

**T.C.  
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EU KATKILI TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLERİNİN  
KARAKTERİZASYONU ve TERS-YÜZ POLİMER  
GÜNEŞ PİLİNE UYGULANMASI**

**ŞABAN FINDIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR 2017**

**T.C.**  
**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EU KATKILI TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLEİNİN**  
**KARAKTERİZASYONU ve TERS-YÜZ POLİMER**  
**GÜNEŞ PİLİNE UYGULANMASI**

**ŞABAN FINDIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**Yrd. Doç. Dr. OSMAN ÖRNEK**

**KIRŞEHİR 2017**

**Fen Bilimleri Enstitü Müdürlüğü'ne**

Bu çalışma jürimiz tarafından **İLERİ TEKNOLOJİLER** Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Üye: Doç. Dr. Nihat ARIKAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Osman ÖRNEK

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../02/2017

Prof. Dr. Levent KULA

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Şaban FINDIK

07/02/2016

# EU KATKILI TiO<sub>2</sub> İNCE FİLMLERİNİN KARAKTERİZASYONU ve TERS-YÜZ POLİMER GÜNEŞ PİLİNE UYGULANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

**Şaban FINDIK**

**Ahi Evran Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Şubat 2017**

## ÖZET

Bu tez çalışmasında TiO<sub>2</sub> yarı iletken metal oksit malzemesi ince film formunda başarılı bir şekilde üretilmiş ve Eu metali katkılanmıştır. Katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler SEM, XRD, XPS gibi karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiş, kristal yapısı, morfolojisi, elementel bileşenleri ve optik özellikleri ortaya konmuştur. Eu katkısının yapısal ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Eu katkısının üretilen ince filmlerin morfolojisi neredeyse etkilemediği fakat kristal yapısını bozduğu gözlenmiştir. Üretilen ince filmlerin anatase faza sahip TiO<sub>2</sub> kristali olduğu ve Eu katkı oranıyla (101) pikinin daha küçük açılara doğru kaydığı gözlenmiştir. Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmler ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı ve hole bloklayıcı katman olarak kullanılmıştır. Bunu için P3HT:PCBM aktif katmanının foto-absorber olarak kullanıldığı ITO/TiO<sub>2</sub>:Eu/P3HT:PCBM/Ag yapısına sahip güneş hücreleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. TiO<sub>2</sub> ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Ti-n-butoxide Ti kaynağı olarak kullanılmıştır ve Eu kaynağı olarak Eu-asetat kullanılmıştır. % 0, %1, %5, % 7 ve % 10 Eu katkı oranlarına sahip TiO<sub>2</sub>:Eu ince filmler üretilmiş ve elektron taşıyıcı katman olarak kullanılmıştır. P3HT:PCBM aktif katmanı ise 1:1 oranında P3HT ve PCBM 1,2 di-klorobenzen içinde karıştırılarak hazırlanan çözelti döndürerek kaplama yöntemi ile TiO<sub>2</sub>:Eu katmanları üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. Üretilen cihazlar 100 mW/cm<sup>2</sup> ışık gücüne altında ve AM 1.5 koşullarında yarı iletken karakterizasyon sistemi ile akım-voltaj eğrileri alınarak karakterize edilmiştir. I-V eğrileri incelendiğinde Eu katkısı arttıkça seri direncin azaldığı ve kısa devre akımının % 5 Eu katkı oranına arttığı gözlenmiştir. Eu katkısı

ile TiO<sub>2</sub> ince filmin elektron taşıyıcı katman olarak kullanıldığı ters-yüz polimer güneş hücrelerinin verimi başarılı bir şekilde iyileştirilmiştir. % 1.16 olan katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihazın güç dönüşüm verimliliği % 5 Eu katkı oranı ile % 2.47'ye çıkarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Oksit malzemeler, sol-jel, yarı iletkenlerin katkılanması, fotoiletkenlik ve fotovoltaik, metal oksitlerin katkılanması.

**Sayfa Adedi:**71

**Tez Yöneticisi:** Yrd. Doç. Dr. Osman ÖRNEK

**CHARACTERIZATION OF EU-DOPED TiO<sub>2</sub> THIN FILMS AND POLYMER  
SOLAR CELL APPLICATION  
(Master of Science Thesis)**

**Şaban FINDIK**

**Ahi Evran University**

**Institute of Science**

**February 2017**

**ABSTRACT**

In this thesis, TiO<sub>2</sub> semiconductor metal oxide material is successfully produced in the form of thin film and Eu metal is doped. Doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin films were characterized by the characterization methods such as SEM, XRD, XPS, and crystal structure, morphology, elemental components and optical properties are investigated. The effect of Eu addition on the structural and optical properties was investigated. It was observed that the Eu doping concentration almost did not affect the morphology of the thin films but distorted their crystal structures. It was obtained that fabricated doped and undoped TiO<sub>2</sub> thin films have anatase phase crystal structures and (101) peaks of the thin films shift the smaller angles. Produced TiO<sub>2</sub> thin films were used as electron carrier and hole blocking layer in the inverted type polymer solar cells. For this, solar cells with ITO / TiO<sub>2</sub>: Eu / P3HT: PCBM / Ag structure in which the P3HT: PCBM active layer is used as photo-absorber have been produced and characterized. TiO<sub>2</sub> thin films were prepared using the sol-gel method. Ti-n-butoxide was used as the Ti source and Eu-acetate was used as the Eu source. TiO<sub>2</sub>: Eu thin films with additive ratios of %0, %1, % 5, %7 and %10 Eu were produced and used as the electron transport layer. The active layer of P3HT: PCBM was prepared by mixing 1:1 ratio of P3HT and PCBM in 1,2 di-chlorobenzene. The solution was coating on TiO<sub>2</sub>: Eu layers by spin coating. The devices were characterized by taking current-voltage curves with a semiconductor characterization system under the conditions of 100 mW / cm<sup>2</sup> light power and AM 1.5. When the I-V curves were examined, it was observed that as the Eu addition increased, the series resistance decreased and the short circuit current increased to %

5 Eu doping ratio. The contribution of the Eu-doping in the TiO<sub>2</sub> thin films used as the electron-transporting layer has been successfully improved the efficiency of the inverted type polymer solar cell. Power conversion efficiency of the device, which was produced with pure TiO<sub>2</sub> of % 1.16, was increased to % 2.47 with % 5 Eu doping ratio.

**Key Words: Oxide materials, sol-gel processes, impurities in semiconductors, photoconductivity and photovoltaic, doping of metal oxides.**

**Number of Pages: 71**

**Thesis Adviser: Asst. Prof. Osman ÖRNEK**



## TEŞEKKÜR

Lisans eğitiminde öğrencisi olma fırsatını yakaladığım, yüksek lisans eğitimimde danışmanlığımı üstlenerek derslerimde, deneysel çalışmalarında, gelecek planlarımda yardımını esirgemeyen ve manevi desteğini üzerimden çekmeyen saygı değer danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÖRNEK'e çok teşekkür ederim.

Tezin tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen, özellikle deneysel çalışmalarım sırasında gösterdiği olağanüstü yardımseverlik, ilgi, alaka ve yol göstericiliğinden dolayı Sayın Arş. Gör. Dr. Arif KÖSEMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımseverliği, yol arkadaşlığı ve bana desteklerinden dolayı Hanife TAŞDEMİR'e sonsuz teşekkür eder, şükranlarımı sunarım. Eğitim hayatım boyunca çıktığım bu uzun serüvenin hiçbir aşamasında beni yalnız bırakmayan desteklerini ve sevgilerini üzerimden eksik etmeyen babam Cemil FINDIK'a, annem Keziban FINDIK'a, kızkardeşlerim Dilan FINDIK ve Özlem FINDIK'a tüm kalbimle teşekkür ederim. Tüm zorluklarını beraber çektiğimiz eğitim hayatım boyunca bir kardeşten daha öte desteğini esirgemeyen varlığıyla bana güç veren yol arkadaşım, kardeşim Şahin FINDIK'a ayrıca çok teşekkür ederim.

Şaban FINDIK

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	vi
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GÜNEŞ HÜCRELERİ	2
2.1. Güneş Hücreleri Çeşitleri	3
2.1.1. Amorf silikon güneş hücreleri	3
2.1.2. Tek Kristal Silisyum Güneş Hücreleri	4
2.1.3. Bakır-İndiyum-Galyum-Selenyum (CIGS) Güneş hücreleri	4
2.1.4. Boya Bazlı Güneş Hücreleri	5
2.1.5. Polimer Güneş Hücreleri	6
2.1.5.1. İletken Polimerler	7
2.1.5.2. Polimer Tabanlı Organik Güneş Hücrelerinin Genel Özellikleri	8
2.1.5.3. Polimer Güneş Hücrelerinde Kullanılan Organik Malzemelerin Yapısı ve Özellikleri	10
2.1.5.4. Polimer Güneş Hücrelerinin Çalışma Mekanizması	11
2.1.5.5. Polimer Güneş Hücrelerinin Çeşitleri	16
2.2. Ters-Yüz Polimer Güneş Hücreleri	18
2.3. Titanyum Dioksit'in Özellikleri	20
3. DENEYSEL	24
3.1. Malzemeler	24
3.1.1. Metal elektrotlar	24
3.1.2. Poly(3hexylthiophene) (P3HT)	24
3.1.3. Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT)	24
3.1.4. [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)	25

3.1.5. 1,2 Di-klorobenzen	25
3.1.6. Metal Oksit Katman	25
3.1.7. İndiyum Kalay Oksit (ITO)	25
3.2. ITO Elektrotun Hazırlanması	26
3.3. TiO <sub>2</sub> İnce Film Üretilmesi	26
3.3.1. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Eu Katkılanması	27
3.4. Foto-Aktif Katmanın Hazırlanması	27
3.5. Metal Elektrotun Kaplanması	27
3.6. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	28
3.7. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Karakterizasyonu	28
3.7.1. Yapısal Karakterizasyon	28
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
4.1. Giriş	29
4.2. Yapısal Karakterizasyon	31
4.2.1. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin SEM Analizi	31
4.2.2. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin XRD Analizi	33
4.2.3. TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin XPS Analizi	34
4.3. Eu Katkılı TiO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Ters-Yüz Polimer Güneş Hücrelerinde Kullanılması	37
4.3.1. P3HT:PCBM Aktif Katman Sistemi	37
4.3.2. PCDTBT:PCBM Aktif Katman Sistemi	42
5. SONUÇ VE YORUM	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Boya bazlı güneş hücresi ve çalışma mekanizması. 6
2.2:	Güneş Hücrelerinde kullanılan bazı polimerler ve küçük moleküllerin moleküler yapıları 8
2.3:	İnorganik güneş hücresi ile organik güneş hücresinde yük oluşum ve transfer mekanizmasının şematik gösterimi. 12
2.4:	Polimer güneş hücrelerinde oluşan enerji seviyeleri gösterimi ve yük transfer mekanizması 13
2.5:	Polimer güneş hücresinin tipik akım-voltaj eğrisi. 14
2.6:	Tipik bir polimer güneş hücresinin şematik gösterimi verilmiştir 15
2.7:	a) Tek katmanlı organik güneş hücresi, b) İki katmanlı organik güneş hücresi, c) Yığın-hetero eklem organik güneş hücresi. 17
2.8:	Geleneksel yapı ve ters-yüz polimer güneş hücrelerinin şematik gösterimi 18
2.9:	Gelenek yapı polimer güneş hücresi ile ters-yüz polimer güneş hücresi arasındaki ömür farkının karşılaştırılmasının gösterimi. 19
2.10:	TiO <sub>2</sub> 'in a) rutile, b) anatase, c) brookite fazlardaki kristal yapıları 21
2.11:	Değişik katkı iyonların TiO <sub>2</sub> 'in bant aralığındaki yerleri 22
4.1:	Üretilen cihazların şematik gösterimi (a), cihaz üretiminde kullanılan malzemelerin enerji seviyelerinin gösterimi (b). 29
4.2:	(a). Katkısız üretilen TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü. 32
4.2:	(b) % 1 Eu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü. 32
4.2:	(c) % 5 Eu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü. 32
4.2:	(d) % 7 Eu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü. 32
4.2:	(e). % 10 Eu katkılı TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü. 33
4.3:	Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmlerin X- ışını kırınım spektrumu 33
4.4:	(101) pik pozisyonun Eu katkısına göre değişimi. 34
4.5:	(a). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler için Ti3p, Ti3s, Ti2p, O1s, C1s ve Eu4d pikleri çekirdek seviyeli XPS genel spektrumları. 35

4.5:	(b). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler için çekirdek seviyeli O1s için XPS spektrumu.	36
4.5:	(c). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler için Ti2p için XPS spektrumu.	36
4.5:	(d). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler için Eu4d için XPS spektrumu.	37
4.6:	Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmleri ve P3HT:PCBM aktif katmanı ile üretilen ters tip polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj karakteristikleri.	38
4.7:	(a). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin açık devre voltajı performansı.	39
4.7:	(b). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin kısa devre akımı performansı.	40
4.7:	(d). Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği performansı.	41

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
4.1:	Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ile üretilmiş P3HT:PCBM aktif katmanlı güneş hücrelerinin performans parametreleri.	41
4.2:	Eu katkılı ve katkısız TiO <sub>2</sub> ile üretilmiş PCDTBT:PCBM aktif katmanlı güneş hücrelerinin performans parametreleri.	44

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kisaltmalar

$\alpha$	:Absorbans katsayısı
% $\eta$	Güç dönüşüm verimi
E <sub>g</sub>	:Yasak bant aralığı
P <sub>in</sub>	:Gelen ışığın gücü
Ag	:Gümüş
Au	:Altın
a-Si	:Amorf silisyum
BHJ	:Yığın hetero eklem
CB	:İletim bantı
CIGS	:Bakır-İndiyum-Galyum-Selenyum
CVD	:Kimyasal buhar biriktirme
CdTe	:Kadmiyum tellür
DSSC	:Boya bazlı güneş hücreleri
Fe	:Demir
FF	:Dolum faktörü
HOMO	:En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital seviyesi
HCL	:Hidrojen klörür
H <sub>2</sub> O	:Su
I <sub>sc</sub>	:Kısa devre akımı
ITO	:İndiyum kalay oksit
IR	:Kızıl ötesi
LUMO	:En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital seviyesi
MoO <sub>3</sub>	:Molibdenyum oksit
O <sub>2</sub>	:Oksijen
OH <sup>-</sup>	:Hidroksit
PVD	:Fiziksel buhar biriktirme
P3HT	:Poli(3-hekzil tiyofen)
SEM	:Taramalı elektron mikroskopu

Si	:Silisyum
SnO <sub>2</sub>	:Kalay Oksit
Ti	:Titanyum
TNBT	:Titanyum n-butoksit
TiO <sub>2</sub>	:Titanyum dioksit
UV	:Mor ötesi
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:Vanadyum pent-oksit
Voc	:Açık devre voltajı
VB	:Valans bant
Zn	:Çinko
ZnCl <sub>2</sub>	:Çinko klörür
ZnO	:Çinko oksit
XRD	:X ışını kırınımı
XPS	:X ışını fotoelektron spektroskopisi
WO <sub>3</sub>	:Tungsten oksit



## 1. GİRİŞ

Günümüz koşullarında enerji pazarında fosil yakıtları gibi sınırlı, yenilenemeyen ve çevre dostu olmayan enerji kaynakları yerini rüzgâr enerjisi, hidroelektrik, güneş enerjisi, jeotermal, biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir, temiz ve bol bulunan enerji kaynaklarına bırakmaktadır. Dünyada üretilen elektriğin % 30'a yakını bugün yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmektedir. Bunların içinde en çok kullanılanlarından biri olan güneş enerjisi çeşitli yollarla elde edilir. Özellikle silikon tabanlı güneş hücrelerinin kullanımı en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [1-3]. Günümüzde sıklıkla kullanılan bu inorganik tabanlı güneş hücreleri üzerine birçok bilimsel çalışma yapılmış ve optimize edilmiştir. Bugün ticari olarak kullanılan en temel silikon tabanlı güneş hücrelerinin verimi yaklaşık % 12 civarındadır [4]. Fakat silikon tabanlı güneş hücrelerinin yüksek maliyetli olması, üretim zorluğuna sahip olmaları ve esnek cihaz üretimine uygun olmamaları daha fazla ticarileşmesinin önünde engel teşkil etmektedir. Bu tür dezavantajları ortadan kaldıracak bir potansiyele sahip olan organik güneş hücrelerine eğilim son zamanlarda oldukça artmıştır. Organik moleküllerin kolay sentezlenebilmesi ve esnek yapıya sahip olmasından dolayı, organik güneş hücrelerine pek çok avantaj sağlar. Çözülebilir organik moleküllerin kullanılması bu güneş hücrelerinin üretim maliyetini oldukça düşürür. Fakat bu gibi avantajların yanında organik güneş hücreleri düşük verim ve kararlılık gibi problemlere sahiptir. Bu problemleri aşmak için son zamanlarda ters-yüz polimer güneş hücreleri ortaya çıkarılmış ve oldukça ilgi görmüştür [5].

Bu tez kapsamında titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) incefilm tabanlı ters-yüz polimer güneş pilleri üretilmiş ve  $TiO_2$  nin Europium (Eu) elementi ile katkılanması durumunda üretilen güneş hücresinin fotovoltaiik parametrelerine etkileri incelenecektir.

## 2. GÜNEŞ HÜCRELERİ

Günümüzde küresel ısınma devam etmektedir. Bunun için insanlık karbon dioksit ve diğer sera gazlarının salınımı olmadan elektrik üretmenin yollarını bulmak zorundadır. Neyse ki çevreye zararı olmayan, yenilebilir enerji kaynakları dünyamızda mevcuttur. Özellikle güneş enerjisini direk olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen fotovoltaik teknolojisi gelecekte küresel bazda enerji üretimi için çok önemli bir alternatif olarak görülmektedir.

Sınırsız kullanılabilen kaynak ile çevresel olarak güvenli malzemelere dayalı geniş kapsamlı güç üretimi için ekonomik olarak uygun maliyetli ve uzun vadeli bir teknoloji geliştirmek için organik malzemeler muazzam bir potansiyele sahiptirler. Organik yarı iletkenler Si gibi inorganik malzemelere nazaran oldukça ucuz malzemelerdir ve yüksek optiksel absorpsiyon katsayısına sahip oldukları için çok ince güneş hücreleri üretimine uygundur. Organik güneş hücrelerinin diğer bir ilginç özelliği ise ince esnek cihazları yüksek verimde ve düşük sıcaklıkta üretilmeleridir. Rulodan-rulaya (roll-to-roll) tekniği ile ticari olarak üretilen birçok cihaz vardır [6,7]. Yüksek hızlı baskı işlemlerinde esnek plastik altlıkların kullanılabilmesi üretim maliyetlerini düşürerek maliyetin daha kısa sürede enerji olarak geri alınabilmesini sağlar.

Günümüz dünyasında enerjinin kullanılması yaşam standartları açısından çok önemlidir. Bu yüzden enerji kaynakları ve bunlara ek olarak enerji üretimi kritik öneme sahiptir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının tükenme eğiliminde olması günümüzde araştırmaların yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine sebep olmuştur. Rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidrotermal enerji ve güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının başlıcalarını teşkil eder. Bu kaynakların arasında güneş enerjisi, kaynağa kolay ulaşım, kurulum kolaylığı, kurulan sistemlerin uzun yıllar kullanılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Fakat günümüzde ticari olarak üretilen güneş hücrelerinin panel üretiminin pahalı ve zor olması çeşitli kısıtlamalar sağlar. Günümüzde üretilen ve üzerinde çalışılan güneş hücrelerini 3 nesilde özetlemek mümkündür. 1. nesil güneş hücreleri silikon tabanlı temel güneş hücreleridir ve verimleri % 20'nin üzerindedir. Fakat bu tip güneş hücreleri için teorik verim sınırı % 30'dur [8]. Günümüzde bu verim değerine yaklaşıldığı için

daha ucuz maliyetli güneş hücresi üretimine yoğunlaşmıştır. 2. Nesil güneş hücreleri ise tek kristal silikon teknolojiye nazaran daha ucuz maliyetli yarı iletken ince filmlerin kullanıldığı güneş hücreleridir. Bu hücreler Galyum arsenit (GaAs), Kadmiyum tellür (CdTe), amorf silikon (a-Si), Kadmiyum sülfür (CdS) gibi inorganik yarı iletken ince filmlerdir. 3. nesil güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılırlar ve maliyetin düşmesinde oldukça etkili olmuşlardır [9]. 3. nesil güneş hücreleri için araştırmacılar iki farklı yöntem ortaya koymuşlardır. İlk olarak güneş hücreleri % 30 verimin üzerinde fakat yüksek maliyetli hücreler üretmek, ikinci olarak ise düşük maliyetli fakat % 10 enerji verimi seviyelerinde güneş hücreleri üretmektir. Yüksek verimli pillerin üretimi için tandem (çok katmanlı) yapılar, sıcak taşıyıcı hücreler, çok bantlı hücreler ve termovoltajik hücreler kullanılarak yüksek verimli ve yüksek maliyetli hücreler araştırılmıştır. Düşük maliyetli güneş hücreleri ise polimer tabanlı yapılar kullanılarak üretilmiş ve bu yönde araştırmalar devam etmektedir.

