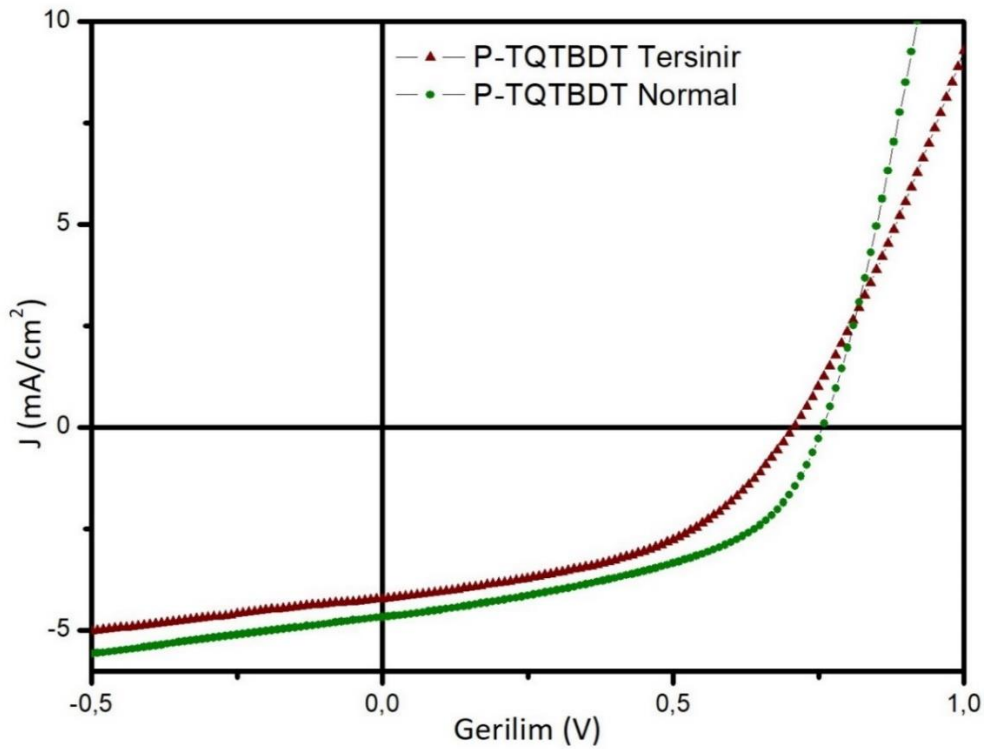
Tablo 4. 17 P-TQTBDT ve PCBM ile normal ve tersinir yapıda hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri

P-TQTBDT ile Hazırlanan Normal ve Tersinir Yapıdaki Piller	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	Verim (%)
Normal yapıdaki P-TQTBDT güneş pili	0,76	4,69	0,47	1,68
Tersinir yapıdaki P-TQTBDT güneş pili	0,71	4,22	0,46	1,38

Elde edilen aygıtların fotovoltaiik parametrelerine göre (Tablo 4.17) normal ve tersinir yapıdaki pillerin dolum faktörleri hemen hemen aynıdır. Açık devre gerilimi tersinir yapıda biraz azalırken kısa devre akımı tersinir yapıda %10 kadar azalmıştır

(Şekil 4.39). Güç dönüşüm verimi de tersinir yapıda normal yapıya göre %18 kadar düşüktür.

Tersine çevrilmiş cihaz mimarisinde hücre performansı, geleneksel olanlara göre daha düşük olsa da [66], tersinir yapıda PEDOT: PSS kullanılmamasından dolayı kararlılığın artması, iki yapıdaki güç dönüşüm verimi değerlerinin yakın olması sebebiyle önemli bir sonuçtur. Aşağıda bahsedilecek olan, ticari bir polimer olan P3HT ile hazırlanan pillerin kararlılık çalışmaları, soljel yöntemle elde ettiğimiz ZnO çözeltisinin aygıtların kararlılığını artırdığını göstermektedir.



Şekil 4. 39 P-TQTBDT:PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan güneş pillerinin J-V grafiği

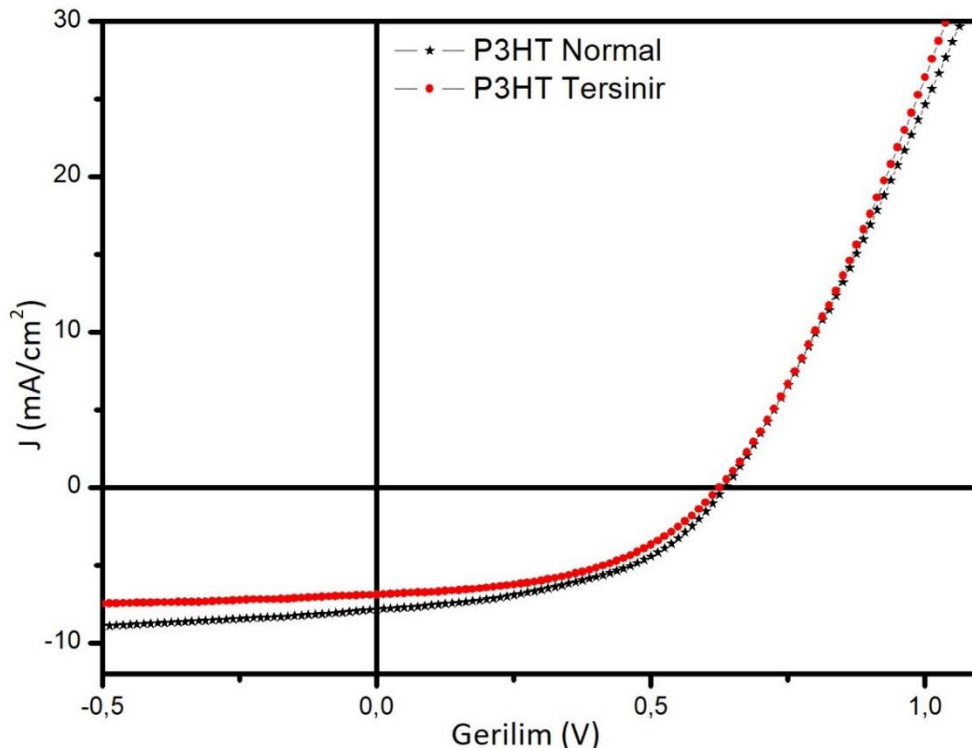
4.6.2 P3HT ile Tersinir Yapıda Hazırlanan Güneş Pillerinin Kararlılık Çalışmaları

20 mg/ml konsantrasyonda diklorobenzende çözünmüş olan P3HT ile PCBM, 10:8 hacim oranında karıştırılarak referans pil olarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al, tersinir yapı olarak da ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V₂O₅/Al yapısında aygıtlar üretilerek aygıtların I-V karakteristiği elde edilmiştir (Şekil 4.40).