## **2.1. Güneş Hücreleri Çeşitleri**

Bütün güneş hücreleri fotovoltajik etkinin oluşabilmesi için ışığı absorbe eden bir malzemeye ihtiyaç duyarlar. Bu malzemede foton absorbe edilerek serbest elektronlar oluşur. Fotovoltajik etki güneş hücreleri vasıtası ile ışığın elektiriğe dönüştürülmesidir. Güneş ışığı dünyamıza sürekli temiz enerji sağlar ve güneşten gelen fotonlar fotovoltajik hücre içinde bazı elektronları uyararak serbest hale geçmelerini sağlar. Hücre içindeki built-in potansiyel bariyeri serbest hale geçen elektronlar üzerinde bir potansiyel oluşmasını sağlar ve devrede akım dolaşmaya başlar. Güneş hücrelerinde foton absorpsiyonu için kullanılan malzemelere göre güneş hücreleri sınıflandırılırlar. Sonraki bölümde başlıca kullanılan güneş hücreleri hakkında bilgiler verilecektir.

### **2.1.1. Amorf silikon güneş hücreleri**

Silikonun kristal olmayan formuna amorf silikon denir (a-Si). 15 yıldır ticari olarak kullanılan bir ince film teknolojisidir. Genellikle hesap makinalarında, bazı evlerin, binaların ve tesislerin enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılırlar. Amorf silikon güneş hücreleri silikonun ince filminin buharlaştırarak kaplanması ile elde

edilir. Çok düşük sıcaklıklarda kaplanabilir ve bu sayede plastik altlıklara rahatlıkla uygulanabilir. Fakat ışık altında kaldıkça verimi % 15 ila % 35 civarında kayba uğrar. Bozulma mekanizması staebler-wronski etkisi olarak isimlendirilir. Amorf Silikon hücreleri kararlı cihazlar üretmek için aktif katmanın kalınlığının incelenmesi gerekir fakat bu seferde ışık absorpsiyonu azalarak verim kaybı olur. Bunun üstesinden gelmek için çok katmanlı yapılar geliştirilmiştir. Amorf silikon güneş hücrelerinin en büyük avantajı üretim maliyetlerinin düşük olmasıdır.

### **2.1.2. Tek Kristal Silisyum Güneş Hücreleri**

Tek kristal silikon, elektronik endüstrisinde uzun yıllardır kullanılan bir malzemedir. Bunun yanında güneş hücrelerinde ışık absorbe eden katman olarak kullanılmaktadır. Tek kristal silikon herhangi bir tanecik sınırı olmadan sürekli bir kristal örgüye sahiptir. Tek kristal silikon katkısız saf silikon olarak ya da başka atomlar ile katkılı bir şekilde üretilebilir. Bu özelliğinden dolayı Tek kristal silikon son yılların en önemli teknolojik malzemesi olabilir.

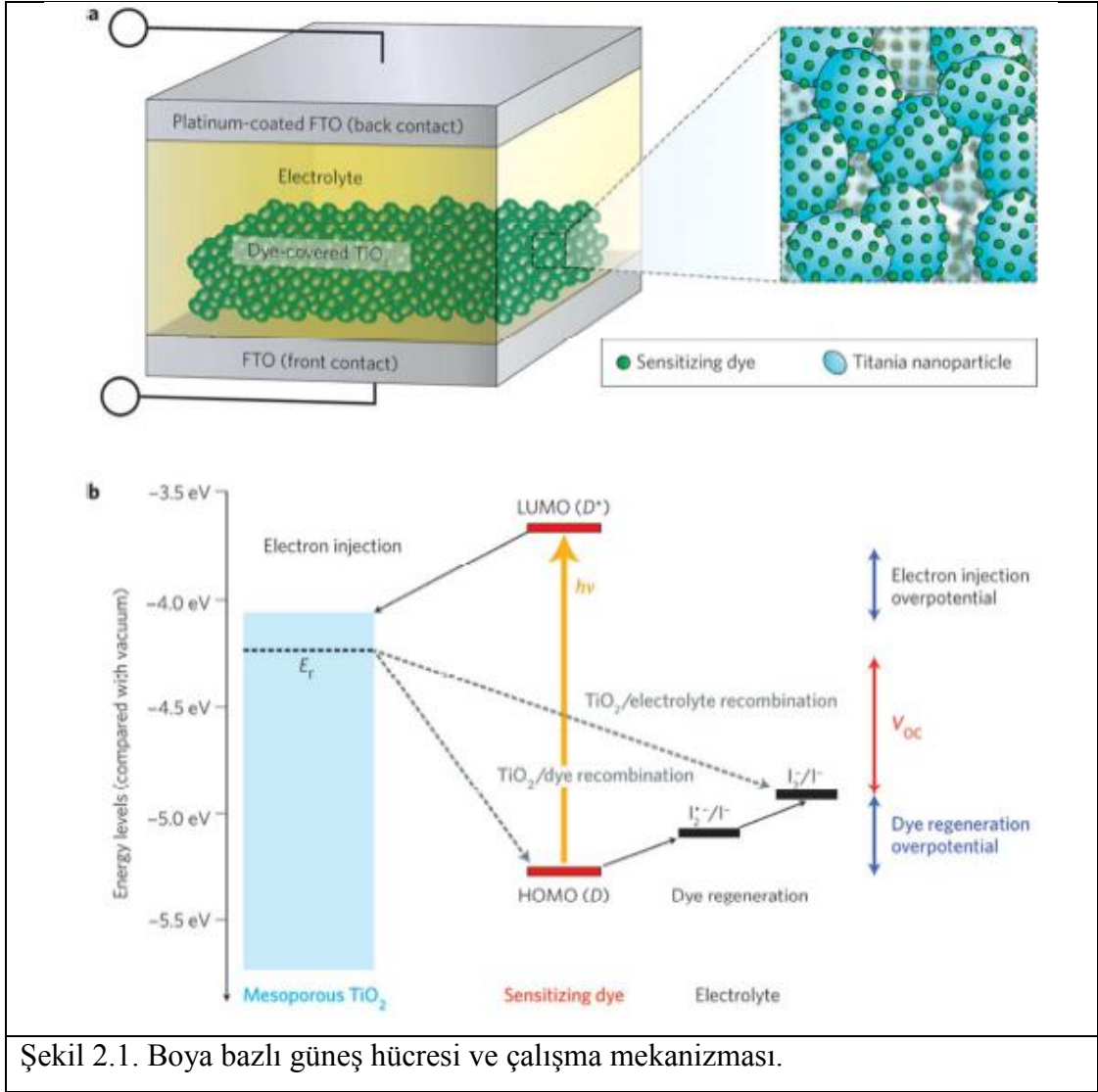
### **2.1.3. Bakır-İndiyum-Galyum-Selenyum (CIGS) Güneş hücreleri**

Güneş hücrelerinde kullanılan ve çeşitli tartışmalara sebep olan diğer bir malzemede bakır-indiyum-galyum-selenyum (CIGS) malzemesidir CIGS güneş hücreleri güneş ışığını elektrik enerjisine çevirmek için kullanılan ince film teknolojisi ile üretilen güneş hücreleridir. Plastik veya cam altlıklar üzerine bakırın, indiyumun, galyumun ve selenyumun ince film formunda kaplanması ile üretilirler. Bu yapının yüksek absorpsiyona sahip olmasından dolayı diğer yarı iletkenlere kıyasla daha ince filmler ile üretilebilir. CIGS yapısı üç ana ince film güneş hücresi yapısından biridir. Diğer ikisi kadmiyum tellür ve amorf silikon yapısıdır. Diğer malzemeler gibi CIGS yapısında esnek altlıklara kaplanmaya elverişlidir. Fakat normalde bu yapıları üretmek için yüksek ısı işlemleri gerekir bu yüzden altlık olarak genellikle cam kullanılır. Hücre verimliliği açısından oldukça etkili olan CIGS yapıların düşük sıcaklıklarda kaplanabilmesi için yapılan çalışmalar bu malzemeye olan ilgiyi arttırmıştır [10].

#### 2.1.4. Boya Bazlı Güneş Hücreleri

Boya bazlı güneş hücreleri (DSSC) 3. nesil güneş hücreleridir. Bu yeni çeşit güneş hücreleri 1991 yılında Michael Gratzel tarafından İsviçrede çalışma arkadaşları ile birlikte keşfetmişlerdir. Genellikle Gratzel gücreleri olarak bilinir. DSSC, kullanıcıya suni ve doğal ışığın enerjiye dönüştürmesini sağlayan geniş bir ışık yelpazesi koşullarında, iç mekân ve dış mekânda elektrik üretmek için kullanılabilir etkili bir teknolojidir ve geniş bir elektronik cihaz yelpazesine güç sağlar. DSSC'ler ince film güneş hücreleri kategorisine giren ucuz üretim maliyetine sahip güneş hücreleridir [11]. DSSC'lerin yapısı ve çalışma mekanizması şekil 2.1'de verilmiştir [12].

Işığa duyarlı anot ve elektrolit arasında yer alan bir yarı iletkene dayanan bu cihazlar bir foto-elektrokimyasal sistemden oluşur. DSSC'nin birçok çekici özelliği vardır. Geleneksel rulo baskı teknikleri kullanarak yapmak kolaydır, yarı esnektir ve yarı saydamdır ve bu da cam bazlı sistemlere uygulanamayan çeşitli kullanımlar sunar ve kullanılan malzemelerin çoğu düşük maliyetlidir. Uygulamada, özellikle platin ve rutenyum olmak üzere birçok pahalı malzemenin ortadan kaldırılması zor olmuştur ve sıvı elektrolit, bir hücrenin tüm hava koşullarında kullanılmaya uygun hale getirilmesi için ciddi bir zorluk çıkarmaktadır. Güç dönüşüm verimliliği en verimli ince film güneş hücrelerinden daha düşük olmasına rağmen, teorik olarak fiyat / performans oranına bakıldığında fosil yakıtlı elektrik üretim teknolojileri ile rekabet edebilecek kadar iyi olmalıdır. Bu yüzden DSSC lerin kimyasal kararlılık problemleri nedeniyle ticari uygulamaları kaldırılmıştır[13] fakat Avrupa Birliği Fotovoltaik Yol Haritası'nda 2020 yılına kadar yenilenebilir elektrik üretimine önemli ölçüde katkıda bulunacakları tahmin edilmektedir.



Şekil 2.1. Boya bazlı güneş hücresi ve çalışma mekanizması.

### 2.1.5. Polimer Güneş Hücreleri

Konjuge polimerler gibi malzemelerin foto-absorber olarak kullanıldığı güneş hücrelerine polimer güneş hücreleri denir. Polimer güneş hücrelerin arasında yatan temel prensip aynıdır. Bu enerji dönüşümü yarı iletken kullanımıyla sağlanır. Yarı iletkenlerin iletkenlik özellikleri, yalıtkandan iyi iletkene kadar değişir. Silikon klasik bir yarı iletkenidir ve güneş hücrelerinin ilk nesli olan 1. nesil güneş hücrelerinde kullanılır. Polimerlerin yarı iletkenler gibi davrandıklarını gösteren Alan J. Heeger, Alan Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa 2000 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazanmışlardır. Konjuge polimerlerin katkılındığında elektronları iletebildiğinin keşfinden sonra bu malzemeler güneş hücrelerinde kullanılmaya başlamıştır. Fakat

bu yeni nesil güneş hücreleri geleneksel yapıdaki güneş hücrelerin verim ve kararlılık açısından oldukça arkasında kalmıştır. Fakat çözelti bazlı üretilmeleri gibi bir avantaja sahiptirler ve bu sayede silikon güneş hücrelerinin pahalı vakum teknikleri ile üretilme gibi kısıtlamalarını ortadan kaldırma potansiyeli sunmuşlardır. Günümüzde, polimer güneş pilleri % 10 güç dönüşüm verimliliğine ulaşmıştır. [14] Bunun yanında polimer güneş hücrelerinin ömür problemleri içinde ciddi ilerlemeler kayıt edilmiştir ve birkaç yıl raf ömrüne sahip polimer güneş hücrelerinin üretilmesi başarılmıştır [15,16]. Polimer güneş hücreleri ince film güneş hücreleri sınıfına girerler. Ticari olarak üretilen güneş hücreleri yüksek saflıkta silikon kristali kullanılarak üretilen güneş hücreleridir. Bu yapıların maliyetlerinin pahalı ve üretimlerinin zor olmasından ötürü yeni alternatif teknolojilere ilgiyi arttırmıştır. Silisyum tabanlı cihazlarla karşılaştırıldığında, polimer güneş pilleri, potansiyel olarak tek kullanımlık ve ucuz, esnek, moleküler seviyede özelleştirilebilir ve potansiyel olarak daha az olumsuz çevresel etkiye sahip olmaları gibi avantajlara sahiptir. Polimer güneş pilleri ayrıca transparan olamalarından ötürü pencerelerde, duvarlarda, esnek elektroniklerde vb. uygulamalarda rahatlıkla kullanılmasını sağlar. Polimer güneş pillerinin avantajlarını bu cihazların marketlerde yer alması için oldukça fazla olanak sağlar. Fakat bunların yanında, polimer güneş pilleri bir takım dezavantajlara sahiptir. Öncelikle inorganik silikon tabanlı güneş hücreleri 25 yıl ömüre sahipken polimer tabanlı güneş hücreleri bir yıl gibi kısa bir ömüre sahiptir. Bunun yanında polimer güneş hücrelerinin düşük verimide ciddi bir dezavantaj teşkil etmektedir. Polimer güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimleri silikon teknolojisinin çok gerisinde olsada % 10'u aşan verim değerlerine ulaşılmıştır [17].

### **2.1.5.1. İletken Polimerler**

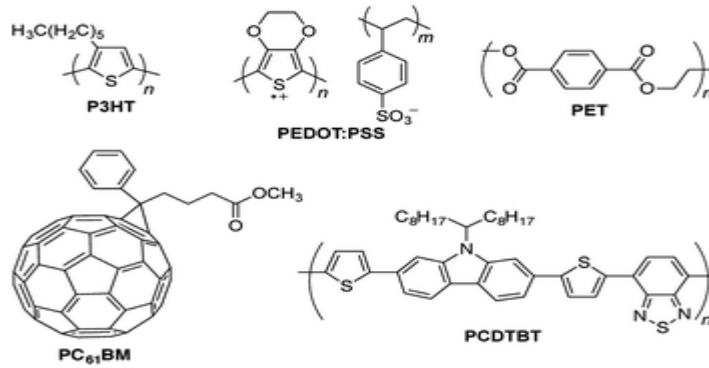
Konjuge yapıya sahip polimerlerin kimyasal katkıyla ile iletkenliklerinin arttığı 1977 yılında Allain Heeger ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Bu çalışma araştırmacılara 2000 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır [18].

Kovalent bağlar, orbitallerin örtüşmesi sonucunda gerçekleşirler. Orbitallerinde örtüşebilmesi için, örtüşmeye katılan orbitallerin birer elektron içermesi gerekmektedir. Her atom çiftleşmemiş elektron sayısı kadar bağ yapabilir. İki veya daha fazla atom orbitallerini, birbirleri ile hibritleşmeye uygun simetriye getirilir.

Böylelikle oluşan yeni orbitallere hibrit orbitalleri denir. Hibirtleşmenin gerçekleşebilmesi için orbitallerin enerjileri birbirine yakın olmalıdır. 2s ve 2p orbitallerinde 4 valans elektronuna sahip olan karbon atomu iletken polimerlerde  $sp^2$  hibritleşmesi yaparken 4 bağ yapar. Bu bağlardan 3 tanesi sigma ( $\sigma$ ) bağı 1 tanesi ( $\pi$ ) bağıdır. Sigma bağlarının bağlanma enerjileri 10 eV'un üzerinde pi bağlarının ise 4 eV altındadır. Zayıf bağlanma enerjisine sahip pi bağları polimer zinciri boyunca delokalize elektronların oluşmasına sebep olurlar ve iletken polimerlere yarı iletken özelliklerini kazandırır. Zayıf pi bağları iki moleküler orbitalin oluşmasını sağlarlar. Bunlardan biri  $\pi$  orbitalidir ve en yüksek dolu moleküler orbitaldir (HOMO) diğeri ise  $\pi^*$  orbitalidir ve en düşük boş moleküler orbitaldir (LUMO). HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark polimerin bant aralığıdır. Polimere bütün elektro-optik özellikleri bu enerji farkı ile verilmiş olur.

### 2.1.5.2. Polimer Tabanlı Organik Güneş Hücrelerinin Genel Özellikleri

Organik yarı iletken özelliği taşıyan polimer malzemeler ile üretilen güneş hücrelerine Organik güneş hücreleri denir. Bu tip güneş hücreleri doğaya zarar vermemeleri, üretim maliyetlerinin oldukça ucuz ve üretimlerinin kolay olması, düşük sıcaklıkta çalışma olanağı vermeleri, yüksek ışık soğurma katsayılarına sahip olmaları, esnek cihaz üretimine olanak vermeleri ve geniş alanlı güneş hücresi üretimine olanak sağlamaları gibi birçok avantaja sahiptirler. Organik güneş hücrelerinde kullanılan bazı organik moleküller Şekil 2.2 de verilmiştir [19].



Şekil 2.2. Güneş Hücrelerinde kullanılan bazı polimerler ve küçük moleküllerin moleküler yapıları.



Organik güneş hücreleri üretim teknikleri açısından iki sınıfa ayrılırlar bunlardan ilki ıslak üretim yani çözültiden ince film elde etme yöntemidir. Diğeri ise ısı buharlaştırma yöntemi kullanılarak ince film elde etme yöntemidir. Organik güneş hücrelerinin cihaz yapıları tek katmanlı, iki katmanlı hetero eklem ve yığın hetero eklem yapı olarak sınıflandırılır. Tek katmanlı yapıda sadece bir aktif katman olmasına karşın diğeri yapılarında elektron donör ve elektron akseptör olmak üzere iki farklı malzeme kullanılır. Bu yapılar arasındaki temel farklar yük oluşum mekanizmalarından kaynaklanır; tek katmanlı yapıda bir kontak üzerinde oluşan shottky bariyer sayesinde ışıkla oluşan eksitonlar ayrılarak serbest yüklere dönüşürler. Elektron akseptör ve elektron donör malzemelerin bir arada kullanıldığı yapılar ise elektron ile elektron boşluklarının ayrışması için ışıkla uyarılmış elektron transferi kullanılır. Işıkla uyarılmış elektron transferi donörün uyarılmış seviyesinden (LUMO) akseptörün LUMO seviyesine elektron transferi ile gerçekleşir. Bu yüzden akseptör olarak kullanılan malzemenin elektron çekiciliğinin yüksek olması gerekmektedir. Daha sonra ayrılan elektron ve elektron boşlukları katot ve anot elektrotlarına ulaşması gerekir böylece direkt bir akım döngüsü elde edilir.

Organik yarı iletkenlerin elektronik yapısı konjuge  $\pi$  elektronlarına dayanır. Konjuge olmuş bir organik sistem tek ve çift karbon bağlarının sıralanmasıyla oluşur. Tek bağlar  $\sigma$  bağı olarak bilinir ve lokalize olmuş elektronlar ile ilişkilidir. Çift bağlarda ise  $\sigma$  ve  $\pi$  bağı bulunur.  $\pi$  elektronlarının bağlanma enerjileri zayıf olduğundan daha hareketlidirler. Konjugasyon boyunca üst üste binen  $\pi$  orbitalleri sayesinde karbon atomları arasında elektronlar hareket edebilirler.  $\pi$  orbitalleri enerji seviyeleri boş ( en düşük moleküler orbital LUMO) ve elektron ile dolu (en yüksek dolu moleküler orbital HOMO) olarak oluşur. Bu malzemelerin bant aralığı 1 ile 4 eV arasında değişir. Bu konjugasyon yapısından kaynaklanan  $\pi$  elektron sistemi bu malzemelere ışık absorpsiyonu ve emisyonu, yük taşınımı ve oluşumu gibi gerekli olan özellikleri kazandırır.

Polimer:fullerene temelli organik güneş hücreleri için  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  ve FF değerleri ışık yoğunluğu, sıcaklık, karışım oranları, aktif katmanın kalınlığı, elektrot seçimi ve film morfolojisi gibi etkenlere bağlıdır. Bunların optimizasyonu ve iyileştirilmesi

cihazın çalışma mekanizmasının ve fotoakım oluşumu ve bu fotoakımı kısıtlayan etkenlerin iyi anlaşılması ile gerçekleştirilebilir. Deneysel olarak elde edilen fotoakım ve yük taşıma mobilitesi, bant aralığı, enerji seviyeleri ve dielektrik sabiti gibi malzeme parametreleri arasındaki ilişki çok iyi anlaşılmalı ve kontrol edilmelidir. Bu sayede yeni malzemeler tasarlanarak daha yüksek verimli organik güneş hücreleri üretilebilir.

### **2.1.5.3. Polimer Güneş Hücrelerinde Kullanılan Organik Malzemelerin Yapısı ve Özellikleri**

Polimer güneş hücrelerinde kullanılacak elektron verici (Donor) ve elektron alıcı (akseptor) malzemelerin seçimi verimlilik açısından çok önemlidir. Seçilen malzemelerin güneşten gelen fotonlar ile etkin bir biçimde uyarılmasını sağlayacak kadar yeterli küçüklükte bir bant aralığına sahip olmaları gerekir. Güneşten gelen fotonların büyük çoğunluğu görünür ve kızıl ötesi bölgede yer aldıklarından dolayı malzemelerin bant aralığı 2.75 eV tan küçük olmalıdır. Donor olarak seçilen malzeme elektron boşluğu taşıma, akseptor olarak seçilen malzemedeki elektron taşıma özelliklerine sahip olmalıdır. Akseptor ve Donor olarak seçilen malzemelerin HOMO ve LUMO seviyeleri yük transferi açısından birbiri ile uyumlu değildir.

Donor malzemeler için görünür ve kızıl ötesi bölge absorpsiyonu fotonların eksitonlara dönüşmesi bağlamında hayati öneme sahiptir. Eksiton dönüşümü sonrasında donor malzeme eksitonlarının donor-akseptor arayüzüne hareketine izin verecek yapıya sahip olmalı ve eksiton ayrışması için HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki farklarda uyumlu olmalıdır. Organik moleküllerin UV (mor ötesi) – Görünür bölgedeki absorpsiyonları elektronların  $\pi-\pi^*$  geçişleriyle gerçekleşir. Bu elektron geçişleri konjuge olmuş  $\pi$  bağları sayesinde UV bölgeden görünür bölgeye kayarlar. Her yeni  $\pi$  bağı beraberinde yeni  $\pi$  ve bunun karşılıklı  $\pi^*$  moleküler orbitali oluşturur. Ne kadar fazla konjuge olmuş  $\pi$  bağı sisteme eklenirse organik molekülün HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı okadar küçülür. Küçülen enerji aralığı elektron uyarılması için gerekli olan foton enerjisinin küçülmesine (daha büyük dalga boyu) sebep olur. Bu yüzden organik güneş hücrelerinde kullanılan polimerler ve organik moleküller yüksek konjugasyona sahip malzemelerdir. Konjuge olmuş bağ sistemi elektron ve elektron boşluklarının

molekül zinciri boyunca hareket etmesini de sağlar. Özellikle donör malzemelerde elektron boşluğu (hole) hareketinin olması önemlidir.

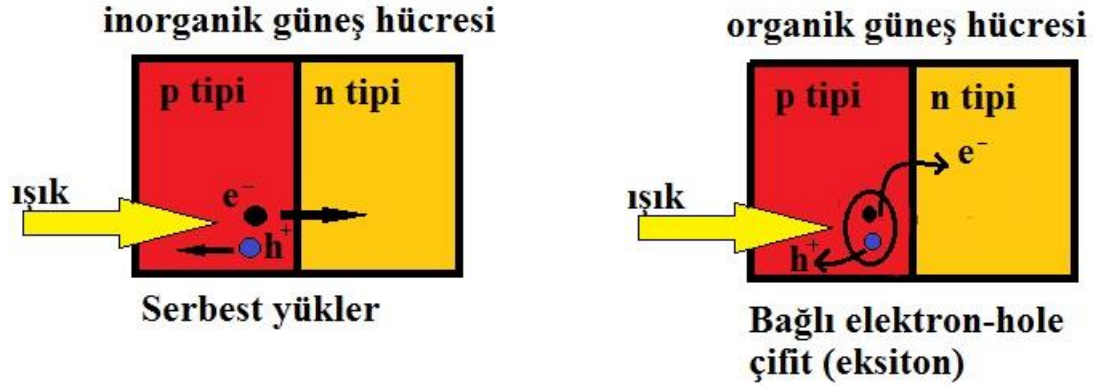
Akseptör malzemeler de donör malzemelerin taşıdığı absorpsiyon özellikleri, uygun HOMO-LUMO etkileşimleri, çözünürlük gibi özellikleri taşıması gerekir. Akseptör malzemede elektronların hareketinin kolay olması ve elektron iletimine olanak sağlaması gerekir. Elektron hareketi için akseptör malzemelere iki şekilde oluşturulabilir. Konjuge polimer zincirlerine elektron çekici özelliğe sahip CN veya thiadiazoles grupları eklenerek elektron taşıma özelliği kazandırılabilir. Diğer bir yöntem ise fonksiyonlaştırılmış ya da fonksiyonlaştırılmamış C<sub>60</sub> molekülü kullanılmasıdır. C<sub>60</sub> molekülü yüksek elektron çekiciliği özelliğine sahip bir moleküldür.

Donör ve akseptör malzemelerin absorpsiyon durumlarının birbirleri ile örtüşmesi ve uyumlu olması da diğer bir önemli parametredir. Yüksek verimlere ulaşabilmek için güneşten gelen fotonların maksimumunun absorbe edilmesi gerekmektedir.

#### **2.1.5.4. Polimer Güneş Hücrelerinin Çalışma Mekanizması**

Polimer güneş hücrelerinin çalışma mekanizması inorganik güneş hücrelerinin çalışma mekanizmasından farklıdır. Serbest yüklerin oluşumu ve taşınımı bağlamında iki yapı arasında temel farklılıklar vardır. İnorganik hücrelerde ışık altında malzeme içinde serbest elektron elektron boşluk çifti oluşur ve azınlık yük taşıyıcıları sayesinde bir fotoakım elde edilir. Buna karşılık polimer güneş hücrelerinde ışık altında foto-aktif katmanda kuvvetlice bağlı elektron elektron boşluk çifti (eksiton) oluşur. Bu oluşan eksiton sadece donör-akseptör arayüzünde ayrılarak karşıt elektrotlar doğru hareket eden yük taşıyıcıları elde edilebilir. Bunun sebebi organik malzemelerin dielektrik sabitlerinin çok düşük olmasıdır. Örneğin P3HT aktif katmanı için dielektrik sabiti yaklaşık 3 iken silikon için bu değer 12'dir [20]. Düşük dielektrik sabiti yaklaşık 0.5 eV bağlanma enerjine sahip eksitonlar oluşturur. Işıkla uyarılmış yükler organik malzemelerde serbest yükler yerine birbirine bağlı eksitonlar olarak ortaya çıkar ve ancak yeterli enerji uygulanarak serbest yüklere ayrışabilirler [21]. Şekil 2.3'de organik güneş hücresi ile inorganik

güneş hücresi arasındaki fark gösterilmiştir. Polimer güneş hücresinde ışık altında yük transferi üç başlık altında gerçekleşir. Bunlar eksiton oluşumu, eksitonların ayrışması ve serbest yüklerin elde edilmesi olarak sıralanır. Bu üç işlem sonrasında organik güneş hücrelerinde akım elde edilmiş olur.



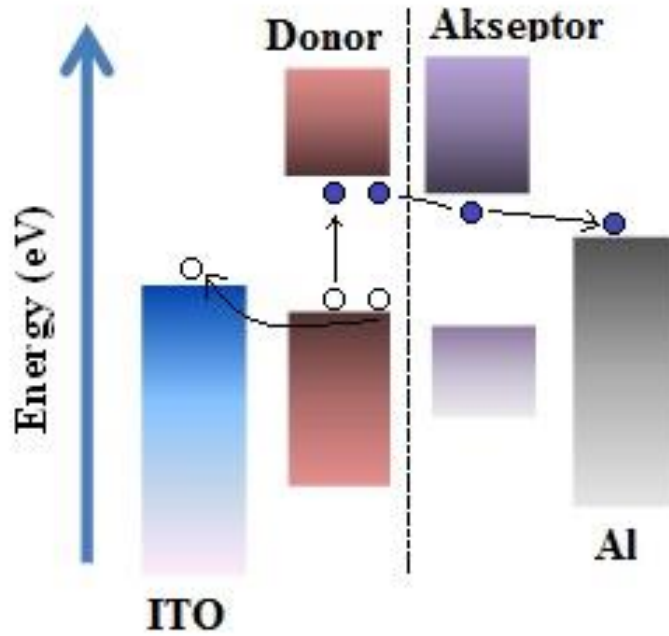
Şekil 2.3. İnorganik güneş hücresi ile organik güneş hücresinde yük oluşum ve transfer mekanizmasının şematik gösterimi.

Eksiton oluşumu fotoaktif katman içinde HOMO ve LUMO seviyeleri arasında gelen fotonlar sayesinde gerçekleşir ve sonunda bağlı eksitonlar oluşur. Foto-eksiton oluşum hızı ve oranı aktif katmanın kalınlığına, absorpsiyon spektrumuna ve absorpsiyon katsayısına bağlıdır.

Eksiton oluşumundan sonra ayrışmaları gerekmektedir. Eksitonlar elektriksel olarak nötr oldukları için elektrik alandan etkilenmezler fakat difüzyon yoluyla ilerleyebilirler. Organik malzemelerde üretilen bir eksitonun difüzyon mesafesi 10-20nm civarındadır [22,23,24]. Eğer bu mesafe içinde eksitonlar ayrışamazlar ise rekombine olarak kaybolurlar ve fotoakımın düşmesi ile verim kaybına sebep olurlar. Bağlı çiftleri ayırmak için yüksek kulomb bağlanma kuvvetinden dolayı yüksek bir enerji gerekmektedir. Bu enerji bariyeri ancak donör ve akseptör malzemelerin LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkından yararlanılarak aşılabılır. Fakat bu enerji farkı çok büyük olursa eksiton ayrışması verimli olurken istenmeyen voltaj kayıpları oluşur, enerji farkı çok küçük olursa da eksiton ayrışması verimli olmaz. Bu sebepten ötürü donör ve akseptörün LUMO seviyeleri arasındaki fark eksiton bağlanma enerjisinden yeterince büyük ve istenmeyen voltaj kayıplarından korunacak kadar küçük olmalıdır. Bu değer yaklaşık 0.5 eV olmalıdır ve donör-akseptör malzeme

seçimi buna göre yapılmalıdır [21]. Şekil 2.4'te enerji seviyeleri ve yük oluşum mekanizmaları gösterilmiştir.

Eksiton ayrışmasından sonra serbest elektron ve elektron boşlukları karşıt elektrotlar tarafından verimli bir şekilde toplanmalıdır. Serbest elektron ve elektron boşluklarının elektrotlara ulaşmaları için gerekli olan kuvvet elektrotlar arasındaki iş fonksiyonu farkından oluşan elektrik alan sayesinde oluşur. Bunun yanında yük konsantrasyonundan kaynaklı difüzyon sayesinde de yükler elektrotlara taşınır.



Şekil 2.4. Polimer güneş hücrelerinde oluşan enerji seviyeleri gösterimi ve yük transfer mekanizması.

Polimer güneş hücreleri kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ) ve dolum faktörü (FF) parametreleri kullanılarak karakterize edilir. Kısa devre akımı harici elektrik alan (potansiyel) olmadan oluşan akımdır ve ışık absorpsiyon yoluyla foto-üretim, yük ayrışması ve yüklerin toplanması verimleri ile belirlenir. Foto-aktif katmanın morfolojisi, kalınlığı ve yük oluşma hızı  $I_{sc}$ 'yi etkileyen faktörlerdir [25-27]. Açık devre voltajı ise devreden akım geçmediği durumda oluşan maksimum voltajdır. Akseptorun LUMO seviyesi ile donörün HOMO seviyeleri arasındaki fark

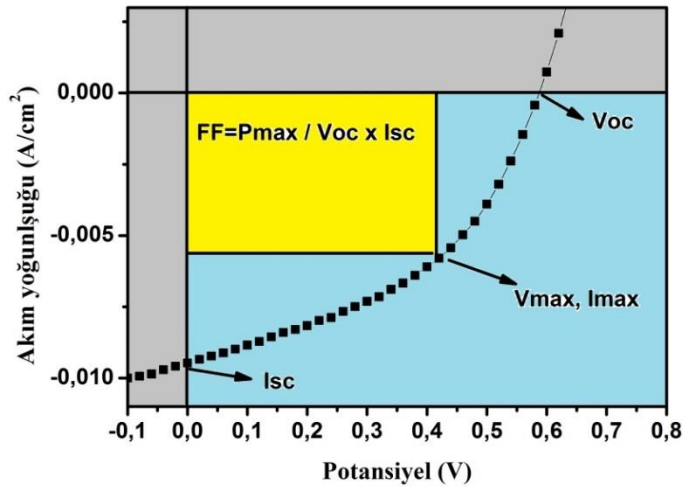
ile ifade edilir ( $V_{oc}=ELUMO\text{-acceptor} - EHOMO\text{-donor}$ ). Fakat bu değer ışık ile yük oluşum hızı, tuzak seviyelerinin yoğunluğu rekombinasyon oranıyla da etkileşir. Bu yüzden polimer güneş hücrelerinde moleküler rekombinasyonu azaltmak ve yük toplama işlemini kolaylaştırarak  $V_{oc}$  değerini yükseltmek için elektron taşıyıcı ve elektron boşluğu taşıyıcı katmanlar kullanılır.

Polimer güneş hücrelerinde dolun faktörü morfoloji, yük mobilitesi ve rekombinasyon ile ilişkilidir [22]. Denklem 2.1’de gösterildiği gibi hesaplanır ve I-V eğrisinde 4. bölgede eğrinin altında kalan maksimum alan olarak tanımlanır. Dolun faktörü yük taşıyıcı mobilitesiyle artarken rekombinasyon hızı ile azalır [25]. Yüksek yük taşıyıcı mobilitesi FF değerini artırırken  $V_{oc}$  değerini azaltır bu yüzden taşıyıcı mobilitesinin dengelenmesi gereklidir.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \times I_{SC}} \quad (2.1)$$

Bütün bu FF,  $V_{oc}$  ve  $I_{sc}$  değerlerinin belirlenmesinde sonra denklem 2.2 kullanılarak polimer güneş hücresinin güç dönüşüm verimliliği hesaplanır.

$$\eta = \frac{P_{çıkan}}{P_{giren}} = \frac{V_{OC} \times I_{SC} \times FF}{P_{giren}} \quad (2.2)$$



Şekil 2.5 Polimer güneş hücresinin tipik akım-voltaj eğrisi..

Genel olarak polimer güneş hücreleri farklı katmanlardan oluşur. ITO (indiyum kalay oksit) kaplı altlıklar hem iletkenlik özelliklerinin iyi olması hemde ışık geçirgenliklerinin iyi olması sebebiyle elektrot olarak kullanılır. ITO üzerine hole taşıyıcı katman olarak genellikle PEDOT:PSS kullanılır. PEDOT:PSS hem ITO yüzeyini pürüzsüz hale getirir hem de aktif katmandan ITO elektrotuna hollerin verimli geçişini sağlar. Daha sonra aktif katman gelir. Aktif katman donör malzeme ile akseptör malzemenin karışımıyla elde edilir ve PEDOT:PSS üzerine kaplanır. Bu katmanda ışık absorbe edilir, eksitonlar oluşur ve donör akseptör arayüzlerinde eksitonlar ayrışır. Aktif katmanda donör olarak P3HT yaygın bir şekilde kullanılır bunun yanında MEH:PPV, MDMO:PPV, PCDBT, PTB7 gibi polimerler yada CuPc gibi küçük moleküller yaygın olarak kullanılır. Akseptör olarak C<sub>60</sub> ve türevleri yaygın olarak kullanılır. Daha sonra düşük iş fonksiyonlu metal elektrot (Al, Mg, Ca) kaplanır. Metal elektrot elektronların toplanması sağlar. Şekil 2.6'te polimer güneş hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6 Tipik bir polimer güneş hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.

Geleneksel yapıda üretilen polimer güneş hücrelerinin en büyük problemi verimlerinin inorganik hücrelere nazaran düşük kalması ve ömürlerinin kısa olmasıdır. Geleneksel yapıdan hole taşıyıcı katman olarak kullanılan PEDOT:PSS asidik özelliğinden ötürü ITO'ya zarar vererek pil ömrünü kısaltır. Bunun yanında elektron toplayıcı katman olarak kullanılan düşük iş fonksiyonlu metal de oksijenden ve nemden çabuk etkilenir ve hücre ömrünü kısaltır. Bu tür problemleri aşmak için

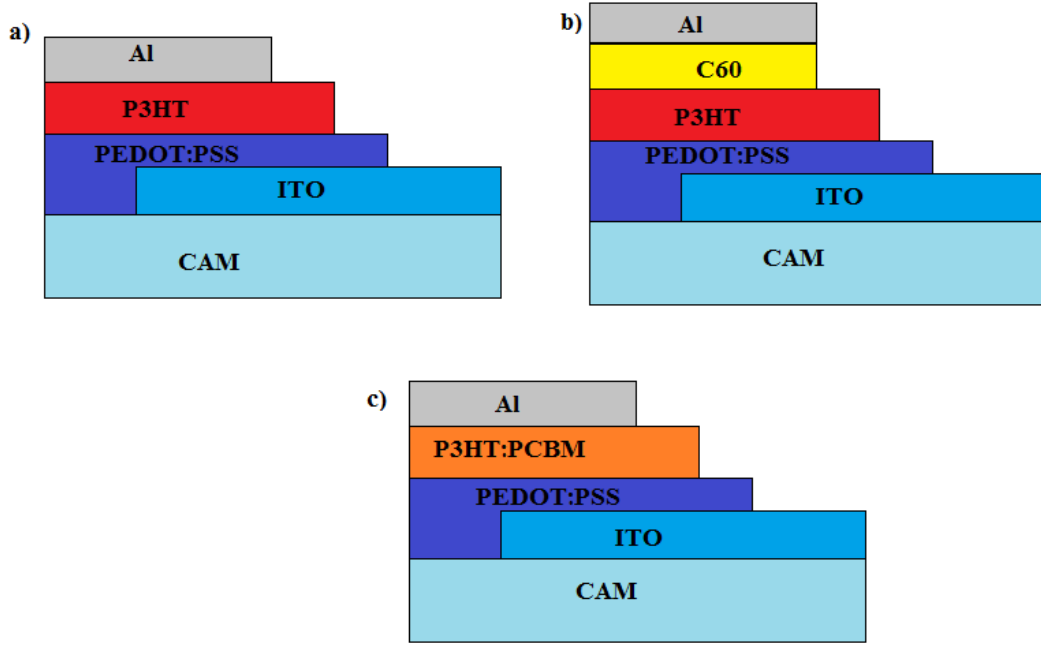
son yıllarda ters-yüz polimer güneş hücreleri geliştirilmiş ve ömür konusunda ciddi iyileştirmeler yapılmıştır [28,29]. Bu tez kapsamında ters-yüz polimer güneş hücrelerinin verimini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır.