Hacim heteroeklem yapıdaki aygıtların fotovoltaiik parametrelerine göre (Tablo 4.18) tersinir yapıdaki güneş pillerinin sadece J_{sc} değerleri normal yapıdakine göre düşüktür, bu da güç dönüşüm veriminin daha düşük elde edilmesine sebep olmuştur. Tersinir yapıdaki aygıtın kısa devre akımının normal yapıya göre düşük olması, ZnO katmanının ışığın soğurulmasını PEDOT:PSS katmanına göre azaltmış olmasından dolayı olduğu düşünülmektedir [83].

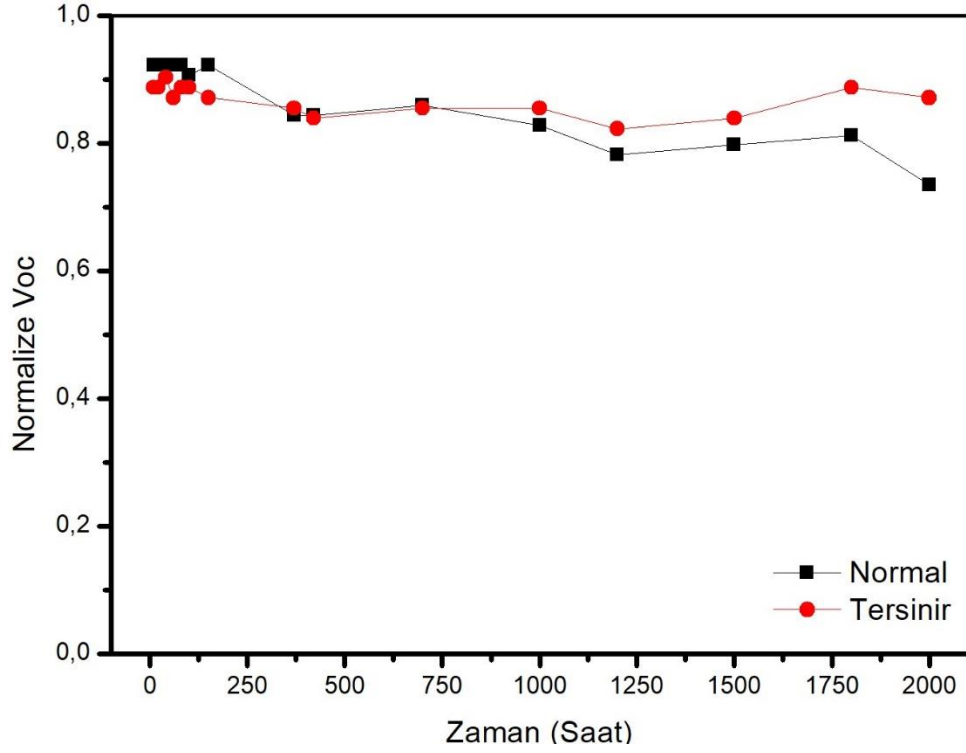
Tablo 4. 18 P3HT ve PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri

P3HT ile Hazırlanan Piller	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
Normal cihaz mimarisindeki pil	0,63	7,83	0,47	2,35
Tersinir cihaz mimarisindeki pil	0,62	6,89	0,48	2,08

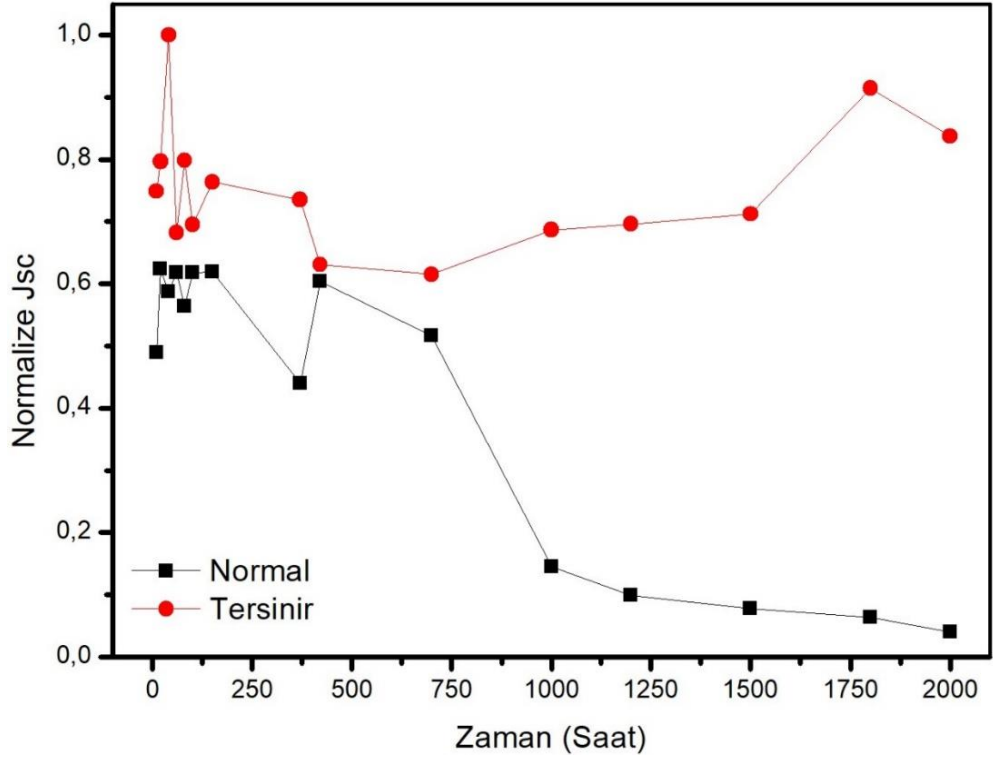


Şekil 4. 40 P3HT:PCBM ile normal ve tersinir yapılarda hazırlanan güneş pillerinin J-V grafiği

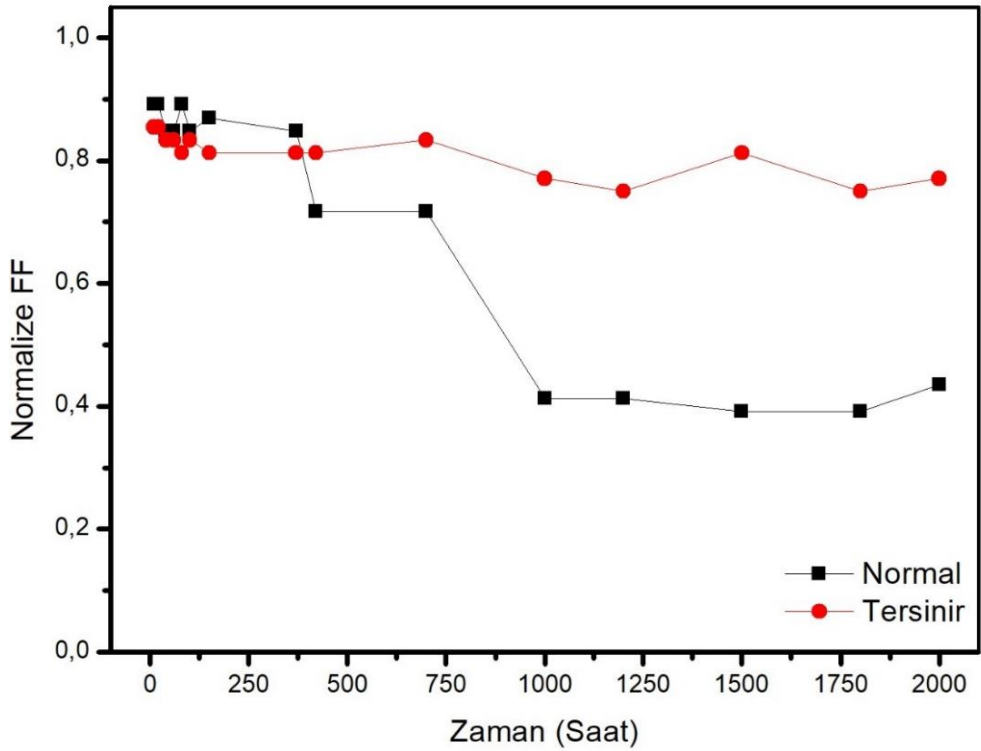
P3HT ve PCBM ile normal ve tersinir yapıda hazırlanan aygıtlara laboratuvar ortamında 100 mW/cm^2 ışık gücü altında 2000 saat süresince ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanmıştır. 2000 saatin sonunda pillerden tersinir olanların verim değerleri başlangıçtakine göre %20 kadar azalırken normal yapıdaki aygıtların verimleri ise %95 civarında azalmıştır (Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44).



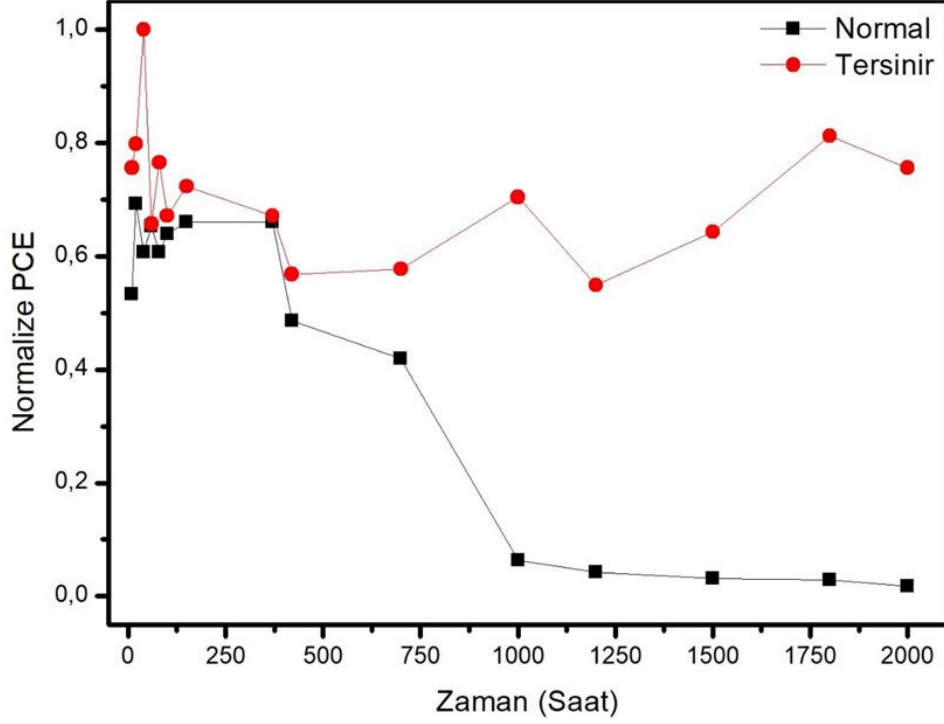
Şekil 4. 41 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize Voc değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 42 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize Jsc değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 43 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize FF değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4. 44 ISOS-L-1 kararlılık testi uygulanan P3HT:PCBM güneş pillerinin normalize PCE değerlerinin zamana bağlı değişimi

Elektron ileten katman olarak ZnO, aktif katmanda P3HT ve PCBM kullanılarak hazırlanan organik güneş pillerinde 2000 saat (yaklaşık 83 gün) sonunda güç dönüşüm veriminin başlangıçtakine göre %80 civarında olması, literatürdeki çalışmalara göre oldukça iyi bir sonuçtur [84-86].

Bu çalışmada tersinir yapıdaki güneş pillerinin daha kararlı olma nedeni, elektron ileten katman olarak ZnO kullanılmasıdır. Geleneksel yapıdaki organik güneş pillerinde değil ileten katman olarak kullanılan PEDOT:PSS katmanı, yapısındaki asit nedeniyle hem ITO hem de aktif katman zarar vermektedir. ZnO katmanı ise anorganik yapısından kaynaklı herhangi bir asidite içermediğinden dolayı katmanlara zarar vermemektedir.