### **2.1.5.5. Polimer Güneş Hücrelerinin Çeşitleri**

Organik güneş hücreleri tek katmanlı organik güneş hücreleri, iki katmanlı organik güneş hücreleri ve yığın-hetero eklem organik güneş hücreleri olarak Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Genel olarak organik güneş hücrelerinin gelişimi daha basit bir yapıya sahip olan tek katmanlı organik güneş hücresinden başlamış ve iki katmanlı organik güneş hücresiyle devam etmiştir. Daha sonra daha verimli olan bulk-hetero eklem yapı geliştirilmiştir. Tek katmanlı güneş hücresi; organik katmanın düşük iş fonksiyonlu metal elektrot ile yüksek iş fonksiyonlu metal oksit (ITO) arasına sandivich edilmesi ile üretilir [30]. Eksiton difüzyon mesafesinin verimi kısıtlamasından ötürü güç dönüşüm verimliliği %1'in altında kalmıştır [31]. Bu yüzden verim artışı için yeni arayışlara gidilmiştir. 1980 yılında Tang ve arkadaşlarının % 1 civarında verim elde ettikleri çalışmanın yayınlanmasından sonra iki katmanlı organik güneş hücreleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır [32]. 1980 ve 1990 yılları arasında yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen iki katmanlı güneş hücreleri istenilen seviyeye ulaşamamıştır [33]. Fakat iki katmanlı yapı üzerine yapılan çalışmalar cihazın performansının donör ve akseptörün kalınlığına bağlı olduğunu göstermiştir [34]. Yüksek verimli polimer solar güneş hücreleri için verimli ışık absorpsiyonu ve yük taşıyıcı transferinin bir arada gerçekleşmesi gerekmektedir. Eksiton difüzyon mesafesinin kısa olmasında dolayı verimli eksiton ayrışması için donör akseptör arayüzüne eksitonların ulaşması gerekir. Bunun için donör malzemenin kalınlığının 10-20 nm civarında olması gerekir. Fakat bu kalınlıkta verimli absorpsiyon sağlanamaz. Bu yüzden iki katmanlı güneş hücreleri ile yüksek verimli güneş hücrelerinin üretilmeyeceğine karar verilmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için bulk-hetero eklem yapı öne sürülmüştür. Bulk hetero eklem yapıda donör malzeme ile akseptör malzeme karıştırılarak tek bir katman olarak kaplanır. Böylece oluşturulan donör-akseptör karışımı içinde donör-akseptör arayüzleri elde edilerek aktif katmanın kalınlığının verimi kısıtlamasını önüne



geçilmiş olur. P3HT:PCBM donör-akseptör sistemi bulunana kadar bir çok sistem denemiştir [35, 36]. 2005 yılında % 5 verime sahip P3HT:PCBM aktif katmanlı bulk hetero eklem güneş hücreleri rapor edilmiştir [37, 38].

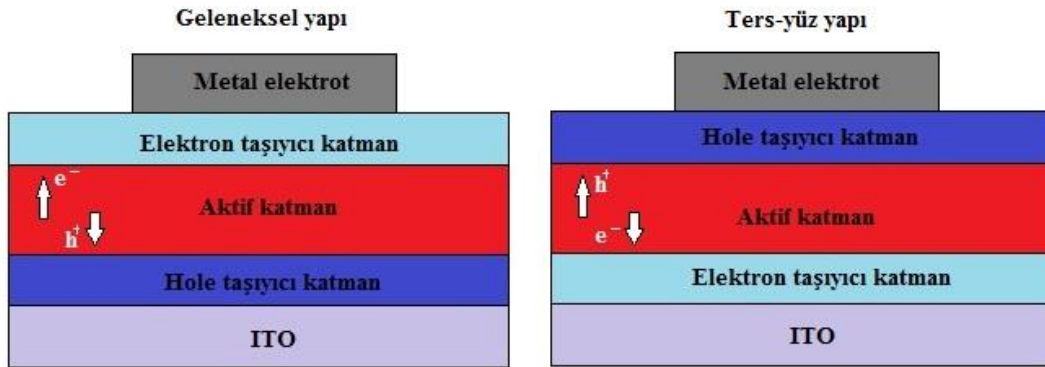


Şekil 2.7. a) Tek katmanlı organik güneş hücresi, b) İki katmanlı organik güneş hücresi, c) Yığın-hetero eklem organik güneş hücresi.

Donör –akseptör karışım oranının, katman kalınlığı, tavlama zamanı ve sıcaklığı gibi bazı deneysel değişkenler güneş hücresi performansına direk olarak etki ettiği saptanmıştır [39-41]. P3HT:PCBM aktif katmanı üzerine yapılan sistematik deneysel ve teorik çalışmalar bu tarz cihazların arkasında yatan fiziği anlamak için yapılmıştır [42]. Bu çalışmalar P3HT:PCBM sisteminin anlaşılmasının yanında yeni donör-akseptör sistemlerin geliştirilmesinde kullanılmıştır. P3HT:PCBM sistemi umut veren bir çalışma olsada hala ticarileşebilmiş bir yapıda değildir. Bunun sebebi P3HT'nin geniş bant aralığı ve bu sayede dar absorpsiyon bölgesi ve P3HT'nin HOMO seviyesi ve PCBM'in LUMO seviyeleri arasındaki farkın az olmasından dolayı düşük Voc değeri olabilir.

## 2.2. Ters-Yüz Polimer Güneş Hücreleri

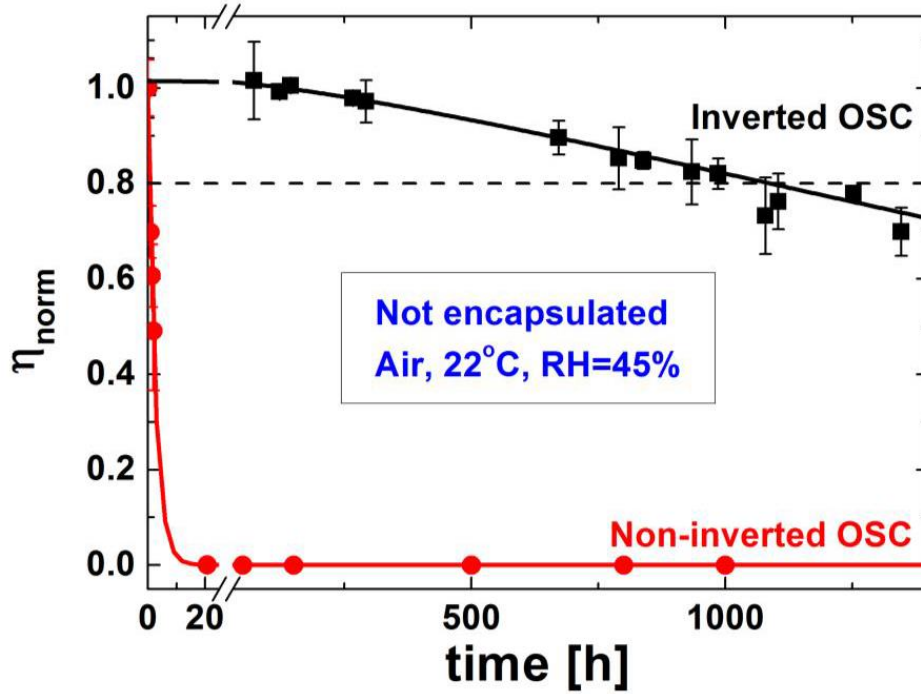
Polimer güneş hücrelerinde ticarileşme olabilmesi için hücrelerin yüksek verimli ve ucuz ve uygun kaplama koşullarında üretilebilmesi gerekmektedir. Bunların yanında diğer bir önemli parametrede cihazların ömürlerinin yeterince uzun olması gerekmektedir. Organik yarı iletkenlerin oksijen ve nem ortamında ömürleri hala araştırılmakta ve anahtar rol oynamaktadır. [43-44]. Organik yarı iletkenler oksijen ve nem ortamında çok hızlı bir şekilde bozularak özelliklerini kaybetmektedir. Düşük iş fonksiyonlu metal kullanılması cihaz ömrünü kısaltmaktadır. Bundan dolayı düşük iş fonksiyonlu metal hava ortamında hızlıca oksitlenir ve elektron toplama özelliğini kaybeder. Bunun yanında geleneksel yapıda kullanılan PEDOT:PSS neme karşı oldukça hassastır. Asidik özelliğinden ötürü ITO'yu korozyona uğratarak cihaz ömrünü kısaltır. Enkapsüle edilmeden sadece 1 saat kararlılığını koruyabilir [45-46]. Bu yüzden uzun ömürlü cihazlar üretebilmek için iyi enkapsüle edilmiş cihazlar üretmek zorunlu olmuştur. Enkapsülasyon üzerine oldukça fazla çalışma yapılmasına rağmen PEDOT:PPS ile ITO'nun aşınması ve düşük iş fonksiyonlu metalin zamanla oksitlenmesi giderilememiştir [47]. Bu bağlamda ters-yüz polimer güneş hücreleri geliştirilmiştir. Bu yapının kullanılması ile cihazların ömürlerinde ciddi iyileştirmeler sağlanmıştır [48-49].



Şekil 2.8. Geleneksel yapı ve ters-yüz polimer güneş hücrelerinin şematik gösterimi.

Ters-yüz polimer güneş hücreleri konsept olarak 2000 yılında ilk olarak gösterilmesinden sonra günümüze kadar yoğun bir şekilde çalışılmaya devam etmiştir [50]. Daha sonra devam eden çalışmalarda görülmüştür ki cihaz ömrü ciddi anlamda artmıştır. MEH:PPV-PCBM ile yapılan ters-yüz güneş hücresinin ömrünün

4 saatten 12 güne çıktığı görülmüştür [51]. Yapılan ilk cihazlarda verim düşük olmasına rağmen cihaz ömrünün ciddi anlamda arttığı gözlemlendiği için çalışmalar hızla devam etmiştir. P3HT:PCBM aktif katmanın kullanıldığı bir çalışmada % 3 verimli ve dayanıklı ters-polimer güneş hücresi 2006 yılında yayınlanmıştır [52]. Günümüze kadar devam eden çalışmalarda yeni aktif katmanların dizayn edilmesi ile beraber % 10'un üzerinde verime sahip ters-yüz polimer güneş hücreleri üretilmiştir. Birçok çalışmada ters-yüz polimer güneş hücrelerinin geleneksel yapıya göre daha uzun ömürlü olduğu gösterilmiştir [53-55]. Şekil 2.9'da ters-yüz yapı ile geleneksel yapı arasından cihaz ömrü açısından karşılaştırma yapılmıştır [56].



Şekil 2.9. Gelenek yapı polimer güneş hücresi ile ters-yüz polimer güneş hücresi arasındaki ömür farkının karşılaştırılmasının gösterimi.

Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron ve hollerin akım yönü geleneksel yapıya göre terstir. Elektronlar ITO elektrotu tarafından toplanırken holler ise yüksek iş fonksiyonlu (Au, Ag) metal elektrot tarafından toplanır. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde ITO yüzeyi ZnO, TiO<sub>2</sub> gibi metal oksitler ile kaplanır ve bu katmanlar elektron seçici katman olarak kullanılır [57-59]. Ters-yüz yapı ile PEDOT:PSS'nin asidikliği ITO'nun korozyona uğraması engellenir ve bunun yanında düşük iş fonksiyonlu metal kontağın kararsızlığından da kurtulunur. Bu sayede hücrenin ömrü

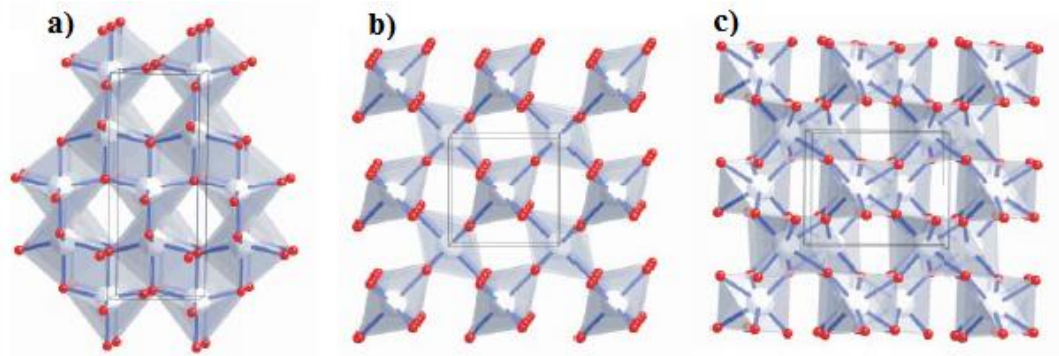
uzamış olur. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde en önemli katman ITO üzerine kaplanan elektron taşıyıcı katman olarak kullanılan metal oksit katmandır. Kullanılan metal oksit katmanlar n-tipi özellik sergilerler. Görünür ve kızıl ötesi bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptirler ve elektron mobiliteleri oldukça yüksektir. Bu özelliklere sahip ZnO ve TiO<sub>2</sub> yarı iletken metal oksitler hem hazırlanma kolaylıklarından ötürü hemde ucuzluklarından dolayı bu yapıda kullanılmak üzere sıklıkla tercih edilirler. ZnO ve TiO<sub>2</sub> için enerji seviyeleri yaklaşık olarak - 4.4eV ve -7.6 eV civarındadır. Bu malzemelerin vakuma göre yüksek valans bant enerji seviyesine ve düşük iletkenlik bandına sahip olmaları sebebi ile bu malzemeler çok iyi elektron seçici ve boşluk bloklayıcı malzemelerdir.

Bu tez çalışmasında TiO<sub>2</sub> ince film formunda ters-yüz polimer güneş pili üretiminde kullanılmış ve verim artışı sağlamak için Eu metali ile çeşitli oranlarda katkılanarak cihaz verimine etkileri incelenmiştir.

### **2.3. Titanyum Dioksit'in Özellikleri**

Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı katman; Aktif katmanda ayrışan elektronların elektron toplayıcı tabakaya aktarılmasını kolaylaştıran bir katmandır. P3HT:PCBM aktif katmanının kullanıldığı birçok ters-polimer güneş hücresi üretilmiştir. ZnO'nun elektron taşıyıcı katman olarak kullanıldığı bir çalışmada % 3.6 güç dönüşüm verimliliği P3HT:PCBM aktif katmanıyla elde edilmiştir [60]. SnO<sub>2</sub> ve Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yarı iletken metal oksitlerinin de elektron taşıyıcı katman olarak kullanıldığı literatürde rapor edilmiştir [61, 62]. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde en çok tercih edilen metal oksitlerden biride TiO<sub>2</sub>'dir. TiO<sub>2</sub> metal oksit yarı iletkeni n-tipi iletkenlik özelliği sergiler. Doğaya zararı olmayan, kararlı, ucuz ve bolca bulunabilen bir malzemedir. Geniş bant aralığına (3,0-3,2 eV) sahip olmasından ötürü elektron taşıyıcı özelliğinin yanında iyi bir hole bloklayıcı katman olarakta bilinir. TiO<sub>2</sub> anatas, rutil ve brookite olarak üç farklı kristal fazda bulunabilir [63]. Şekil 2.10'da TiO<sub>2</sub> kristalinin üç farklı kristal fazı görülmektedir. [64]. TiO<sub>2</sub> uzun yıllardır çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bunlar güneş spektrumunun mor ötesi bölgesini iyi absorbe etmesinden ötürü, güneş kremlerinden tutunda çeşitli boyar maddelerde opaklık ve beyazlık sağlama için renk pigmenti olarak sıralanabilir. Bunların yanında antiseptik kaplamalar, buhar tutmayan yüzeyler

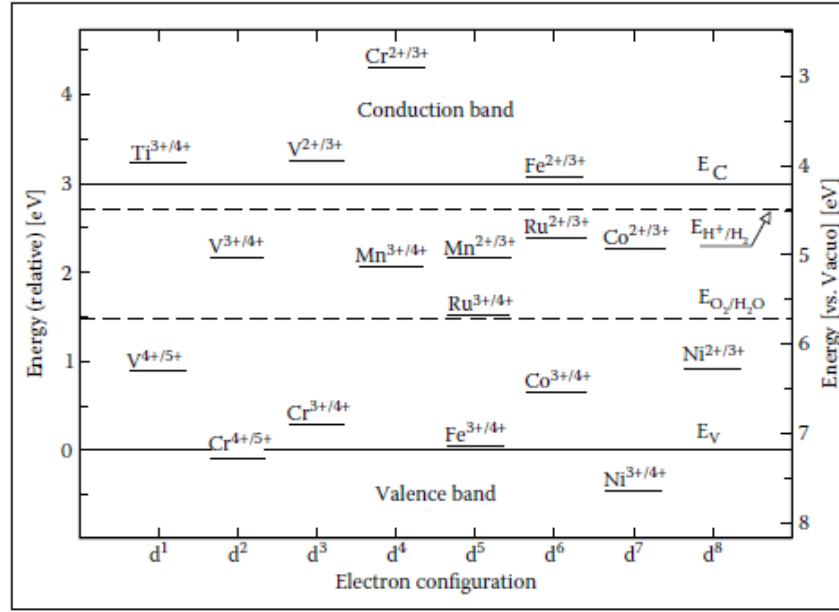
için ince film kaplamalar, kendini temizleyen boyalar gibi ticari anlamda birçok uygulama alanı bulmuştur. Fakat enerji alanında bulunduğu uygulama alanları gelecekte ne kadar önemli bir yere sahip olacağını göstermektedir. Titanyum (Ti) elementi IVA grubu elementi olmasından dolayı oldukça oksitlenmeye meyillidir. Ti elementinin çeşitli oksit fazları  $TiO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  ve  $Ti_3O_5$  olarak bilinir.  $TiO_2$ 'in özelliklerini ortaya koymak ve yeni üretim metotları geliştirmek için günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Özellikle güneş hücresi teknolojileri, çeşitli kimyasal sensörler ve fotokatalizörler gibi uygulama alanlarında ön plana çıkmış ve araştırmalarda bu konular üzerinde yoğunlaşmıştır.  $TiO_2$  çevre kirliliği sorunları gibi konularda kullanılacak umut vaat eden bir fotokatalizördür ve bu sorunlarının çözümünde önemli bir yere sahip olması beklenir. Güneş hücrelerinde etkin bir kullanım alanı bulacak potansiyele sahip olan  $TiO_2$  gelecekte fotovoltaiik temelli enerji üretimi konusunda yaygın bir şekilde kullanılması beklenmektedir.



Şekil 2.10:  $TiO_2$ 'in a) rutile, b) anatase, c) brookite fazlardaki kristal yapıları

Kristal fazları arasında ters-yüz polimer güneş hücrelerinde en çok kullanılan faz anatas fazdır. Anatas ve rutil kristal fazdaki bir  $TiO_2$  kristali tetragonal yapıdadır fakat rutil kristal fazı ortorombik yapıya sahiptir ve diğer iki faza göre daha düzensizdir.  $TiO_2$  elektriksel özelliklerini kristal örgüde yer alan oksijen boşluklarından alır [65,66].  $TiO_2$  kristal örgüsünün indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile kristal örgü içinde noktasal kusurların oluşmasını sağlar. Kristal örgü indirgendiği zaman elektron verici kusurlar olan oksijen boşlukları meydana gelir ve bu sayede n-tipi özellik kazanır [67].

N-tipi iletkenlik sergileyen TiO<sub>2</sub> yarı iletken özellik sergilediği için valans ve iletkenlik bantlarına sahiptir. Valans bantı iki değerlikli oksijen iyonlarının 2p orbitallerinden kaynaklanırken iletkenlik bandı dört değerlikli titanyum iyonlarının boş 3d orbitallerinden kaynaklanır [68, 69]. TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni indirek bant geçişine sahip bir yarı iletkenidir. Bu bant aralığı kristal örgü yabancı atomlar ile katkılanarak yeni özellikler kazandırılabilir. Şekil 2.11’de yabancı atomların bant aralığına etkisi gösterilmiştir [70].



Şekil 2.11. Değişik katkı iyonların TiO<sub>2</sub>'in bant aralısındaki yerleri

TiO<sub>2</sub> metal oksiti çeşitli formlarda üretmek mümkündür. Bunlar nano tüp, nano çubuk, ince film, nano fiber vb. olarak sıralanabilir. Bu tez çalışması kapsamında TiO<sub>2</sub> ince film formunda ve anatase fazda üretilerek kullanılmıştır. Bu yapıların üretim teknikleri olarak ise sol-jel, hidrotermal, solvotermal, mikroemülsiyon, elektrokimyasal gibi yöntemler sıralanabilir. Bunların yanında ıslak işlem gerektirmeyen fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemlerde mevcuttur. Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> ince filmi sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Islak yöntem dediğimiz çözelti temelli yöntemler TiO<sub>2</sub> hazırlamak için sıklıkla tercih edilen yöntemlerdir. Bu yöntem stokiometri kontrolü sağlar ve homojen malzeme elde etmek için çok uygun bir yöntemdir.

Sol-jel yöntemi  $TiO_2$  ince film hazırlamak için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi saflık, homojenlik, kolaylık ve esnek altlıklara uygulanabilirlik, geniş konsantrasyonlarda katkılama, stikyometri kontrolü, bileşen kontrolü, karmaşık ve geniş alanlarda kaplanabilme gibi diğer yöntemlere göre avantajlara sahiptir. Sol-jel yönteminde çözelti hazırlanır ve çözelti içinde yer alan başlatıcıların hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir. Başlatıcı olarak metal alkoksitler ve metal tuzları kullanılır. Çeşitli ısı işlemler ve bekleme sürelerinden sonra reaksiyon tamamlanır ve jelimsi bir yapı elde edilir. Bu elde edilen yapı döndürerek kaplama yöntemi ile altlık üzerine rahatlıkla kaplanır. Bu yöntem kullanıldığı zaman  $TiO_2$  özelliklerini geliştirmek için yabancı atomlar ile katkılanması rahatlıkla yapılabilir.

Yarı iletken metal oksitlerin kullanıldıkları cihazlarda performanslarının iyileştirilmesi ve çeşitli özelliklerinin değiştirilmesi için yabancı atomlar ile katkılama sıklıkla kullanılır. Yarı iletken metal oksitlerin iletkenliği, absorbanı, mobilitesi, iletkenlik tipi bu yolla kontrol edilebilir. Metal oksit yarı iletkenlerin katkılanması için çözelti temelli kolay ve ucuz yöntemler kullanılabilir. Bu yapılar katkılanarak elektriksel ve optiksel yönden iyileştirilmeye tabi tutulabilirler. Katkılama işlemi için bazı yabancı atomlar metal oksit kapının kristal örgüsü içine sokulurlar. Bu işlem ile malzemenin yüzey yapısı, iletkenlik meretebesi ve tipi, optik özellikleri değiştirilebilir. Katkılanacak yabancı iyonun valans bandı ile katkılanan metal oksitin valans bantları farklı olmalıdır aksi halde özelliklerinde bir değişikliğe yol açmazlar. Metal oksitlerin yapısında bulunan oksijen atomları anyon, metal iyonları örgü içinde katyon vazifesi görür. Eğer metal atomları yerine katkılama yapıyorsa katkılanan malzemenin valans band seviyesi örgü atomlarının valans seviyesinden büyük ise n-tipi katkılama küçük ise p-tipi katkılama olur. Katkılama kristal örgü içindeki oksijen atomlarının yerine yapıyorsa katkılanan malzemenin valans band seviyesi oksijeninkinden küçük ise n-tipi katkılama büyük ise p-tipi katkılama olur.

Bu tez kapsamında Eu katkılı  $TiO_2$  ince filmler çözelti temelli üretilmiş ve yapısal ve elektriksel olarak karakterize edilmiştir. Üretilen  $TiO_2$  ince filmler ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı ve hole bloklayıcı katman olarak kullanılmıştır. Eu katkısının hücre verimine etkisi incelenmiştir.

## 3. DENEYSEL

### 3.1. Malzemeler

#### 3.1.1. Metal Elektrotlar

Polimer güneş hücrelerinde genellikle yaygın olarak Alüminyum (Al) kullanılır. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde ise iş fonksiyonu yüksek metal elektrot kullanılmalıdır. Bu yüzden iş fonksiyonu yüksek gümüş (Ag), altın (Au) gibi metal elektrotlar kullanılır. Bu çalışmada metal elektrot olarak Ag ince film kullanılmıştır ve termal buharlaştırma yöntemi ile aktif katmanın üzerine hole toplayıcı katman olarak kaplanmıştır. Kaplanan metal elektrodun alanı  $0.02 \text{ cm}^2$  dir.

#### 3.1.2. Poly(3hexylthiophene) (P3HT)

Poly(3hexylthiophene) (P3HT) kendi kendini düzenleyebilen (regioregular) yarı iletken bir polimerdir. Yan zincirlerin uçtan uca düzenlenmesi ile konjuge olmuş polimer omurgasının  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi sağlanır ve bu sayede P3HT organik elektronikte sıklıkla kullanılan bir malzeme olmuştur. Alkali yan gruplar sebebi ile P3HT doğal durumunda hidrofobik özellik sergiler. p-tipi iletkenlik özelliği sergileyen P3HT OLED'ler, OFET'ler, organik fotovoltaik hücreleri gibi bir çok uygulamada kendine yer bulmuş ve yıllardır çalışılmaktadır. Özellikle düşük maliyetli olması, esnekliği, hafif olması, çözelti içinde rahat çözülebilmesi gibi özelliklerinden dolayı fotovoltaik hücrelerde yaygın olarak kullanılır.

#### 3.1.3. Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT)

PCDTBT yüksek verim ve uzun ömürlü polimer güneş hücreleri üretebilmek için tasarlanmış yeni nesil bir donör malzemedir. PCDTBT'nin en önemli özelliği HOMO ve LUMO seviyelerinin düşük olmasıdır. Bu sayede açık devre akımı daha yüksek olur ve daha geniş bir spektrumda absorpsiyon sağlayarak diğer organik donör malzemelerden daha avantajlı olur. PCDTBT nin düşük HOMO seviyesi PCDTBT'nin daha düşük HOMO seviyesine sahip olması ortam koşullarında daha



kararlı hale gelmesini sağlar ve bu nedenle mürekkep püskürtmeli baskı, sprey kaplama ve bıçak kaplaması gibi geniş alan biriktirme yöntemleriyle kullanmak için ideal bir malzeme haline gelir. Bununla birlikte, bu biriktirme teknikleri için, üniform, agregasız serbest kaplamalar önemlidir ve bu nedenle, molekül ağırlığının daha düşük olması tercih edilir.

### **3.1.4. [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)**

PCBM bir fulleren türevidir. Elektron akseptör bir malzemedir ve organik güneş hücrelerinde elektron alıcı malzeme olarak kullanılır. C<sub>60</sub>'ın bu türevi klorobenzen gibi organik çözücülerde çözülebilir ve bu sayede çözelti içinde donör/akseptör karışımı hazırlanabilir.

### **3.1.5. 1,2 Di-klorobenzen**

1,2 diklorobenzen C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> formülüne sahip organik bir bileşiktir. Renksiz bir sıvıdır ve su içinde çözünmez fakat birçok organik çözücü ile karışabilir. İki komşu klor merkezinden oluşan bir benzen türevidir. Zira kimyasalların sentezinde ara madde olarak kullanılır. Organik elektronikte organik bileşiklerin çözülmesi ve ince filmlerinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılır.

### **3.1.6. Metal Oksit Katman**

Ters-yüz polimer güneş hücresinde ITO'nun iş fonksiyonunu modifiye ederek elektron toplayıcı katman haline gelmesini sağlayan metak oksit katman çok önemlidir. TiO<sub>2</sub>, ZnO gibi yüksek mobilite, görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliği, ucuz ve bol bulunabilme gibi özelliklerinden dolayı kullanılırlar. Bu tez çalışmasında TiO<sub>2</sub> ince film formunda hazırlanarak metal oksit katman olarak kullanılmıştır.

### **3.1.7. İndiyum Kalay Oksit (ITO)**

ITO indiyum, kalay ve oksijenin çeşitli oranlarda üçlü bir bileşimidir. Oksijen içeriğine bağlı olarak seramik veya alaşım olarak tanımlanır. ITO genellikle oksijene

doğun bir formda oluşur ve ağırlıkça % 74 In, % 18 O<sub>2</sub>, % 8 Sn oranlarında oluşur. İnce film formunda şeffaf ve renksizdir fakat hacimsel olarak yeşilimsi bir renge sahiptir. ITO elektriksel iletkenliği ve optik olarak şeffaf oluşu nedeniyle şeffaf iletken oksit olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bütün şeffaf iletken filmlerde olduğu gibi ITO içinde geçirgenlik ve iletkenlik arasında bir uyum yakalanmalıdır. Çünkü kalınlık artarsa iletkenlik artar fakat şeffaflık azalır bu yüzden kalınlığın optimize edilmesi gerekir. İnce film ITO hazırlamak için genellikle fiziksel buharlaştırma tekniği kullanılır. Bunun yanında elektron ışın buharlaştırma, sputter gibi yöntemler ile de hazırlanır.

### **3.2. ITO Elektrotun Hazırlanması**

Organic fotovoltaiik hücrelerde elektrot olarak yaygın bir şekilde kullanılan ITO kaplı cam altlıklar bu çalışmada anot olarak kullanılmıştır. Güneş hücresinin kalitesi ve verimliliği açısından ITO kaplı camların temizliği çok önemlidir. Öncelikle ITO hidro klorik asit yardımıyla bir kısmı cam üzerinden kaldırılır ve bu kaldırılan kısımdan kontak alınır böylece cihazın kısa devre olması önlenir. Aseton, metanol, etanol, isopropil alkol karışımı hazırlanır ve ITO elektrotlar bu karışımda 10 dk boyunca 50 °C sıcaklıkta ultrasonik titreştirici yardımıyla titreşime bırakılır. Daha sonra elektrotlar ultra saf su içinde 10 dk titreştirilir ve son olarak azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale gelir.

### **3.3. TiO<sub>2</sub> İnce Film Üretilmesi**

Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> ince filmler sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Öncelikle TiO<sub>2</sub> çözeltisi aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

- 8 ml ethanol, 6 ml isopropil alkol ve 10 ml asetik asit oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat boyunca karıştırılır.
- Bu karışımın içine oda sıcaklığında ve atmosfer koşullarında 1 ml Titanyum n-butoksit (TNBT) damla damla eklenir.
- Bu karışım oda sıcaklığında ve atmosfer koşullarında 5 gün boyunca karıştırılır.

5 gün sonunda süt kıvamında beyaz jelimsi çözelti oluşur ve bu oluşan çözelti döndürerek kaplama yöntemiyle önceden hazırlanmış ve temizlenmiş ITO kaplı cam

altlıklar üzerine döndürerek kaplama yöntemi ile 2000 rpm hızda 30 sn süreyle kaplanır. TiO<sub>2</sub> ince film kaplı altlıklar 500 °C'de 60 dk boyunca atmosfer koşullarında tavllanır.

### **3.3.1. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Eu Katkılanması**

Evropiyum (Eu) katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler üretmek için bir önceki bölümde anlatıldığı gibi sol-jel çözeltisi hazırlanır ve içine Eu-acetat, Eu kaynağı olarak eklenir. Çeşitli oranlarda Eu-acetat eklenerek katkı miktarı değiştirilmiş ve kontrol edilmiştir. Bu çalışmada çözelti içine eklenen Ti oranına göre Eu miktarı ağırlıkça % 1, % 2, % 5, % 7 ve % 10 oranında değiştirilmiştir.

### **3.4. Foto-Aktif Katmanın Hazırlanması**

Yarı iletken polimer olarak bu çalışmada P3HT (Sigma-aldrich) kullanılmıştır. Yüksek zincir düzenine sahip “regioregular” (RR) yapıda P3HT kullanılmıştır. Yüksek RR değerine sahip polimerlerin ince filmleri daha kristalimsi özelliğe sahip olur. Yüksek RR değerine sahip polimerler fotovoltaik cihazlar için daha uygun olduğundan dolayı yüksek kristallik yük transferi için daha uygun bir ortam sağlar. Foto-aktif katmanın kaplanabilmesi için ağırlıkça 1:1 oranında P3HT:PCBM karışımı hazırlanır. bu çalışmada 20mg:20mg (P3HT:PCBM) 1ml 1,2 di-klorobenzen içinde 50 °C sıcaklıkta bir gece boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım 1000 rpm hızda önceden hazırlanmış TiO<sub>2</sub> ince filmler üzerine döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Bir miktar cloform yardımıyla ITO filmlerin asit yardımıyla kaldırılan kısımlarındaki aktif katman temizlenmiştir. Daha sonra hazırlanan aktif katman lar 150 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca tavlansmıştır.

### **3.5. Metal Elektrotun Kaplanması**

Ters-yüz polimer güneş hücreleri için üst elektrot olarak genellikle Au veya Ag gibi yüksek iş fonksiyonlu bir metal kullanılır. Bu metal elektrodun iş fonksiyonu aktif katmanın HOMO seviyesinden yüksek olmalıdır. Ag metalinin iş fonksiyonu 4.3 eV civarındadır ve bu çalışmada kullanılan aktif katman ile uyumludur. Termal buharlaştırma yöntemi ile Ag elektrotu aktif katman üzerine 60 nm kalınlıkta

kaplanmıştır. Maske yardımıyla aynı altlık üzerine 3 farklı bölgeye Ag kaplanmıştır. Aktif alan  $0.02 \text{ cm}^2$  olarak belirlenmiştir.

### **3.6. Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu**

Üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj (I-V) ölçümleri belli bir aktif alan ve standart ışık şiddeti altında alınmıştır. Güneş hücresine voltaj uygulanması sonucu oluşan akımın ölçülmesi ile alınmıştır. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinin en önemli özelliği akım yönünün ters olmasından dolayı ITO'nun katot olarak kullanılmasıdır. Güneş hücresi ITO tarafından aydınlatılır. I-V ölçümleri için 'Keithley 4200 yarı iletken karakterizasyon sistemi' kullanılmıştır. Işık kaynağı olarak  $100 \text{ mW/cm}^2$  gücünde zenon lamba kullanılmıştır. Güneş hücresindeki aktif alan üst kontak olarak kaplanan Ag elektrotu ile ITO elektrotunun üst üste örtüşen alan olarak belirlenir. Güneş hücreleri atmosfer koşullarında ve hiçbir koruyucu tabaka ile kaplanmadan karakterize edilmiştir. Akım-voltaj eğrilerinden hücrelerin kısa devre akımları ( $I_{sc}$ ), açık devre voltajları ( $V_{oc}$ ), dolun faktörleri (FF) ve güç dönüşüm verimleri ( $\% \eta$ ) elde edilmiştir. Farklı cihazların birbirleri ile karşılaştırılabilmeleri için birim alandaki ( $\text{cm}^2$ ) güç dönüşüm verimliliği hesaplanmıştır.

### **3.7. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Karakterizasyonu**

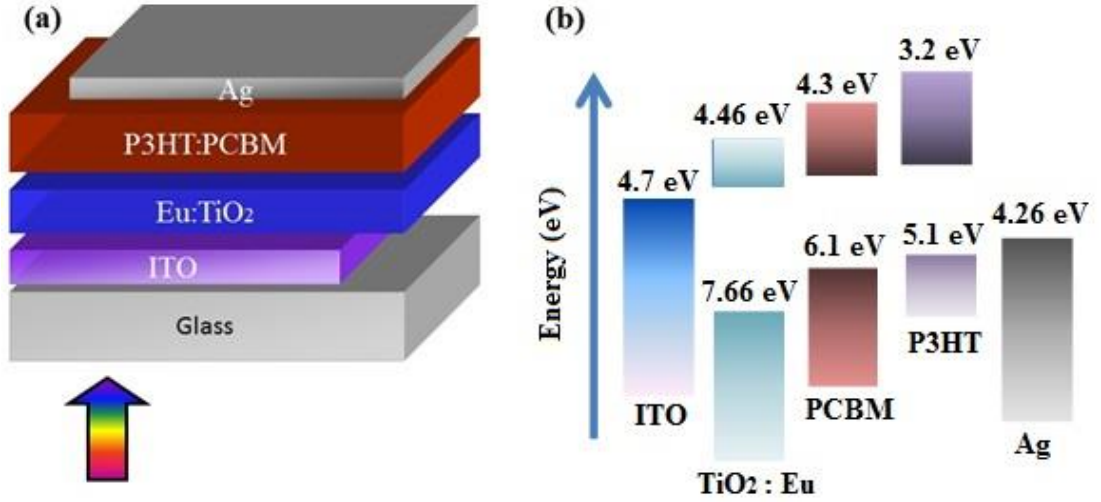
#### **3.7.1. Yapısal Karakterizasyon**

Üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yapısal analizleri için X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi yöntemler kullanılmıştır. XRD ile üretilen TiO<sub>2</sub> ince filmlerin kristal özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlamıştır. TiO<sub>2</sub> nin kristal fazı ve özellikleri incelenmiştir. Yüzey morfolojisi ve yapısı hakkında bilgiler ise SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin elementel analizi ve kimyasal yapısı hakkında bilgileri ise XPS ile edilmiştir. Eu katkı oranları katkılamanın ispatı ve durumu bu yöntem ile gerçekleştirilmiştir.

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

Bu çalışmada Eu elementi TiO<sub>2</sub> metal oksit kristali içine katkılanarak TiO<sub>2</sub> ince filmlerin elektron taşıyıcı katman olarak kullanıldığı ters-yüz polimer güneş hücrelerinin performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. P3HT:PCBM karışımı aktif katman olarak kullanılmıştır. Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler sol-jel yöntemi ile hazırlanmış ve Eu katkı konsantasyonu % 0, 1, 5, 7 ve 10 olarak değiştirilmiştir. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yapısal ve optiksel karakterizasyonu XRD, SEM, XPS UV-vis spektrofotometre gibi yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Eu katkı konsantrasyonunun ters yüz polimer güneş hücrelerinin fotovoltaik performansına etkisi incelenmiştir. Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin elektron seçici katman olarak kullanıldığı güneş hücreleri ITO/Eu:TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/Ag şeklinde tasarlanmıştır.



Şekil 4.1. (a). Üretilen cihazların şematik gösterimi (b). Cihaz üretiminde kullanılan malzemelerin enerji seviyelerinin gösterimi

Günümüzde iletken polimerler ve fullerene türevleri karışımı ile üretilen bulk-hetero eklem yapıda organik fotovoltaik cihazlar (OPV) ucuzlukları, mekanik olarak esneklikleri, hafiflikleri ve geniş alanlı cihaz üretimine elverişli olmaları sebebi ile oldukça ilgi görmektedir ve yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [71-73]. Yeni donör-akseptör malzemelerin geliştirilmesi ve yeni cihaz tasarımlarının ortaya konması ile

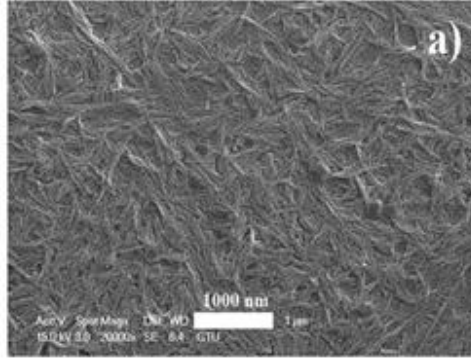
birlikte araştırmaların organik fotovoltaiiklerin verim ve ömür problemlerine odaklanmış olsa bile bu konularda yeterli ilerleme sağlanamıştır. [74, 75]. Genellikle geleneksel yapıdaki organik güneş hücreleri aktif katmanın düşük iş fonksiyonlu metal katot katman ve hole taşıyıcı katman (PEDOT:PSS) arasına yerleştirilmesi ile üretilir. Bu tarz cihazlardaki en önemli problem düşük iş fonksiyonlu metalin hızlı oksitlenerek özelliğini kaybetmesi ve PEDOT:PSS'nin asidik özelliğinden dolayı ITO'nun yüzeyini korozyana uğratmasıdır [76-79]. Bu tarz problemlerin üstesinden gelmek için ters-yüz polimer güneş hücreleri mükemmel cihaz kararlılığı ve ucuz üretim maliyetleri ile son zamanlarda geliştirilmiştir [80-82]. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde yüklerin yönü geleneksel yapıdakine göre terstir. Bu sayede Au, Ag gibi yüksek iş fonksiyonlu metal elektrotlar anot olarak kullanılır. Bunun yanında PEDOT:PSS nin asidik özelliğinden dolayı ITO'yu korozyana uğratması engellenir. Bütün bunlar ticari boyutlara ulaşmış organik fotovoltaiik cihaz üretim nn açmaktadır [83, 84]. SnO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnO ve TiO<sub>2</sub> gibi metal oksit malzemeler ITO yüzeyine kaplanarak elektron taşıyıcı katman olarak ters-yüz polimer güneş hücrelerinde kullanılırlar [85-87]. Bu malzemelerin arasından TiO<sub>2</sub>, ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron taşıyıcı ve hol bloklayıcı katman olarak sıklıkla kullanılan ve iyi bilinen bir malzemedir. TiO<sub>2</sub> evreye zararı olmayan, yüksek yük mobilitesine sahip, görünür bölgede ışığı iyi geçiren ve ucuza üretilen bir malzemedir [88-90]. Bunların yanında TiO<sub>2</sub> nin iletkenlik bant seviyesi (-4.4 eV) ve aktif katman içinde akseptor olarak kullanılan PCBM in LUMO enerji seviyesi (-4.3 eV) yük transferi için çok uyumludur. Ayrıca TiO<sub>2</sub>'nin valans bant enerji seviyesi (-7.5 eV) hollerin bloklanması için çok uygundur [91, 92]. Metal oksit malzemelerin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri çeşitli elementler ile katkılanarak iyileştirilebilir. TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yapısal özellikleri, foto-reaktivitesi, yük taşıyıcı rekombinasyon oranı, arayüz elektron transfer oranı ve manyetik özelliklerinin katkıla işlemi ile değiştirilebildiği çok iyi bilinmektedir. Bu yüzden çeşitli metal iyon katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler yoğun bir Şekilde araştırılmakta ve ters-yüz polimer güneş hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Cd, Sn, Zn, Mn and Fe gibi elementler ters-yüz polimer güneş hücrelerinin verimlerini arttırmak ve ömür problemlerini zmek için TiO<sub>2</sub> ince filmler için katkı maddesi olarak kullanılmışlardır. [93-95].