Tez çalışmasının ilk kısmında, organik güneş pillerinde donör olarak kullanılmak üzere sentezlenmiş düşük bant aralıklı üç özgün polimer ve akseptör olarak PC61BM kullanılarak hacim heteroeklem yapıda hazırlanan aygıtların fotovoltaiik parametreleri belirlenmiş, fotovoltaiik parametrelerin optimum değerlerde elde edilmesi için gereken koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. İkinci kısımda ise, özgün polimerlerden biri ve ticari olarak elde edilen P3HT polimerleri ile üretilen organik güneş pillerinin kararlılıklarını artırmak amacıyla ALD yöntemiyle enkapsülasyon uygulanmış ve boşluk ileten tabak olarak kullanılmak üzere soljel yöntemiyle elde edilen ZnO ile tersinir yapıda hazırlanan pillerin fotovoltaiik özellikleri ve kararlılıkları incelenmiştir.

Optimizasyon çalışmaları sırasında P1, P2 ve P-TQTBDT polimerleri ile hacim heteroeklem yapıda hazırlanan pillerin konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve PCBM ile karışım oranının fotovoltaiik özelliklere etkileri incelenmiştir. Ayrıca P1 polimeri ile hazırlanan pillere DIO, gümüş nanoparçacık ve grafen oksit katkılarının etkisi incelenmiştir. Kararlılık çalışmaları sırasında, P-TQTBDT ve ticari bir polimer olan P3HT polimerleri ile hazırlanan pillerin farklı bir enkapsülasyon yöntemi ile kararlılığının artırılması amaçlanmış ve başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Soljel yöntemiyle sentezlenen ZnO ile tersinir yapıda güneş pilleri üretilmiş, P3HT ile tersinir yapıda hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik özelliklerinin literatürdeki çalışmalara göre daha uzun bir süre kararlı kaldığı gözlenmiştir.

P1 polimerinin diklorobenzen içerisinde 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda çözünmesi sağlanarak yine aynı konsantrasyonlardaki PCBM çözeltisi ile karıştırılmış ve ITO/PEDOT:PSS/P1:PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. 40 mg/ml konsantrasyondakilerle üretilenlerin açık devre gerilimi, dolum faktörü ve verim değerleri 20 mg/ml konsantrasyondakine göre büyük elde edilmiştir. Tavlama sıcaklığının etkisini anlamak için tavlama uygulanmayan pillerin

fotovoltaik parametreleri, 70, 100 ve 120 °C' de 10 dakika süresince tavlanan pillerinkilerle karşılaştırılmıştır. Pillerin verim değerleri arasındaki fark fazla olmamakla birlikte tavlama işlemi uygulanmayan pilin kısa devre akımı ve verimi, diğerlerinininkinden büyüktür. 70 °C' de tavlanan pillerin daha kararlı olduğu anlaşıldığından sonraki deneylerde bu sıcaklıkta tavlama işlemi uygulanmıştır. %10 DIO içeren diklorobenzende 40 mg/ml konsantrasyondaki P1 polimeri ile hazırlanan pillerin dolum faktörü, DIO içermeyen pillere göre büyük olduğundan DIO' nun beklenildiği gibi morfolojiyi olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Ancak kısa devre akımındaki azalmadan dolayı verim değeri de düşmüştür. Aktif katmana %4 oranda GO eklendiğinde P1 güneş pillerinin kısa devre akımı artmış ancak dolum faktörleri ve açık devre gerilimleri azalmıştır. Morfolojiyi olumsuz etkileyen GO, pillerin verim değerlerinin düşmesine sebep olmuştur. PEDOT:PSS katmanına %1, %2, %3 oranda eklenen gümüş nanoparçacıklardan, % 1 oranda eklenen pillerin kısa devre akımları ve verim değerleri diğerlerinden daha büyük elde edilmiştir. PCBM ile farklı hacim oranlarında karıştırılan P1 ile hazırlanan pillerden 1:4 oranda P1:PCBM ile hazırlananların verimi % 1,16 elde edilmiştir. Bu değer, diğer oranlarda hazırlanan pillerinkinden daha büyüktür. P1:PCBM oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde hazırlanan filmlerin AFM ve UV ölçümleri alınarak, karışım oranının yüzey morfolojisine ve ışık absorpsiyonuna etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. 1:1 oranda hazırlanan filmlerin AFM görüntülerindeki iğne delikleri kaçak akımlara sebep olduğundan bu oranda hazırlanan pillerin kısa devre akımı diğerlerine göre düşük elde edilmiştir. PCBM oranının artması morfolojiyi olumlu yönde etkilediğinden dolum faktörü de artmıştır. Düşük bant aralığına ve yüksek ışık absorpsiyonuna sahip olacak şekilde sentezlenen P1 polimerinin UV ölçümleri sonucunda, ışık absorpsiyonunu artırdığı gözlenmiştir.

P2 polimerinin diklorobenzen içerisinde 20 mg/ml ve 40 mg/ml konsantrasyonlarda çözünmesi sağlanarak yine aynı konsantrasyonlardaki PCBM çözeltisi ile karıştırılmış ve ITO/PEDOT:PSS/P2:PCBM/Ca/Al yapısında piller üretilmiştir. Pillerin açık devre gerilimleri aynı iken kısa devre akımı 20 mg/ml konsantrasyonda; dolum faktörü ise 40 mg/ml konsantrasyonda hazırlanan pilde daha büyüktür. Güç dönüşüm verimi ise 20 mg/ml konsantrasyondaki polimerlerle hazırlanan pillerde daha fazla elde edilmiştir. Tavlama uygulanmayan pillerin

fotovoltaik parametreleri 70 ve 120 °C' de 10 dakika süresince tavlanan pillerle kıyaslandığında 120 °C' de tavlanan pillerin kısa devre akımı, dolum faktörü ve verimlerinin daha büyük olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artması hem morfolojiyi olumlu etkilemiş, hem de mobilitayı artırmıştır. Aynı koşullarda P2 ve PCBM ile farklı hacim oranlarında hazırlanan pillerden 1:2 oranda P2:PCBM ile hazırlanan pillerin kısa devre akımı ve verimi diğer pillerinkinden büyüktür. Farklı hacim oranlarındaki P2:PCBM filmlerinin UV ölçümleri ve pillerin IPCE ölçümleri alınmıştır.

P-TQTBDT ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında hazırlanan pillerden, yüksek konsantrasyonda hazırlanan pilin verimi düşük konsantrasyonda hazırlanan pilin veriminden büyüktür. 70 °C' de tavlanan pilin açık devre gerilimi, dolum faktörü ve güç dönüşüm verimi, tavlama uygulanmayan ve 100 °C' de tavlanan pilinkilerden büyük elde edilmiştir. Farklı hacim oranlarında PCBM ile karıştırılarak hazırlanan pillerden 1:3 oranda hazırlanan pilin verimi % 1.93 ile en büyüktür. Farklı hacim oranlarındaki P-TQTBDT ile PCBM filmlerinin AFM ölçümleri ile pillerin IPCE ölçümleri alınmıştır.

P-TQTBDT ve P3HT polimerleri ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al yapılarında optimum şartlarda hazırlanan pillere ALD ile enkapsüle edilerek her iki yapıdaki pillere güneş benzeştirici altında ISOS-L-1 ve sadece P-TQTBDT pillerine iklimlendirme kabininde ISOS-D-3 kararlılık testleri uygulanmıştır. ISOS-L-1 testi sonuçlarına göre, P-TQTBDT güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri 300 saatin sonunda sadece % 20 azalmışken, P3HT güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri P-TQTBDT güneş pillerinden yaklaşık % 40 daha fazla düşmüştür. En dikkat çekici sonuç, 300 saatte neredeyse %100 dayanıklılıktaki J_{sc} değerleridir. 300 saatin sonunda P-TQTBDT ile hazırlanan aygıtların normalize V_{oc} değerleri % 90, güç dönüşüm verimleri ve dolum faktörleri de % 80 kararlıdır. Bu sonuçlar, özgün P-TQTBDT polimeri ile üretilen aygıtların P3HT ile üretilenlere göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Her iki polimer ile hazırlanan güneş pillerinden ALD ile enkapsüle edilenlerin, sadece reçine ile enkapsüle edilenlerden daha kararlı olduğu tespit edilmiştir.

ISOS-D3 kararlılık testi için P-TQTBDT ile ITO/PEDOT:PSS/P-TQTBDT:PCBM/Ca/Al yapısında üretilen güneş pilleri, TÜBİTAK MAM FESLAB' daki iklimlendirme kabini içerisine yerleştirilerek 65 °C sabit sıcaklık ve %85 sabit nem oranı koşullarında tutularak belirli zaman aralıklarında I-V ölçümleri alınmıştır. Test sonuçları, ALD ile enkapsüle edilen aygıtın, reçine ile enkapsüle edilen aygıta göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Kolay bir yöntem olmasından dolayı döndürmeli kaplama yöntemiyle çözültiden kaplanabilecek şekilde hazırlanan ZnO ile tersinir ITO/ZnO/P-TQTBDT:PCBM/V₂O₅/Al ve ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V₂O₅/Al yapılarında güneş pilleri üretilmiştir. P-TQTBDT güneş pillerinin normal ve tersinir yapılarıdaki güç dönüşüm verimleri sırasıyla %1,68 ve %1,38' dir. P3HT güneş pillerinin normal ve tersinir yapıdaki verimleri ise %2,35 ve %2,08' dir. Yapılan çalışmalarda tersinir yapıdaki güneş pillerinin güç dönüşüm verimi normal yapıya göre daha düşük elde edilmektedir [88, 89]. Tersinir yapıdaki güneş pilleri normal yapıya göre daha kararlı olduğundan ITO/PEDOT: PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al ve ITO/ZnO/P3HT:PCBM/V₂O₅/Al yapılarında piller hazırlanarak pillere ISOS-L-1 kararlılık testleri uygulanmıştır. 2000 saatin sonunda normal yapıdaki pillerin güç dönüşüm verimleri %95 azalırken tersinir yapıdaki pillerin verimi %20 civarında azalmıştır. Bu sonuç, tersinir yapıda hazırlanan pillerin normal yapıya göre çok daha kararlı olduğunu göstermektedir.

P1, P2 ve P-TQTBDT polimerleri ile hazırlanan pillerin fotovoltaiik parametrelerinin optimum değerleri Çizelge 5.1' de verilmiştir. Açık devre gerilimi, kısa devre akımı, dolum faktörü ve güç dönüşüm verimi değerleri P-TQTBDT polimeri için diğerlerinden daha büyük elde edilmiştir. Bu sonuç, P-TQTBDT polimeri ile üretilen organik güneş pillerinin ışığı daha iyi soğurduğu ve yük taşıyıcı hareketliliğinin diğerlerinden daha iyi olduğu şeklinde değerlendirilebilir.

Tablo 5. 1 P1, P2 ve P-TQTBDT ile üretilen aygıtların fotovoltaiik parametrelerinin optimum değeri

Aktif Katman	D:A Karışım Oranı	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Verim (%)
P1: PCBM	1:4	0,61	5,07	0,37	1,16
P2: PCBM	1:1	0,68	4,15	0,39	1,09
P-TQTBDT: PCBM	1:3	0,75	5,31	0,48	1,93

Organik güneş pillerinde kullanılmak üzere sentezlenmiş her üç polimer de aygıt yapısında donör malzeme olarak kullanıldığında aygıtlardan güç dönüşüm verimleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler optimize edilmeye çalışılmıştır. Normal mimaride üretilen piller ALD ile enkapsüle edilerek ve tersinir mimaride piller üretilerek aygıtların kararlılığının artırılması sağlanmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda, soljel yöntemiyle sentezlenen ZnO ve P1, P2 polimerleri ile tersinir mimaride aygıtlar üretilebilir; hem normal, hem de tersinir mimaride üretilen aygıtlar ALD ile enkapsüle edilerek kararlılıklarının artırılması sağlanabilir.

- [1] S.-M. Bang, S. Kang, Y. S. Lee, B. Lim, H. Heo, J. Lee, Y. Lee ve S.-I. Na, "A novel random terpolymer for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 4, pp. 1975-1980, 2017.
- [2] Y. Li, "Molecular design of photovoltaic materials for polymer solar cells: toward suitable electronic energy levels and broad absorption," *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 5, pp. 723-733, 2012.
- [3] M.L. Keshtov, D. V. Marochkin, V. S. Kochurov, A. R. Khokhlov, E. N. Koukaras, ve G. D. Sharma, "Synthesis and characterization of a low band gap quinoxaline based D-A copolymer and its application as a donor for bulk heterojunction polymer solar cells," *G. D. Polym. Chem.*, vol. 4 pp. 4033-4044, 2013.
- [4] H. Unay, N. A. Unlu, G. S. Hizalan, O. D. Hacioglu, E. Yildiz, L. Toppare ve A. Cirpan, "Benzotriazole and benzodithiophene containing medium band gap polymer for bulk heterojunction polymer solar cell applications," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 53, pp. 528-535, 2014.
- [5] S. Gunes, H. Neugebauer ve N. S. Sariciftci, "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1324-1338, 2007.
- [6] A. J. Heeger, "25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation," *Adv. Mater.*, vol. 26, pp. 10-28, 2014.
- [7] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 1323-1338, 2009.
- [8] J. Roncali, "Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1719-1730, 2009.
- [9] R. Xie, Z. Chen, W. Zhong, G. Zhang, Y. Huang, L. Ying, F. Huang ve Y. Cao, "Synthesis and characterization of π -conjugated copolymers based on alkyltriazolyl substituted benzodithiophene," *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 4727-4734, 2016.
- [10] H. Song, J. Y. Lee, E. J. Lee ve D. K. Moon, "Conjugated polymer consisting of dibenzosilole and quinoxaline as donor materials for organic photovoltaics," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, pp. 3261-3270, 2013.
- [11] J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang ve Y. Cao, "Synthesis of Quinoxaline-Based Donor-Acceptor Narrow-Band-Gap Polymers and Their Cyclized Derivatives for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cell Applications," *Macromolecules*, vol. 44, no. 4, pp. 894-901, 2011.