Bu çalışma kapsamında Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler üretilmiş ve ters-yüz polimer güneş hücrelerinde elektron seçici katman olarak kullanılmışlardır. Eu katkı konsantrasyonunun (0, 1, 5, 7, 10 %) TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yapısal özelliklerine ve bu ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin verimlerine etkisi incelenmiştir. Üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin kısa devre akımı % 5 katkı oranına kadar artmış ve bu sayede Eu katkılı TiO<sub>2</sub> kullanılarak cihaz verimi de artmıştır. Bunun sebebi TiO<sub>2</sub> ince filmde yük enjekte edilmesi ve taşınması Eu katkılanması ile iyileştirilmiş olabilir.

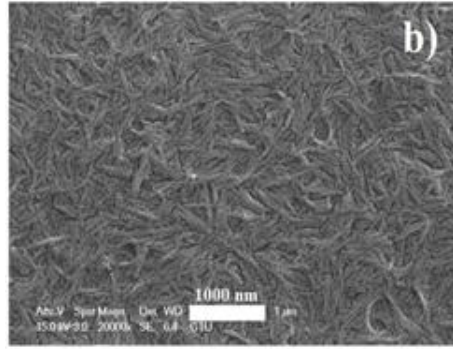
## **4.2. Yapısal Karakterizasyon**

### **4.2.1. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin SEM Analizi**

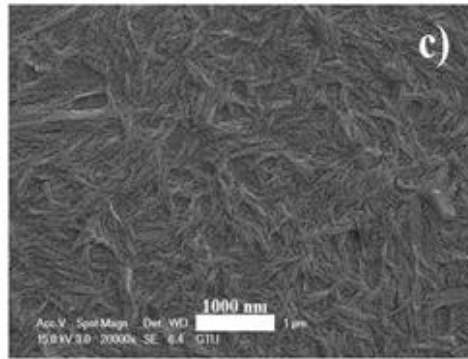
Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzey özellikleri SEM yardımıyla incelenmiştir. Şekil 4.2'de farklı Eu katkı oranlarında üretilmiş TiO<sub>2</sub> ince filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.2'den açıkça görülmektedir ki TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yüzeyinde fiber benzeri yapılar oluşmuştur ve katkı oranıyla bu yapı neredeyse hiç değişmemektedir. Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde aktif katman ile elektron taşıyıcı katman arasındaki ara-yüz etkileşimleri çok önemlidir ve direkt olarak hücre verimine etki sağlar. Yüzeyin girintili çıkıntılı olması ya da pürüzsüz olması hem arayüz tuzaklarını etkiler hemde arayüz büyüklüğünü belirler. Arayüz alanı ne kadar çoksa o kadar elektron transferi gerçekleşir ve kısa devre akımının artması sağlanır. Fakat ara-yüz tuzak miktarının fazla olması akımı olumsuz etkileyerek verim düşüşüne sebep olabilir. Burada açıkça görülmektedir ki Eu katkısı hangi oranda olursa olsun yüzey morfolojisini ve ara-yüz etkileşimini fiziksel büyüklük anlamında etkilememektedir. Bu yüzden üretilen cihazların verimleri morfolojiye bağımlı olmayacaktır. İleriki bölümlerde Eu katkısının TiO<sub>2</sub> üzerine yapısal ya da kimyasal içerik anlamında etkileri de incelenecektir ve katkı oranının cihaz verimine etkisi araştırılacaktır.



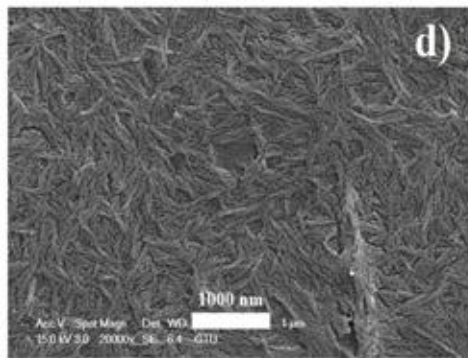
Şekil 4.2 (a). Katkısız üretilen  $\text{TiO}_2$  ince filmin SEM görüntüsü.



Şekil 4.2 (b). % 1 Eu katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmin SEM görüntüsü.

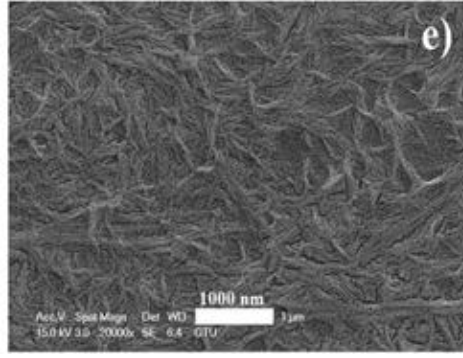


Şekil 4.2 (c). % 5 Eu katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmin SEM görüntüsü.



Şekil 4.2 (d). % 7 Eu katkılı  $\text{TiO}_2$  ince filmin SEM görüntüsü.

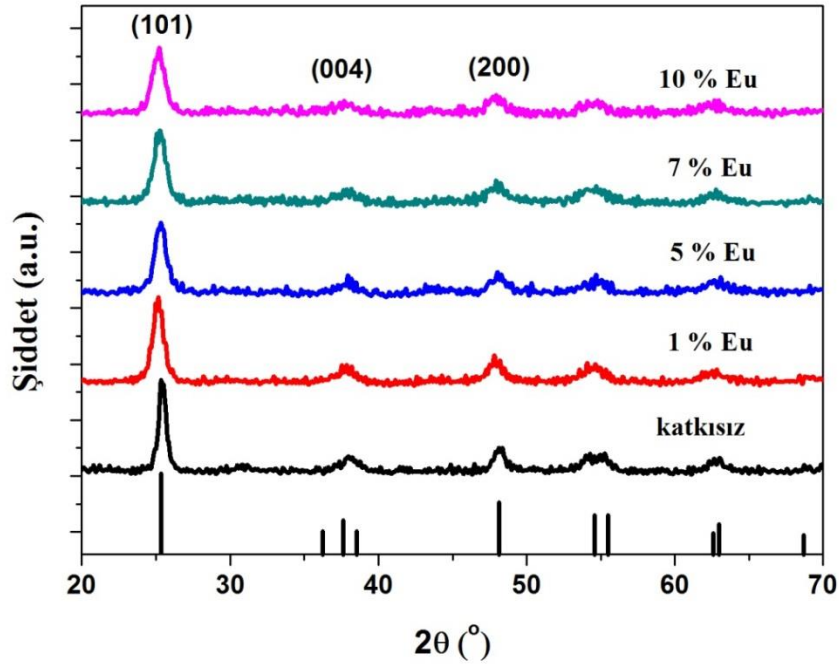




Şekil 4.2 (e). % 10 Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü.

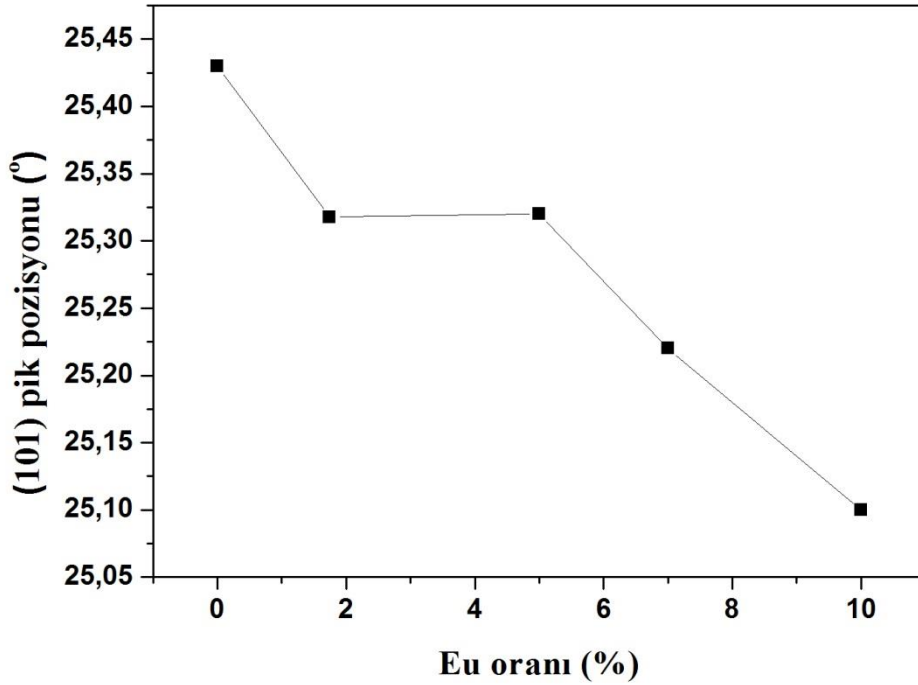
#### 4.2.2. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin XRD Analizi

Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin kristal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiştir. Şekil 4.3'te ince filmlerin XRD spektrumları verilmiştir. Şekilde 4.3'te açıkça görülmektedir ki katkılı ve katkısız bütün ince filmlerin kırınım pikleri anatase kristal fazına sahip TiO<sub>2</sub> oluşmuştur ve başka herhangi bir kristal yapı piki Eu katkılanması ile oluşmamıştır. Fakat pik şiddetinin katkı oranı arttıkça azaldığı şekilden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.3. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin X- ışını kırınım spektrumu

Şekil 4.4' te (101) pik pozisyonun TiO<sub>2</sub> kristal yapıdaki Eu konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. (101) kristal düzlemindeki kırınım pikinin Eu konsantrasyonunun artmasıyla daha küçük kırınım açılarına doğru kaydığı şekilden açıkça görülmektedir. Bunun sebebi kristal yapı içinde yer alan Eu ve Ti iyonlarının atomik çapları (Eu<sup>3+</sup> = 0.95 Å and Ti<sup>4+</sup> = 0.68 Å) arasındaki yük dengesizliği ve uyumsuzluğu sebebi ile anatas TiO<sub>2</sub> kristal yapının Eu katkı iyonları ile bozulması olabilir.

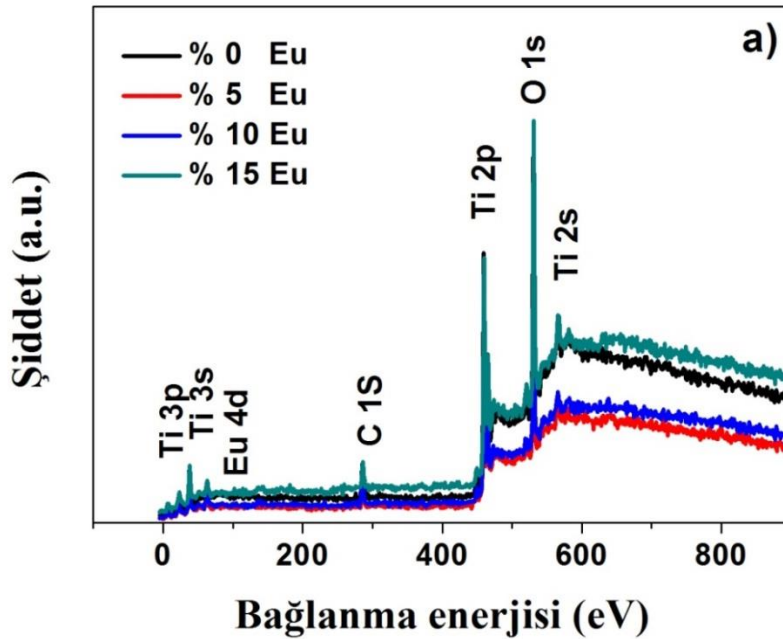


Şekil 4.4. (101) pik pozisyonunun Eu katkısına göre değişimi.

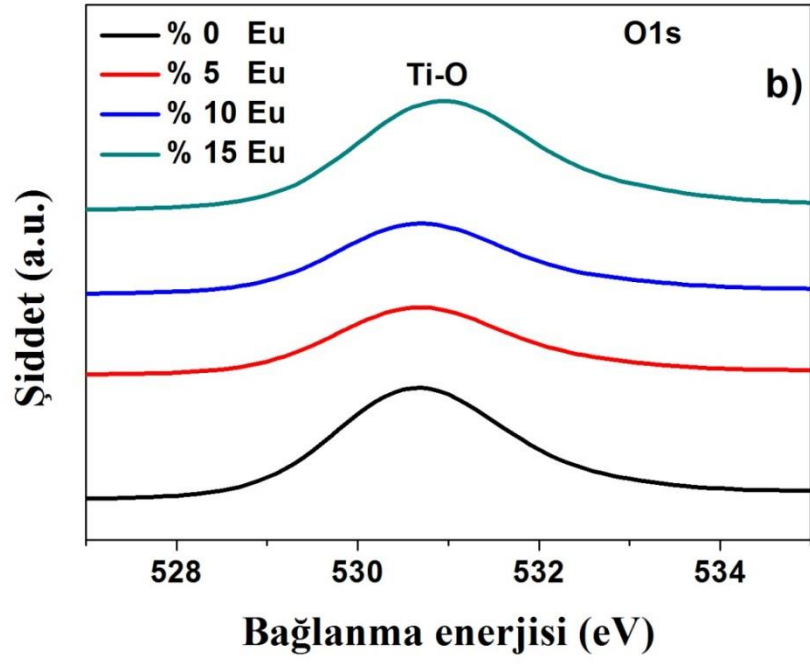
### 4.2.3. TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin XPS Analizi

Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin kimyasal içerikleri XPS yardımı ile incelenmiştir. Şekil 4.5 (a) Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin survey spektrumunu göstermektedir. Ti3p, Ti3s, Ti2p, O1s, C1s ve Eu4d pikleri şekil 4.5 (a)' dan açıkça görülmektedir. XPS survey spektrumu Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin Ti, O, C ve Eu elementlerine sahip olduklarını göstermektedir. Eu

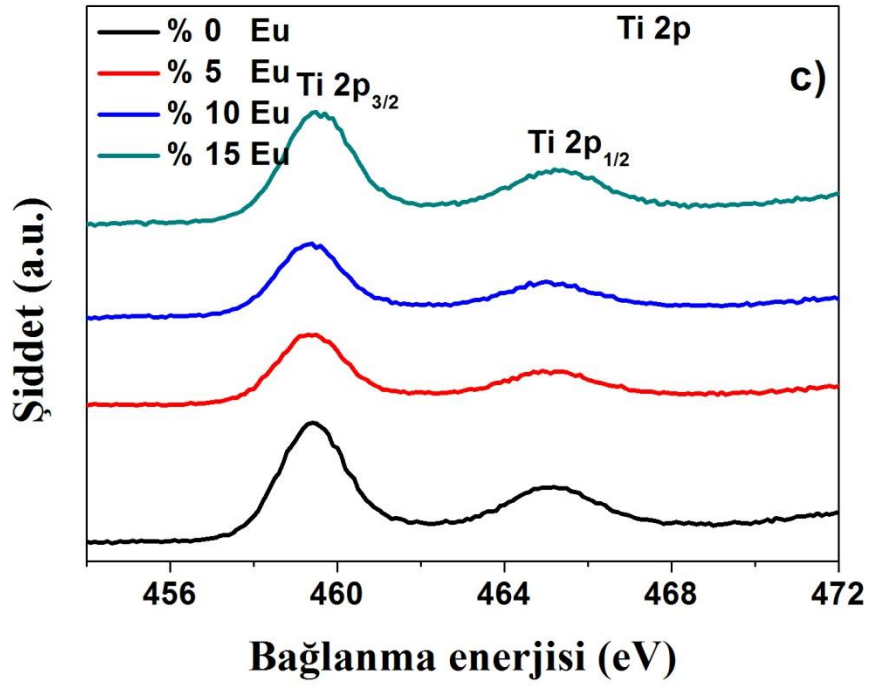
katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmlerin O1s, Ti2p ve Eu4d pikleri için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu şekil 4.5 (b), (c) ve (d) de sırasıyla verilmiştir. Şekil 4.5 (b) göstermektedir ki O1s spektrumu 530.65 eV değerinde katkısız TiO<sub>2</sub> ince film için sadece 1 pik içermektedir ve herhangi bir hidroksil piki gözlemlenmemiştir. O1s için pik pozisyonu Eu katkısı arttıkça daha büyük enerji değerlerine kaydığı ve % 15 Eu katkı oranında 530.97 eV enerji değerine ulaştığı şekil 4.5 (b)'de görülmektedir. Ti2p spektrumu için Ti2p<sub>1/2</sub> ve Ti2p<sub>3/2</sub> olmak üzere iki pik pozisyonu bulunmaktadır. Şekil 4.5 (c) Ti2p pik pozisyonları görülmektedir. Ti2p<sub>1/2</sub> için pik pozisyonu 465.38 eV ve Ti2p<sub>3/2</sub> için pik pozisyonu 459.40 eV olarak şekil 4.5 (c) grafiğinden elde edilmiştir. Bu Ti<sup>4+</sup> iyonlarının kristal yapı içinde tetragonal yapıda olduğunun bir kanıtıdır. Şekil 4.5 (d) Eu 4d pikinin enerji seviyelerini göstermektedir (136.7 eV and 142.3 eV). Bu pikler Eu<sup>3+</sup> iyon konfigürasyonundan kaynaklanmaktadır ve Eu iyonlarının TiO<sub>2</sub> ince film yapısı içinde bulunduğunun kanıtıdır [96]. Şekil 4.5 (d)' de ki spektrum bunu kanıtlamaktadır.



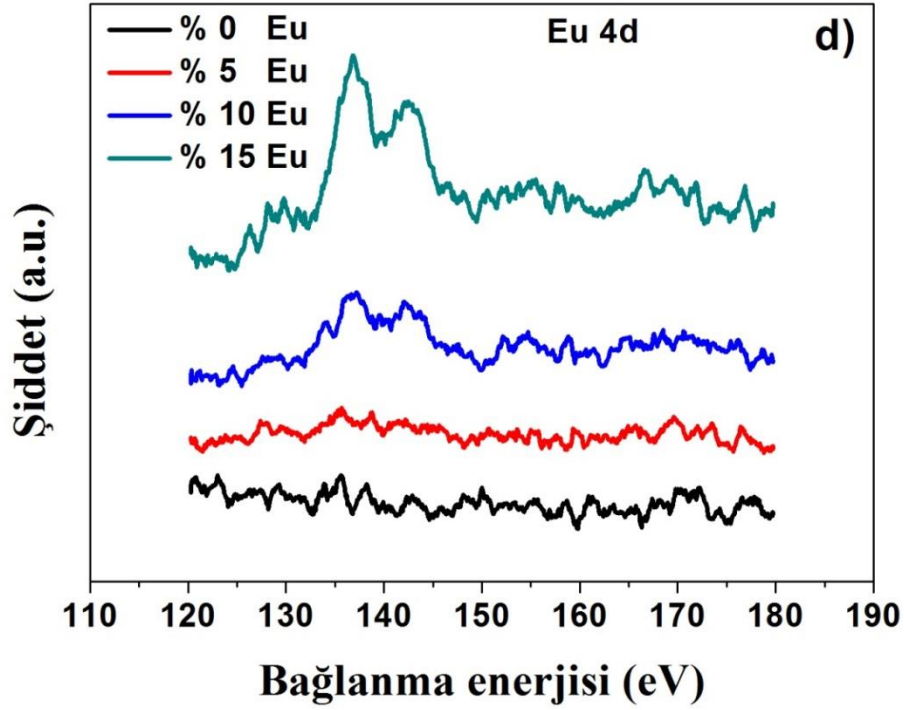
Şekil 4.5 (a). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler için Ti3p, Ti3s, Ti2p, O1s, C1s ve Eu4d pikleri çekirdek seviyeli XPS genel spektrumları.



Şekil 4.5 (b). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler için çekirdek seviyeli O1s için XPS spektrumu.



Şekil 4.5 (c). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler için Ti2p için XPS spektrumu.



Şekil 4.5 (d). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler için Eu4d için XPS spektrumu.

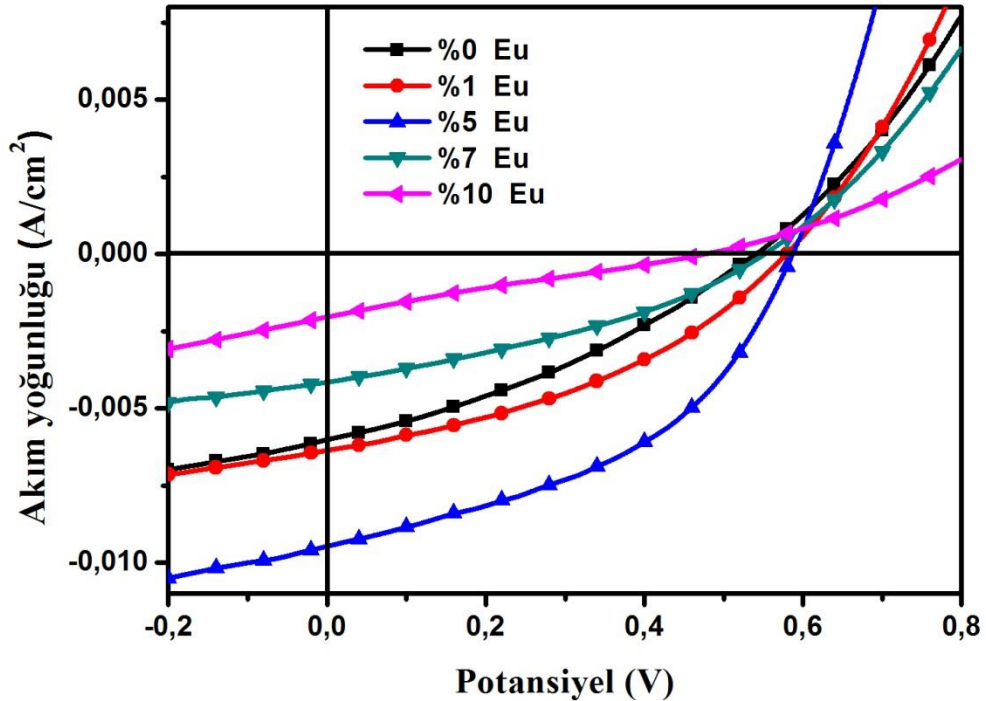
### 4.3. Eu Katkılı TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Ters-Yüz Polimer Güneş Hücrelerinde Kullanılması

#### 4.3.1. P3HT:PCBM Aktif Katman Sistemi

Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde kullanılan en önemli katman elektron taşıyıcı katman olarak ITO'nun üzerine kaplanan katmandır. Genellikle bu katman için çeşitli metal oksitler kullanılır fakat TiO<sub>2</sub> bunlar içinde en dikkat çeken katmanlardan biridir. TiO<sub>2</sub> bu yapıda elektron seçici ve hole bloklayıcı katman olarak kullanılır. TiO<sub>2</sub> ince filminin bu özelliklerini iyileştirmek için farklı metal iyonları ile katkılanması hem ters-yüz polimer güneş pili uygulamalarında hemde foto-katalizör gibi diğer uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Cd, Sn, Zn, Fe gibi metaller TiO<sub>2</sub> kristal yapısı içine katılarak elektron taşıma özelliği iyileştirilmiş ve güç dönüşüm verimliliğinde artış sağlanmıştır [94, 95, 97]. Eu metali katkı maddesi olarak ters-yüz polimer güneş pili uygulamasında kullanılan TiO<sub>2</sub> ince

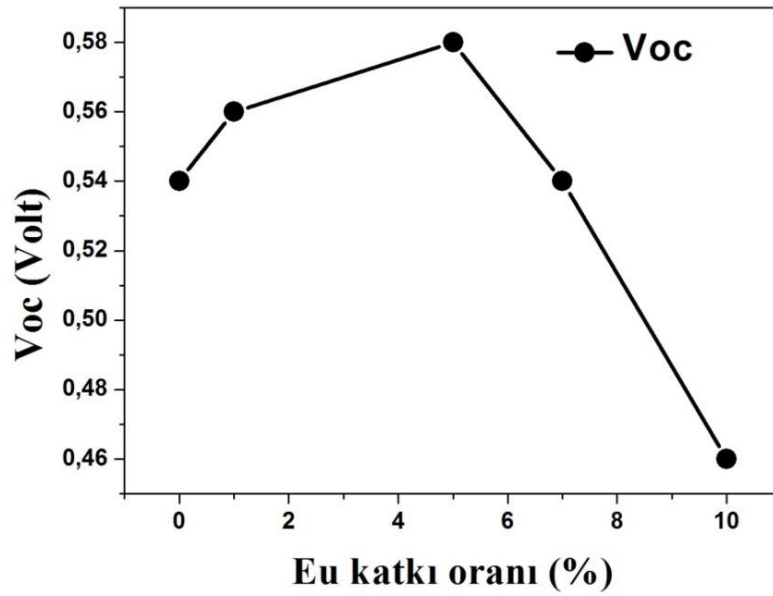
filmler için daha önce hiç denenmemiştir. Bu çalışmada ilk defa kullanılmış ve cihaz verimine etkileri incelenmiştir.

Şekil 4.6'da farklı Eu katkı oranlarına sahip (% 0-%10) TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilmiş ters-yüz polimer güneş hücreleri için alınan akım-voltaj (I-V) eğrileri verilmektedir. Şönt ve seri dirençler I-V grafiğindeki Voc ve Isc değerlerinde alınan ters eğim ile hesaplanmıştır. Açık devre voltajı (Voc), kısa devre akımı (Isc), dolun faktörü (FF), güç dönüşüm verimliliği ( $\eta$ ), şönt direnci (Rsh) ve seri direnci (Rs) tablo 4.1'de özetlenmiştir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilmiş ters-yüz güneş hücreleri için güç dönüşüm verimliliği % 1.16 olarak hesaplanmıştır, kısa devre akımı ise 6.01 mA/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Bunun yanında dolun faktörü 0.36 ve açık devre voltajı 0.54 V olarak ölçülmüştür. Eu katkı oranı % 5 katkı oranına kadar arttırıldığında güneş hücresinin Voc, FF ve Isc değerlerince ciddi iyileşme olmaktadır fakat % 5 katkı oranının üstüne çıkıldığında bu değerler ile güç dönüşüm verimliliği de azalmaktadır.

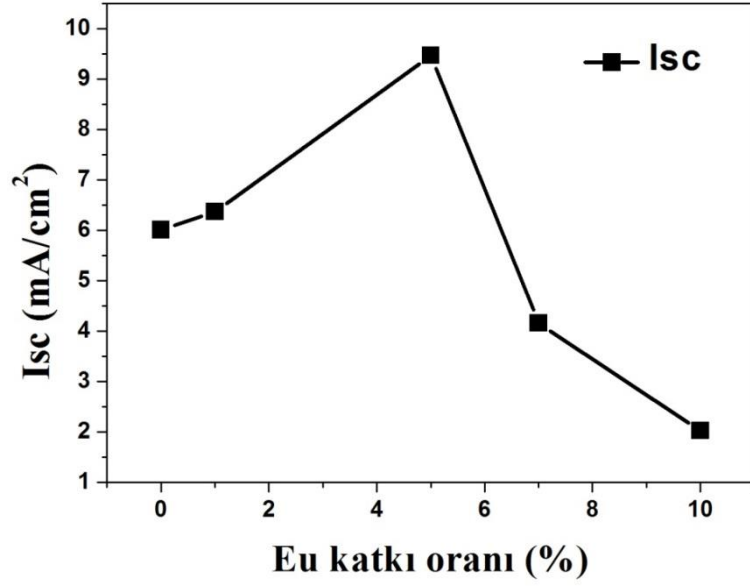


Şekil 4.6. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmleri ve P3HT:PCBM aktif katmanı ile üretilen ters tip polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj karakteristikleri.

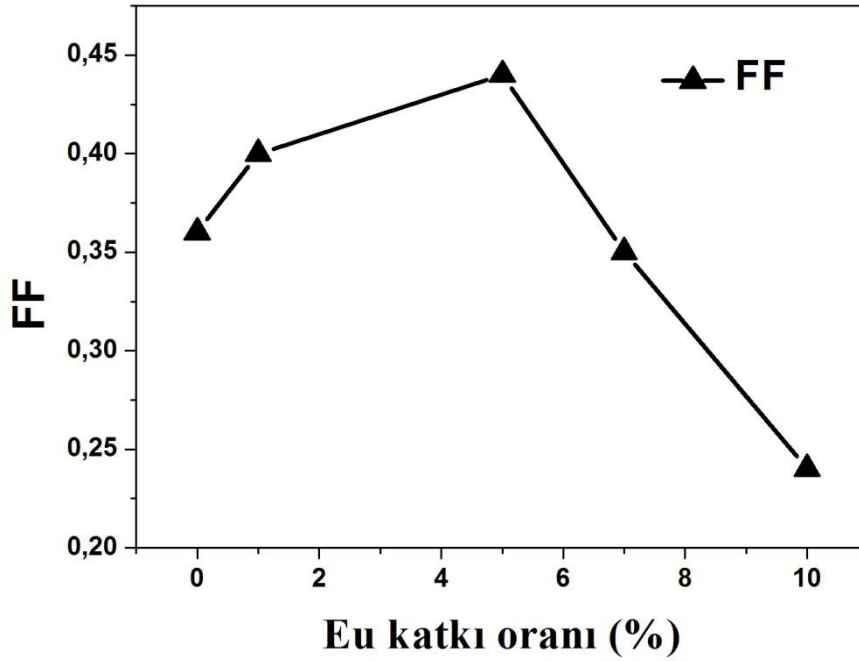
FF, Voc, Isc ve  $\eta$  % değerlerinden oluşan fotovoltaik parametreleri sistematik olarak çalışılmış ve şekil 4.7’de verilmiştir. Isc, Voc ve FF değerlerinin % 5 katkı oranına kadar artışı şekilden açıkça görülmektedir. Güneş hücresi güç dönüşüm verimliliği % 1.16’dan % 5 katkı oranıyla % 2.47’ye çıkmıştır. Daha sonra % 7 katkı oranıyla % 0.78 ve % 10 katkı oranıyla % 0.22’ye kadar düşmüştür. Katkı oranı % 5’e kadar artırıldığı zaman hem akım değerinde ciddi bir artış hemde FF ve Voc değerlerinde ciddi iyileşmeler olmuştur fakat % 5 katkı oranı aşıldıktan sonra özellikle akım değerinde ciddi düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.7 (a). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin açık devre voltajı performansı.

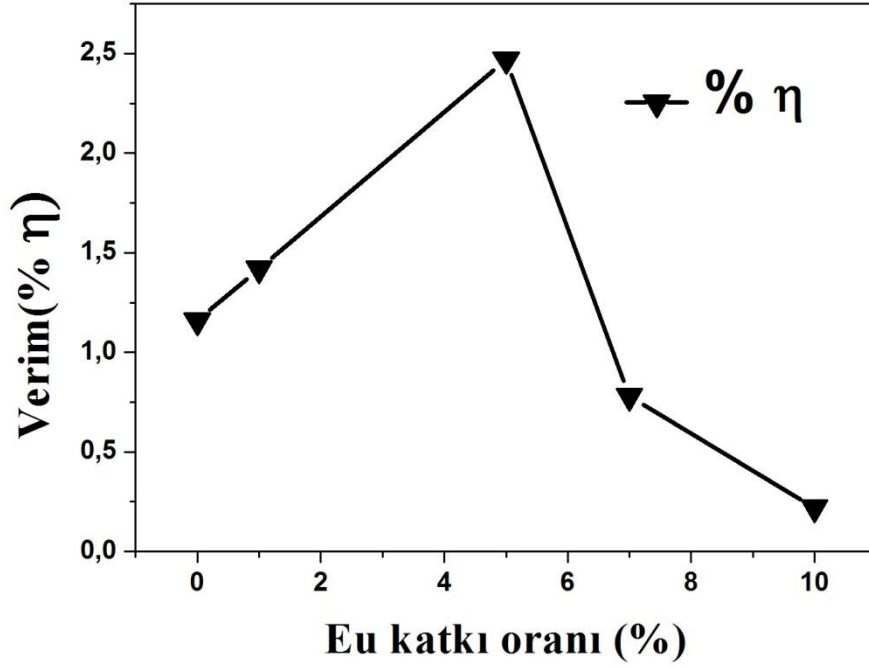


Şekil 4.7 (b). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin kısa devre akımı performansı.



Şekil 4.7 (c). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin dolum faktörü performansı.





Şekil 4.7 (d). Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği performansı.

Tablo 4.1. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilmiş P3HT:PCBM aktif katmanlı güneş hücrelerinin performans parametreleri.

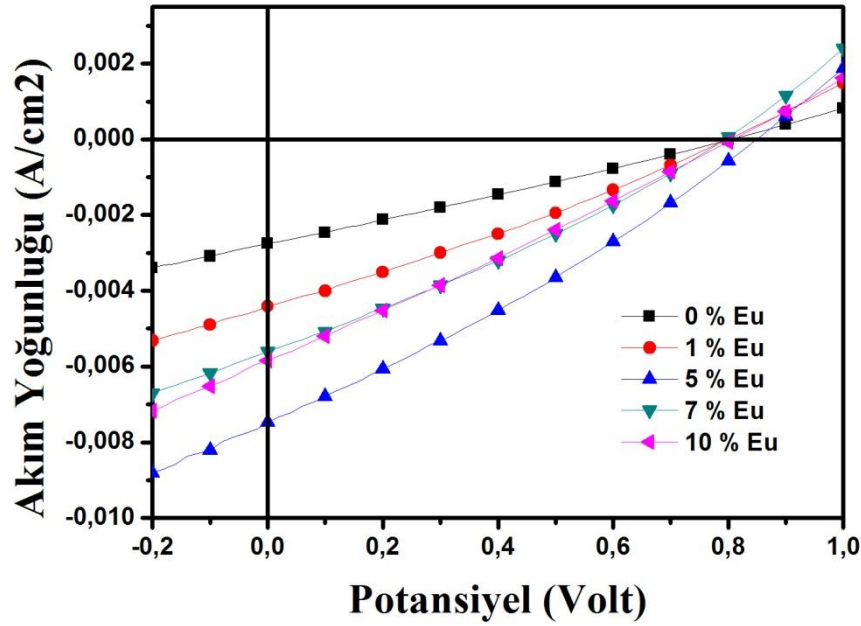
Eu konsantrasyonu	FF	V <sub>oc</sub> (volt)	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	η (%)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>sh</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )
0%	0,36	0,54	6,01	1,16	62	238
1%	0,40	0,56	6,37	1,42	47	268
5%	0,44	0,58	9,47	2,47	25	241
7%	0,35	0,54	4,16	0,78	71	277
10%	0,24	0,46	2,01	0,22	250	212

Ters-yüz polimer güneş hücrelerinde kullanılan metal oksit katmanı verimli bir elektron transferi ve cihaz kararlılığı için çok önemlidir. Bu çalışmada TiO<sub>2</sub>'nin performansını ve dolayısı ile cihazın performansını arttırmak için Eu metali katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. % 5 katkı oranında cihaz verimliliği katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihaza göre 2 kat artmıştır. Bunun sebebi Eu katkısı ile TiO<sub>2</sub>'nin elektron taşıma kapasitesinin artması olabilir. Eu katkılı TiO<sub>2</sub>'nin elektron taşıyıcı katman

olarak kullanıldığı ters-yüz güneş hücrelerinde FF ve Isc değerlerinin artmasının sebebi; Rs değerinin katkısız numuneye göre daha küçük ve Rsh değerinin daha büyük olmasıdır. Üretilen ters-yüz polimer güneş hücrelerinin direnç değerleri hesaplandığında Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihazların direncinin katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihazdan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu düşük direnç aktif katmandan elektron toplayıcı katmana elektronların daha verimli bir şekilde aktarılmasını sağlar. Bu sebeple üretilen cihazların Isc değeri Eu katkısı ile 6.01 mA/cm<sup>2</sup> değerinde 9.47 mA/cm<sup>2</sup> değerine çıkmaktadır. Yüksek katkı oranlarındaki cihaz performansında meydana gelen azalmanın sebebi ise doymuş elektron bariyerinin yüksekliği ve daha fazla elektron tuzak merkezinin oluşmasına bağlanabilir. Bu sayede aktif katmandan elektron toplayıcı katmana elektron transferi azalır ve verim de düşüş görülür [98].

#### **4.3.2. PCDTBT : PCBM Aktif Katman Sistemi**

Polimer güneş pillerin kullanılan yeni nesil umut vaat eden foto-absorber malzemelerden biride PCDTBT'dir. Bu çalışmada aktif katman olarak PCDTBT :PCBM sistemi kullanılmıştır. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler üzerine P3HT:PCBM aktif katman sisteminde olduğu gibi % 0, 1, 5, 7 ve 10 Eu katkı oranlarında kaplanarak ITO/TiO<sub>2</sub>:Eu/PCDTBT:PCBM/Ag cihaz yapısında 5 farklı cihaz üretilerek karakterize edilmiştir. Şekil 4.8'de farklı katkı oranlarında hazırlanmış güneş hücrelerinin akım-voltaj eğrileri verilmiştir. Eu katkı oranı % 5'e kadar arttırıldığında akımın katkı ile arttığı ve daha sonraki katkı oranları için düştüğü şekilden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.8. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmleri ve PCDTBT:PCBM aktif katmanı ile üretilen ters tip polimer güneş hücrelerinin akım-voltaj karakteristikleri.

PCDTBT:PCBM aktif katmanında da P3HT:PCBM aktif katmanında olduğu gibi Eu katkısı % 5 katkı oranında kadar kısa devre akımında ciddi iyileştirme yapmıştır. PCDTBT aktif katmanı ile üretilen güneş hücrelerinin P3HT aktif katmanı ile üretilen cihazlardan daha yüksek verime ulaşması beklenir fakat bu çalışmada PCDTBT polimer zincirlerini ince film oluşma esnasında düzenleyen ilave bir organik molekül kullanılmamıştır. Bu malzemenin verimini ilave malzeme oldukça fazla etkilemektedir. Fakat bu çalışmanın asıl amacı ters-yüz polimer güneş hücrelerinde kullanılan TiO<sub>2</sub> metal oksit katmanının Eu katkısı ile performansının artırılması ve dolayısı ile cihaz veriminin artmasıdır. Bu bağlamda Eu katkısının verime pozitif etkisi PCDTBT aktif katmanı kullanılarak ispatlanmıştır.

Tablo 4.2. Eu katkılı ve katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilmiş PCDTBT:PCBM aktif katmanlı güneş hücrelerinin performans parametreleri.

Eu konsantrasyonu	FF	V <sub>oc</sub> (volt)	I <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	η (%)
0%	0.29	0.82	2,76	0.65
1%	0.30	0.80	4.41	1.05
5%	0.33	0.86	7.47	2.11
7%	0.31	0.80	5.81	1.44
10%	0.30	0.78	5.65	1.32

Tablo 4.2’de PCDTBT aktif katmanı ve Eu katkılı TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen güneş hücrelerinin performans analizleri özetlenmiştir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihazın verimi % 0.65 iken % 5 Eu katkısı ile bu 3 kattan daha fazla bir artış ile % 2.11 değerine ulaşmıştır.