- [12] M. J. Kim, J.-H. Kim, J. J. Ahn ve D.-H Hwang, "Photovoltaic properties of a new quinoxaline-based copolymer with Thieno [3, 2-b] thiophene side chain for organic photovoltaic cell applications," *Dyes and Pigm.*, vol. 133, pp. 324–332, 2016.
- [13] S. Chen, D. Zhang, M. Wang, L. Kong ve J. Zhao, "Donor–acceptor type polymers containing the 2,3-bis(2-pyridyl)-5,8-dibromoquinoxaline acceptor and different thiophene donors: electrochemical, spectroelectrochemistry and electrochromic properties," *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 2178–2188, 2016.
- [14] F. Caffy, N. Delbosc, P. Chavez, P. Leveque, J. Faure-Vincent, J.-P. Travers, D. Djurado, J. Pecaut, B. Grevin, N. Lemaitre, N. Leclerc ve R. Demadrille, "Synthesis, optoelectronic properties and photovoltaic performances of wide band-gap copolymers based on dibenzosilole and quinoxaline units, rivals to P3HT," *Polym. Chem.*, vol. 7, pp. 4160–4175, 2016.
- [15] Y. Lee, Y. M. Nam ve W. H. Jo, "Enhanced device performance of polymer solar cells by planarization of quinoxaline derivative in a low-bandgap polymer," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 8583–8590, 2011.
- [16] Y. Yue, Q. Dong, Y. Zhang, X. Li, X. Yan, Y. Sun ve J. Liu, "Synthesis of imidazole derivatives and the spectral characterization of the binding properties towards human serum albumin," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* vol. 153, pp. 688–703, 2016.
- [17] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, Z. Ma, S. Hellström, W. Zuang, F. Zhang, O. Inganäs, ve M. R. Andersson, "Side-Chain Architectures of 2,7-Carbazole and Quinoxaline-Based Polymers for Efficient Polymer Solar Cells," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2067–2073, 2011.
- [18] D. Kitazawa, N. Watanabe, S. Yamamoto ve J. Tsukamoto, "Conjugated polymers based on quinoxaline for polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 98, pp. 203–207, 2012.
- [19] Y. Liao, J. Hu, Q. Xie, D. Peng, Y. Liu, C. Zhu ve C. Zhong, "Novel dye sensitizers of polymeric metal complexes with benzodithiophene derivatives as donor and their photovoltaic performance," *Spectrochim. Acta, Part A*, vol. 153, pp. 681–687, 2016.
- [20] H. G. Kim, S. B. Jo, C. Shim, J. Lee, J. Shin, E. C. Cho, S.-G. Ihn, Y. S. Choi, Y. Kim ve K. Cho, "Synthesis and Photovoltaic Properties of Benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene derivative-based Polymers with Deep HOMO Levels," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 17709–17717, 2012.
- [21] M. Tassarolo, D. Gedefaw, M. Bolognesi, F. Liscio, P. Henriksson, W. Zhuang, S. Milita, M. Muccini, E. Wang, M. Seri ve M. R. Andersson, "Structural tuning of quinoxaline-benzodithiophene copolymers via alkyl side chain manipulation: synthesis, characterization and photovoltaic properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 11162–11170, 2014.
- [22] D. Liu, W. Zhao, S. Zhang, L. Ye, Z. Zheng, Y. Cui, Y. Chen ve J. Hou, "Highly efficient photovoltaic polymers based on benzodithiophene and quinoxaline with deeper HOMO levels," *Macromolecules*, vol. 48, pp. 5172–5178, 2015.

- [23] H.-C. Chen, Y.-H. Chen, C.-H. Liu, Y.-H. Hsu, Y.-C. Chien, W.-T. Chuang, C.-Y. Cheng, C.-L. Liu, S.-W. Chou, S.-H. Tung ve P.-T. Chou, "Fluorinated thienyl-quinoxaline-based D- π -A-type copolymer toward efficient polymer solar cells: synthesis, characterization, and photovoltaic properties," *Polym. Chem.*, vol. 4, pp. 3411–3418, 2013.
- [24] B. Peng, A. Najari, B. Liu, P. Berrouard, D. Gendron, Y. He, K. Zhou, M. Leclerc ve Y. Zou, "A New Dithienylbenzotriazole-Based Poly(2,7-carbazole) for Efficient Photovoltaics," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, pp. 2026–2033, 2010.
- [25] D. Baran, A. Balan, S. Celebi, B. Meana Esteban, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci ve L. Toppare, "Processable multipurpose conjugated polymer for electrochromic and photovoltaic applications," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 2978–2987, 2010.
- [26] Y. Dong, W. Z. Cai, X. W. Hu, C. M. Zhong, F. Huang ve Y. Cao, "Synthesis of novel narrow-band-gap copolymers based on [1, 2, 5] thiadiazolo [3, 4-f] benzotriazole and their application in bulk-heterojunction photovoltaic devices", *Polymer*, vol. 53, pp. 1465–1472, 2012.
- [27] Z. Zhang, B. Peng, B. Liu, C. Pan, Y. Li, Y. He, K. Zhou ve Y. Zo, "Copolymers from benzodithiophene and benzotriazole: synthesis and photovoltaic applications," *Polym. Chem.*, vol. 1, pp. 1441–1447, 2010.
- [28] Z. Gao, B. Qu, H. Wu, C. Gao, H. Yang, L. Zhang, L. Xiao, Z. Chen ve Q. Gong, "Donor copolymer with benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene and quinoxaline derivative segments for photovoltaic applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, pp. 40279–40286, 2013.
- [29] Y. Fu, H. Cha, S. Song, G.-Y. Lee, C. Eon Park ve T. Park, "Low-bandgap quinoxaline-based D-A-type copolymers: Synthesis, characterization, and photovoltaic properties," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 51, pp. 372–382, 2013.
- [30] J. Hou, M. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li ve Y. Yang, "Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 6012–6018, 2008.
- [31] K. Wang, Z. G. Zhang, Q. F ve Y. Li, "Synthesis and Photovoltaic Properties of a D-A Copolymer Based on the 2, 3-Di (5-hexylthiophen-2-yl) quinoxaline Acceptor Unit," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 215, pp. 597–603, 2014.
- [32] J. H. Kim, H. U. Kim, J. K. Lee, M. J. Park, M. H. Hyun ve D. H. Hwang, "Semiconducting copolymers comprising benzodithiophene and benzotriazole derivatives for organic photovoltaic cells," *Synth. Met.*, vol. 179, pp. 18–26, 2013.
- [33] J. H. Kim, H. U. Kim, C. E. Song, I. N. Kang, J. K. Lee, W. S. Shin ve D. H. Hwang, "Benzotriazole-based donor-acceptor type semiconducting polymers with different alkyl side chains for photovoltaic devices," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 108, pp. 113–125, 2013.