## 5. SONUÇ VE YORUM

Bu tez çalışmasında öncelikle farklı katkı oranlarında Eu katkıli  $TiO_2$  ince filmler başarılı bir şekilde üretilmiş ve karakterize edilmiştir. % 0, % 1, % 5, % 7 ve %10 katkı oranlarında Eu  $TiO_2$  ince filmine katkılanmıştır. Katkı oranları çözelti içine konulan Ti miktarına göre ağırlıkça belirlenmiştir.  $TiO_2$  ince filmleri üretmek ve katkılanmak için sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti döndürerek kaplama yöntemi ile ITO kaplı camlar üzerine kaplanmıştır. Karakterizasyon için öncelikle oluşan filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için SEM ile yüzey fotoğrafları alınmıştır. Arayüz oluşumları ve güneş hücrelerinde arayüz etkileşimleri açısından üretilen filmlerin yüzey morfolojileri cihaz verimine direkt etki sağlar bu yüzden çok önemlidir. SEM görüntüleri incelendiğinde Eu katkısının yüzey morfolojisine etkisinin neredeyse olmadığı tespit edilmiştir. Cihaz yapısında kullanılan  $TiO_2$  için diğer bir verime direkt etki sağlayan önemli parametre ince filmlerin kristal özellikleridir. Bunun için XRD yöntemi ile Eu katkıli ve katkısız  $TiO_2$  ince filmlerin kristal özellikleri incelenmiştir. Bütün Eu katkı oranlarında  $TiO_2$  ince filmlerin anatas faz yapıda kristal örgüye sahip oldukları tespit edilmiştir. Fakat Eu katkı oranı arttıkça kristal piklerinin şiddetini azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak  $TiO_2$  anatas kristal yapısının Eu katkısı arttıkça bozulmasıdır. (101) kristal pikinin pozisyonundaki değişme Eu katkısına bağlı olarak incelenmiştir. Pik pozisyonunun Eu katkısı ile daha küçük açı değerlerine kaydığı açıkça gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise Eu ile Ti atomlarının arasındaki atom çapları farkıdır. Atom çapı ev sahibi atom ile katkılanan atom arasında farklı ise kristal örgünün büzüşmesine ya da genişlemesine sebep olur ve bu sayede pik pozisyonlarında kaymalar olur. Eğer ev sahibi atomun çapı büyük ise daha büyük açı değerlerine eğer ev sahibi atomun çapı küçük ise daha küçük açı değerlerine kayma gözlenir. Burada Eu atomun çapı Ti atomundan büyüktür bu sebeple kayma daha küçük açı değerlerine doğru olmuştur. Üretilen ince filmlerin kimyasal kompozisyonlarını ve elementel analizleri için XPS yöntemi kullanılmıştır. Bu analiz yöntemi ile Eu katkısının  $TiO_2$  kristal örgü içindeki varlığı ispatlanmıştır.

Eu katkıli ve katkısız  $TiO_2$  ince filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu ince filmler ters-yüz polimer güneş hücresi içinde elektron seçici katman olarak

kullanılmıştır. İki farklı aktif katman için denenmiştir. Bunlardan ilk P3HT:PCBM aktif katman sistemi diğeri ise PCDTBT:PCBM aktif katman sistemidir. P3HT:PCBM aktif katman sistemi için katkısız TiO<sub>2</sub> ile üretilen cihaz için hücre verimi % 1.16'dan % 2.47 değerine çıkarak neredeyse 2 katlık artış % 5 Eu katkı oranında yakalanmıştır. PCDTB:PCBM aktif katman sistemi için ise verim değerleri düşük olmasına rağmen Eu katkısının etkisi açıkça görülmektedir. Katkısız TiO<sub>2</sub> ince filmler ile üretilen cihaz için güç dönüşüm verimi % 0.65 değerinde kalmıştır. Fakat Eu katkı oranının % 5 değerine ulaştığında cihazın verim değeri % 2.11 değerine ulaşarak neredeyse 3 katlık bir artış sağlanmıştır.

Sonuç olarak, elde edilen bulgular ışığında Eu katkısının ters-yüz polimer güneş hücrelerinde kullanılan TiO<sub>2</sub> ince filminin akım taşıma kapasitesinin arttırdığı ve bu sayede cihaz verimini iyileştirdiği bu çalışmada açıkça ortaya konmuştur. İleri çalışmalar için farklı metal iyonlarının katkılanması ve araştırılması konusunda bu çalışma araştırmacıları pozitif yönde etkileyecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] Australian Renewable Energy Agency.
- [2] [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR\\_2016\\_Full\\_Report\\_REN21.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report_REN21.pdf).
- [3] B. Paridaa, S. Iniyamb, R. Goicc., (2011), "A review of solar photovoltaic technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 15, 1625–1636
- [4] D. Poponi, (2003); "Analysis of diffusion paths for photovoltaic technology based on experience curves", *Solar Energy*, 74:331–40..
- [5] By L.-M. Chen, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, (2009) "Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells", *Adv. Mater.*, 21, 1434–1449.
- [6] F.C. Krebs, S. A. Gevorgyan, J. Alstrup, (2009), "A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies", *J. Mater. Chem.*, 19, 5442-5451
- [7] F. C. Krebs, T. Tromholt, M. Jorgensen (2010), "Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing", *Nanoscale*, 2, 873-886.
- [8] D. Macdonald, K. McLean, P.N.K. Deenapanray, S. DeWolf, J. Schmidt (2008); "Electronically-coupled up-conversion: an alternative approach to impurity photovoltaics in crystalline silicon". *Semiconductor Science and Technology*, 23,015001.
- [9] C.S. Ferekides, D. Mariniski, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel. (2000) "High efficiency CSS CdTe solar cells", *Thin Solid Films*,361–362:520–6.
- [10] "DOE Solar Energy Technologies Program Peer Review" (PDF). U.S. department of energy 2009. Retrieved 10 February 2011
- [11] "Dye-Sensitized vs. Thin Film Solar Cells", European Institute for Energy Research, 30 June 2006.
- [12] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen, (2015), Types of Solar Cells and Application, *American Journal of Optics and Photonics*, 3(5): 94-113.
- [13] Tributsch, H (2004). "Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve". *Coordination Chemistry Reviews* 248 (13–14): 1511. doi:10.1016/j.ccr.2004.05.030.

- [14] Licht, S. J. *Phys. Chem.* 105, 6281-6294 (2001).
- [15] Nowotny, J and T. Bak. *Int. J of Hydrogen Economy*, 30, 521-544 (2005).
- [16] Green et. al., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2012* 10.1002/pip.2163.
- [17] Krebs et. al., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2007* 10.1002/pip.794
- [18] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, (1977), "Electrical conductivity in doped polyacetylene". *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 39, 1098.
- [19] Daniel J. Burke and Darren J. Lipomi,(2013), "Green chemistry for organic solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 6, 2053-2066.
- [20] R. Norrish, C. Bamford. Photo-decomposition of aldehydes and ketones. *Nature*, 1937, 140(3535), 195-196.
- [21] C. J. Schaffer, C. M. Palumbiny, M. A. Niedermeier, C. Jendrzewski, G. Santoro, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum. A direct evidence of morphological degradation on a nanometer scale in polymer solar cells. *Adv. Mater.*, 2013, 25(46), 6760-6764.
- [22] F. J. Lim, A. Krishnamoorthy, G. W. Ho. Device stability and light-soaking characteristics of high-efficiency benzodithiophene-thienothiophene copolymer based inverted organic solar cells with F-TiO<sub>x</sub> electron transport layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (22), 12119-12127, 2015.
- [23] M. Reese, S. Gevorgyan, M. Jørgensen, E. Bundgaard, S. Kurtz, D. Ginley, D. Olson, M. Lloyd, P. Morvillo, E. Katz. Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2011, 95(5), 1253-1267.
- [24] U. Hörmann, C. Lorch, A. Hinderhofer, A. Gerlach, M. Gruber, J. Kraus, B. Sykora, S. Grob, T. Linderl, A. Wilke.  $V_{oc}$  from a morphology point of view: the influence of molecular orientation on the open circuit voltage of organic planar heterojunction solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(46), 26462-26470.
- [25] K. Vandewal, J. Widmer, T. Heumueller, C. J. Brabec, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, A. Salleo. Increased open-circuit voltage of organic solar cells by reduced donor-acceptor interface area. *Adv. Mater.*, 2014, 26(23), 3839-3843.
- [26] R. Street, D. Davies. Kinetics of light induced defect creation in organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(4), 043305-043301.



- [27] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene). *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4), 043704.
- [28] Ze'ev R. A. , Gharghi M., Niv A., Gladden C., Zhang X., (2012), "Theoretical efficiency of 3rd generation solar cells: Comparison between carrier multiplication and down-conversion", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 308–315.
- [29] Yamaguchi M., Takamoto T., Araki K., Ekins-Daukes N., (2005), "Multi-junction III–V solar cells: current status and future potential", *Solar Energy*, 79 (1), 78–85.
- [30] X. Y. Zhu, Q. Yang, M. Muntwiler, *Accounts Chem. Res.* **42**, 1779 (2009).
- [31] G. A. Chamberlain, *Solar Cells* **8**, 47 (1983).
- [32] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [33] H. Spanggaard. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 125 (2004).
- [34] M. F. Durstock, R. J. Spry, J. W. Baur, B. E. Taylor, L. Y. Chiang, *J. Appl. Phys.* **94**, 3253 (2003).
- [35] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083506 (2005).
- [36] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. De Boer, *Polym. Rev.* **48**, 531 (2008).
- [37] W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005).
- [38] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083506 (2005).
- [39] H. L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, H. Ma, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **20**, 2376 (2008).
- [40] C. F. Shih, K. T. Hung, J. W. Wu, C. Y. Hsiao, W. M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 143505 (2009).
- [41] G. Li, Y. Yao, H. C. Yang, V. Shrotriya, G. W. Yang, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1636 (2007).
- [42] E. von Hauff, J. Parisi, V. Dyakonov, *Thin Solid Films* **511-512**, 506 (2006).

- [43] E. Katz, S. Gevorgyan, M. Orynbayev, F. Krebs. Out-door testing and long-term stability of plastic solar cells. *European Physical Journal-Applied Physics*, 2006, 36(3), 307.
- [44] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, F. Lenzenmann, M. Manceau, D. Angmo, F. C. Krebs. Life cycle assessment of ITO-free flexible polymer solar cells prepared by roll-to-roll coating and printing. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2012, 97, 3-13.
- [45] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. Bradley, J. Durrant. Degradation of organic solar cells due to air exposure. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2006, 90(20), 3520-3530.
- [46] H. Kim, S. Nam, H. Lee, S. Woo, C. Ha, M. Ree, Y. Kim. Influence of Controlled Acidity of Hole-Collecting Buffer Layers on the Performance and Lifetime of Polymer: Fullerene Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(27), 13502-13510.
- [47] J. Ahmad, K. Bazaka, L. J. Anderson, R. D. White, M. V. Jacob. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2013, 27, 104-117.
- [48] S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A. K. Y. Jen. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(25), 253301-253303.
- [49] H. Y. Park, D. Lim, K. D. Kim, S. Y. Jang. Performance optimization of low-temperature-annealed solution-processable ZnO buffer layers for inverted polymer solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(21), 6327-6334.
- [50] J. Rostalski, D. Meissner. Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 2000, 63(1), 37-47.
- [51] Y. Şahin, S. Alem, R. de Bettignies, J. M. Nunzi. Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films*, 2005, 476(2), 340-343.
- [52] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(14), 143517-1
- [53] M. T. Lloyd, D. C. Olson, P. Lu, E. Fang, D. L. Moore, M. S. White, M. O. Reese, D. S. Ginley, J. W. P. Hsu. Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(41), 7638-7642.

- [54] A. K. K. Kyaw, D. H. Wang, V. Gupta, J. Zhang, S. Chand, G. C. Bazan, A. J. Heeger. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Adv. Mater.*, 2013, 25(17), 2397-2402.
- [55] S. Woo, W. H. Kim, H. Kim, Y. Yi, H. K. Lyu, Y. Kim. 8.9% Single-Stack Inverted Polymer Solar Cells with Electron-Rich Polymer Nanolayer-Modified Inorganic Electron-Collecting Buffer Layers. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4(7), 1301692-1301691.
- [56] L. F Jeng, (2015), Materials Development And Interface Studies Of Inverted Organic Solar Cells,
- [57] Watanabe A., Kasuya A., (2005), "Effect of atmospheres on the open-circuit photovoltage of nanoporous TiO<sub>2</sub>/poly (3-hexylthiophene) heterojunction solar cell", *Thin Solid Films* 483 (1-2), 358-366.
- [58] Hau K., Yip H. L., Baek N. S., Zou J., O'Malley K., Jen A. K. Y., (2008), "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer", *Applied Physics Letters*, 92, 253301.
- [59] Mor G. K., Shankar K., Paulose M., Varghese O. K., Grimes C. A., (2008), "Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 18 (42), 5113.
- [60] Y. Ka, E. Lee, S. Y. Park, J. Seo, D. G. Kwon, H. H. Lee, Y. Park, Y. S. Kim, C. Kim. Effects of annealing temperature of aqueous solution-processed ZnO electron-selective layers on inverted polymer solar cells. *Org. Electron.*, 2013, 14(1), 100-104.
- [61] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, T. Riedl. Room-temperature solution processed SnO<sub>x</sub> as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 16224-16229.
- [62] O. Wiranwetchayan, Z. Liang, Q. Zhang, G. Cao, P. Singjai. The Role of Oxide Thin Layer in Inverted Structure Polymer Solar Cells. *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2(12), 1697-1701.
- [63] Nowotny J., (2012), "Oxide semiconductors for solar energy conversion-titanium dioxide", 2nd Edition, Taylor & Francis Group.
- [64] M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-García, M. Taravillo, (2011), DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO<sub>2</sub> polymorphs, *J. Chem. Phys.* 135, 054503.
- [65] Forland K. S., "The defect structure of rutile", (1964), *Acta Chemica Scandinavica*, 18 (5), 1267-1275.

- [66] Kofstad P., (1967), “Note on the defect structure of rutile (TiO<sub>2</sub>)”, , Journal of the Less Common Metals, 13 (6), 635-638.
- [67] Kofstad P., (1962), “Thermogravimetric studies of the defect structure of rutile”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23 (11), 1579-1586.
- [68] Cronmeyer S., (1959), “Infrared absorption of reduced rutile TiO<sub>2</sub> single crystal”, Physical Review, 113 (5), 1222–1228.
- [69] Pascual J., Camassel J., Mathieu H., (1978), “Fine structure in the intrinsic absorption edge of titanium dioxide”, Physical Review B, 18, 5606.
- [70] Mizushima C.K., Tanaka M., Iida S., (1972), “Energy levels of iron group impurities in TiO<sub>2</sub>”, Journal of the Physical Society of Japan, 32 (6), 1519.
- [71] J. B. You , L. T. Dou , K. Yoshimura , T. Kato , K. Ohya , T. Moriarty , K. Emery , C. C. Chen , J. Gao , G. Li , Y. Yang , Nat. Commun., 4 (2013) 1446 .
- [72] A. R. M. Yusoff , D. Kim , H. P. Kim , F. K. Shneider , W. J. Silva , J. Jang , Energy Environ. Sci., 8 (2015) 303.
- [73] R. T. Ginting, C. C. Yap, M. Yahaya, M. M. Salleh, Appl. Mater. Interfaces, 6 (2014) 5308-5318.
- [74] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, Adv. Mater., 22 (2010) 135–138
- [75] Yu-Wei Su, Shang-Che Lan, Kung-Hwa Wei, Mater. Today 15 (2012) 554.
- [76] K. H. Wong, K. Ananthanarayanan, M. D. Heinemann, J. Luther, P. Balaya, Sol. Energy, 86 (2012) 3910-3915.
- [77] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D.C. Bradley, J. R. Durrant, Solar Energy Materials & Solar Cells. 90 (2006) 3520–3530.
- [78] M. Girtan, M. Rusu, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 446–450.
- [79] K. Norrman, N.B. Larsen, F.C. Krebs, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2793–2814.
- [80] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 073508.
- [81] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 221107.

- [82] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 143517.
- [83] M. T. Lloyd, D. C. Olson, P. Lu, E. Fang, D. L. Moore, M. S. White, M. O. Reese, D. S. Ginley and J. W. P. Hsu, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 7638.
- [84] B. Y. Yu, A. Tsai, S. P. Tsai, K. T. Wong, Y. Yang, C.W. Chu, J. J., *Nanotechnology*. 19 (2008) 255202.
- [85] A. B. MacLeod, B. J. Tremolet de Villers, P. Schulz, P. F. Ndione, H. Kim, A. J. Giordano, K. Zhu, S.R. Marder, S. Graham, J. J. Berry, A. Kahn, D. C. Olson, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 592–601.
- [86] Y. H. Lin, P. C. Yang, J. S. Huang, G. D. Huang, I. J. Wang, W. H. Wu, M. Y. Lin, W. F. Su, C. F. Lin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 2511–2515.
- [87] R. T. Ginting, C. C. Yap, M. Yahaya, M. Mat Salleh, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 696–702.
- [88] S. A. Yuksel, F. Ongul, S. Bozar, N. M. Varal, M. Kus, G. Cakmak, H. Y. Gune, D. A. Mbi Egbe, S. Gunes, *Vacuum*, 122 (2015) 161-167.
- [89] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W.L. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, *Adv. Mater.* 18 (2006) 572.
- [90] H. Noha, S.-G. Oha, S. S. Im, *Applied Surface Science* 333 (2015) 157–162.
- [91] Z. Alparslan, A. Kösemen, O. Ornek, Y. Yerli, S. E. San, *International Journal of Photoenergy* Volume 2011, Article ID 734618, 8 pages.
- [92] M. F. Xu, X. Z. Zhu, X. B. Shi, J. Liang, Y. Jin, Z. K. Wang, L. S. Liao, *Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 2935–2942.
- [93] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, Dhayalan Velauthapillai, A. M. Kumar, Z. M. Gasem, *Superlattices and Microstructures* 74 (2014) 114–122.
- [94] M. Thambidurai, J. Y. Kim, H. J. Song, Y. Ko, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, V. W. Bergmann, S. A. L. Weber, C. Lee, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 11426–11431.
- [95] M. Thambidurai, J. Y. Kim, Y. Ko, H.-j. Song, H. Shin, J. Song, Y. Lee, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, C. Lee, *Nanoscale*, 6 (2014) 8585.
- [96] X. Feng, L. Yang, N. Zhang, Y. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 728–733.

- [97] A. Kösemen, Z. Alpaslan Kösemen, B. Canımkuşbey, M. Erkovan, F. Başarır, S. E. San, O. Örnek, A. V. Tunc, *Sol. Energy* 132 (2016) 511–517.
- [98] M. Thambidurai, J. Y. Kim, Chan-mo Kang, N. Muthukumarasamy, Hyung-Jun Song, J. Song, Y. Ko, D. Velauthapillai, C. Lee, *Renewable Energy*, 66, (2014), 433-442.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Şaban FINDIK  
Birimi: Bilgisayar Teknolojileri Bölümü  
Akademik Ünvanı: Öğretim Görevlisi – Bölüm Başkanı  
Doğum Tarihi/Yeri: 12.10.1986 / KAYSERİ  
Uyruğu: T.C.  
Adres: Mucur Meslek Yüksekokulu 40050 Mucur-KIRŞEHİR / TÜRKİYE  
E-posta: saban.findik@ahievran.edu.tr

## EĞİTİM

Orta Öğretim: Merkez Anadolu Meslek Lisesi (2000 – 2004)  
Lisans: Sakarya Üniversitesi/Teknik Eğitim Fakültesi/Elektronik-Bilgisayar Eğitimi (2004 – 2010)  
Yüksek Lisans: Ahi Evran Üniversitesi /Mühendislik Fakültesi (2015 – Tez Aşamasında)

## YABANCI DİLLER

İngilizce: İyi  
Lehçe: Orta

## BİLGİSAYAR

Mysql  
Adobe Photoshop  
Navicat  
Delphi  
Visual Studio  
Microsoft Office

## İŞ DENEYİMİ

Turkish Technic: 2011-2013  
Ahi Evran Üniversitesi: 2013-Devam Ediyor.

## AKADEMİK YAYINLAR:

TAM METİN PROCEEDING, KÖSEMEN FİZ, ALPARSLAN KÖSEMEN ZÜHAL, CANIMKÜBEY BETÜL, ÖZTÜRK SADULLAH, ÖRNEK OSMAN, **FINDIK ŞABAN**, ERKOVAN MUSTAFA. Fabrication of Inverted Type Organic Solar Cells with Metal Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films as an elektron Selective Layer.- 2ND INTERNATIONAL CONGRESS ON THE WORLD OF TECHNOLOGY AND ADVANCED MATERIALS.(2016)-KIRŞEHİR