- [34] H. Neugebauer, C. Brabec, J. C. Hummelen ve N. S. Sariciftci, "Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 6, no. 1, pp. 35-42, 2000.
- [35] M. Andersen, J. Eggert Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Raad Liliedal, M. A. Hammond, B. Winther-Jensen ve F. C. Krebs, "Transparent anodes for polymer photovoltaics: Oxygen permeability of PEDOT," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, no. 6, pp. 539-543, 2007.
- [36] F. C. Krebs, J. Eggert Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M. Raad Liliedal, M. A. Hammond ve S. Hvidt, "Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV: PCBM-aluminium devices," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 86, no. 4, pp. 499-516, 2005.
- [37] K. Bazaka, J. Ahmad, M. Oelgemöller, A. Uddin ve M. V. Jacob, "Photostability of plasma polymerized γ -terpinene thin films for encapsulation of OPV," *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1-9, 2017.
- [38] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen ve P. W. M. Blom, "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 432-456, 2012.
- [39] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifter ve A. J. Heeger, "Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 1679-1683, 2011.
- [40] M. Jørgensen, K. Norrman ve F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686-714, 2008.
- [41] W. J. Potscavage, S. Yoo, B. Domercq ve B. Kippelen, "Encapsulation of pentacene/C60 organic solar cells with Al₂O₃ deposited by atomic layer deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 25, pp., no. 253511, pp. 1-3, 2007.
- [42] S. M. George, A. W. Ott ve J. W. Klaus, "Surface chemistry for atomic layer growth," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 13121-13131, 1996.
- [43] M. Lashdaf, J. Lahtinen, M. Lindblad, M. Tiitta, T. Venäläinen ve H. Österholm, "Deposition of platinum into beta-zeolite," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 154, pp. 1708-1713, 2004.
- [44] J. H. Ahn, S. H. Kwon, J. H. Kim, J. Y. Kim ve S. W. Kang, "Theoretical simulation of surface evolution using the random deposition and surface relaxation for metal oxide film in atomic layer deposition," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 371-374, 2010.
- [45] M. Ritala, ve M. Leskelä, "Atomic layer epitaxy - a valuable tool for nanotechnology?," *Nanotechnology*, vol. 10, pp. 19-24, 1999.
- [46] A. C. Dillon, A. W. Ott, J. D. Way ve S. M. George, "Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence," *Surf. Sci.*, vol. 322, no. 1-3, pp. 230-242, 1995.
- [47] J. T. Houghton et al., *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge, Cambridge Univ. Press, Chapter 9: Projections of future climate change, 525-582, 2001.

- [48] T. M. L. Wigley ve S. C. B. Raper, "Interpretation of high projections for global-mean warming," *Science*, vol. 293, no. 5529, pp. 451–454, 2001.
- [49] J. C. Orr et al., "Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms," *Nature*, vol. 437, pp. 681–686, 2005.
- [50] T. R. Karl ve K. E. Trenberth, "Modern global climate change," *Science*, vol. 302, pp. 1719–1723, 2003.
- [51] Key World Energy Statistics 2017, URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/Publication/KeyWorld2017.pdf>, (Erişim zamanı; 16 Kasım 2018).
- [52] World coal association, Coal consumption, URL: <http://www.worldcoal.org/resources>, (Erişim zamanı; 16 Kasım 2018).
- [53] BP Statistical Review of World Energy June 2012, URL: <https://www.laohamutuk.org/DVD/docs/BPWER2012report.pdf>, (Erişim zamanı; 20 Kasım 2018).
- [54] NASA, Earth's Energy Budget, URL: https://www.nasa.gov/images/content/57911main_Earth_Energy_Budget.jpg, (Erişim zamanı; 20 Kasım 2018).
- [55] E. Becquerel, "Observations of photovoltaic effects," *C. R. Acad. Sci.*, vol. 9, pp. 561–567, 1839.
- [56] D. M. Chapin, C. S. Fuller ve G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electric power," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 676–677, 1954.
- [57] C. W. Tang, "Two layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [58] S. K. Hau, H.-L. Yip, ve A. K.-Y. Jen, "A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture," *Polymer Reviews*, vol. 50, pp. 474–510, 2010.
- [59] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery ve Y. Yang, "High Efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends," *Nature Materials*, vol. 4, no. 11, pp. 864–868, 2005.
- [60] V. D. Mihaileti, J. K. J. Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees ve M. M. Wienk, "Electron transport in a methallofullerene," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 43–46, 2003.
- [61] T. L. Benanti ve D. Venkataraman, "Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology," *Photosynthesis research*, vol. 87, pp. 73–81, 2006.
- [62] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, "Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols," *Nature Materials*, vol. 6-7, pp. 497–500, 2007.

- [63] M. Reese, S. Gevorgyan, M. Jorgensen, E. Bundgaard, S. Kurtz, D. Ginley, D. Olson, M. Lloyd, P. Morvillo, E. Katz, A. Elschner, O. Haillant, T. Currier, V. Shrotriya, M. Hermenau, M. Riede, K. Kirov, ... F. Krebs, "Consensus Stability Testing Protocols For Organic Photovoltaic Materials and Devices," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 1253-1267, 2011.
- [64] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. N. Plesu, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao ve M. Leclerc, "Towards a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 2, pp. 732-742, 2008.
- [65] İ. Sorar ve F. Z. Tepehan, "ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerine ısı işlem sıcaklığının etkisi," *İTÜ Dergisi*, vol. 7, no. 1, pp. 21-26, 2009.
- [66] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao ve D. L. Kwong, "An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer", *App. Phys. Let.*, vol. 93, no. 221107, pp. 1-3, 2008.
- [67] Ö. Karagaçtı, S. C. Cevher, G. Hizalan, S. O. Hacıoglu, L. Toppare, A. Cirpan, "Enhancing the power conversion efficiency of polymer solar cells via selection of quinoxaline substituents," *Royal Society of Chemistry*, vol. 41, pp. 14635-14645, 2017.
- [68] T. Ateş Türkmen, S. Öztürk, A. Çirpan, Y. Yerli, E. Aslan, S. Pıravadılı Mucur, E. Altürk, "Novel benzodithiophene type low band gap polymer solar cell application and device stability study with atomic layer deposition encapsulation technique," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 105108, pp. 1-9, 2019.
- [69] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O. Inganeas, F. Zhang, M. R. Andersson, "An Easily Accessible Isoindigo-Based Polymer for High-Performance Polymer Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 14244–14247, 2011.
- [70] K. Li, Z. Li, K. Feng, X. Xu, L. Wang ve Q Peng, "Development of Large Band-Gap Conjugated Copolymers for Efficient Regular Single and Tandem Organic Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 13549–13557, 2013.
- [71] E. A. Parlak ve Ş. Sarıoğlu, "Investigation of the effect of diiodooctane on the morphology and performance of PTB7/PC71BM solar cells," *Phys. Status Solidi C*, vol. 12, no. 9–11, pp.1262–1266, 2015.
- [72] M. R. Hammond, R. J. Kline, A. A. Herzing, L. J. Richter, D. S. Germack, H.-W. Ro, C. L. Soles, D. A. Fischer, T. Xu, L. Yu, M. F. Toney ve D. M. DeLongchamp, "Molecular order in high-efficiency polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8248-8257, 2011.
- [73] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu ve S. B. Darling, "Hierarchical nanomorphologies promote exciton dissociation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3707-3713, 2011.

- [74] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen ve R. S. Ruoff, "Graphene-Based Composite Materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [75] B. Saner, F. Okyay ve Y. Yürüm, "Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite," *Fuel*, vol. 89, pp.1903–1910, 2010.
- [76] B. Saner, F. Dinç ve Y. Yürüm, "Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets", *Fuel*, vol. 90, pp. 2609–2616, 2011.
- [77] T. Ateş Türkmen, L. Haghighi Poudeh, B. Saner Okan ve E. Altürk Parlak, "Effect of Graphene Oxide on Organic Photovoltaics," 3rd Emerging 2D Materials&Graphene Conference, İstanbul, PP22, (2016).
- [78] Y. Li, Y. Wu ve B. S. Ong, "Facile synthesis of silver nanoparticles useful for fabrication of high-conductivity elements for printed electronics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 3266–3267, 2005.
- [79] E. Alturk Parlak, T. A. Tumay, N. Tore, Ş. Sarıoğlu, P. Kavak ve F. Türksöy, "Efficiency improvement of PCDTBT solar cells with silver nanoparticles," *Solar Energy Materials*, vol. 110, pp. 58–62, 2013.
- [80] N. Tore, E. Alturk Parlak, T. A. Tumay, P. Kavak, Ş. Sarıoğlu, S. Bozar, S. Günes, C. Ulbricht ve D. A. Mbi Egbe, "Improvement in photovoltaic performance of anthracene containing PPE-PPV polymer-based bulk heterojunction solar cells with silver nanoparticles," *J Nanopart Res*, vol. 16, no. 2298, pp. 1-8 2014.
- [81] N. Tore, E. Alturk Parlak, O. Usluer, D. A. Mbi Egbe, S. E. San ve P. Aydoğan, "Effect of blend ratio on poly(p-phenylene-ethynylene)-alt-poly(p-phenylene-vinylene) polymer solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 104, pp. 39-44, 2012.
- [82] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen ve P. W. M. Blom, "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 432–456, 2012.
- [83] M. A. Ibrahim, H. Y. Wei, M. H. Tsai, K. C. Ho, J. J. Shyue ve C. W. Chu, "Solution-processed zinc oxide nanoparticles as interlayer materials for inverted organic solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 108, pp. 156–163, 2013.
- [84] N. Chander, S. Singh ve S. S. Kumar Iyer, "Stability and reliability of P3HT:PC61BM inverted organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, pp. 407-415, 2017.
- [85] B. Zimmermann, U. Würfel ve M. Niggemann, "Longterm stability of efficient inverted P3HT:PCBM solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 491–496, 2009.
- [86] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, J. Wang, J. Wang, Z. Xu ve Y. Wang, "Recent development of the inverted configuration organic solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 1785–1799, 2011.

- [87] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner ve S. M. George, "Ca test of gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 031915, pp.1-3, 2006.
- [88] M. T. Lloyd, D. C. Olson, P. Lu, E. Fang, D. L. Moore, M. S. White, M. O. Reese, D. S. Ginley ve J. W. P. Hsu, "Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells", *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 7638–7642, 2009.
- [89] I. Etxebarria, J. Ajuria ve R. Pacios, "Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%", *Organic Electronics*, vol. 19, pp. 34–60, 2015.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: tulinateturkmen@gmail.com

Makaleler

1. Tülin Ateş Türkmen, Soner Öztürk, Ali Çırpan, Yusuf Yerli, Emre Aslan, Selin Pıravadılı Mucur, Elif Altürk Parlak, “Novel benzodithiophene type low band gap polymer solar cell application and device stability study with atomic layer deposition encapsulation technique”, Mater. Res. Express, vol. 6, no. 105108, pp. 1-9, 2019.

Projeler

1. “Ditiyofen Türevi Polimerler ile Üretilen Organik Güneş Pillerinin Optimizasyonu, Karakterizasyon ve Kararlılık Çalışmaları”, Yıldız Teknik Üniversitesi Doktora Tez Projesi, 2017-2019.