



**Fe₃O₄ NANOPARÇACIK ve mpg-C₃N₄ NANOKOMPOZİT
KATKILI P3HT:PCBM TABANLI ORGANİK GÜNEŞ
PİLLERİNİN FABRİKASYONU, OPTİK, MORFOLOJİK,
YAPISAL ve ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU**

Zakir ÇALDIRAN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fizik Bilim Dalı

Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

2017

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Fe₃O₄ NANOPARÇACIK ve mpg-C₃N₄ NANOKOMPOZİT KATKILI
P3HT:PCBM TABANLI ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN
FABRİKASYONU, OPTİK, MORFOLOJİK, YAPISAL ve
ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU**

Zakir ÇALDIRAN

FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**Fe₃O₄ NANOPARÇACIK ve mpg-C₃N₄ NANOKOMPOZİT KATKILI
P3HT:PCBM TABANLI ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN FABRİKASYONU,
OPTİK, MORFOLOJİK, YAPISAL ve ELEKTRİKSEL
KARAKTERİZASYONU**

Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN danışmanlığında, Zakir ÇALDIRAN tarafından hazırlanan bu çalışma, 23/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı - Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT

İmza :

Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet BİBER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Emre GÜR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mehmet YILMAZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 01.06.2017 tarih ve 22 / 15 nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü**

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi 2015/120 numaralı BAP ve 212T012 numaralı TÜBİTAK projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

Fe₃O₄ NANOPARÇACIK ve mpg-C₃N₄ NANOKOMPOZİT KATKILI P3HT:PCBM TABANLI ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN FABRİKASYONU, OPTİK, MORFOLOJİK, YAPISAL ve ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

Zakir ÇALDIRAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada P3HT:PCBM fotoaktif tabakası ile organik güneş pili yapıldı ve yapılan güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin artırılmasının yolları araştırıldı. ITO yüzeyine dönel kaplama yöntemi ile hol taşıma tabakası olarak PEDOT:PSS kaplandı ve aynı yöntemle eldivenli kabin içerisinde PEDOT:PSS yüzeyine 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM aktif tabakası kaplandı. PEDOT:PSS, P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM malzemelerinin soğurma, AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman ve XPS ölçümleri alındı. İlk etapta farklı oranlardaki P3HT:PCBM yüzeyine termal buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pili yapısı elde edildi ve test edildi. Daha sonra aynı prosedür ile metalden önce aktif tabaka yüzeyine 2 nm kalınlığında LiF kaplandı ve LiF tabakasının ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin karakteristik parametrelerine etkisi incelendi. Elde edilen her iki tasarımdaki toplam altı farklı numune incelendiğinde LiF tabakası olmadan %1,54 olan en yüksek verimin 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM'den elde edildiği ve aynı katkı oranına sahip LiF tabakalı aygıtın güç dönüşüm veriminin %2,74 olduğu görüldü. Bu aşamadan sonra organik güneş pillerinin kısa difüzyon uzunluğu, sınırlı taşıyıcı transferi, düşük taşıyıcı mobilitesi, düşük optik soğurma şiddeti ve düşük güç dönüşüm verimi problemlerine çözüm sağlamak için ayrı tasarımlarda P3HT:PCBM'e farklı oranlarda hem Fe₃O₄ nanoparçacıkları hem de mpg-C₃N₄ nanokompozit malzemeleri katkılandı. Referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pili ile aynı şartlarda elde edilen üçlü P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ aktif tabakalı güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin katkı oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Aktif tabakaya farklı oranlarda Fe₃O₄ katkılamanın sonucunda %6 oranında katkılama en yüksek verim (%4,49) elde edildi ve daha sonra katkı oranı arttıkça verimin düştüğü görüldü. Benzer şekilde P3HT:PCBM'e farklı oranlarda mpg-C₃N₄ katkılandı. %4 oranında mpg-C₃N₄ katkılanması ile %3,70 değerindeki en yüksek verim elde edildi ve daha sonra artan katkı oranı ile verim düşmeye başladı. %7 katkı oranından sonra referans aygıtın değerinden daha düşük olan verim değeri gözlemlendi. En yüksek verim değerlerinin elde edildiği katkı oranları dikkate alınarak P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin soğurma, AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman ve XPS ölçümleri alındı. Fotoaktif tabakaya Fe₃O₄ ve mpg-C₃N₄ katkılamanın soğurma şiddetini artırarak organik güneş pillerinin veriminin artmasında etkili olduğu sonucu elde edildi.

2017, 152 sayfa

Anahtar Kelimeler: Organik Güneş Pili, P3HT:PCBM, Heteroeklem, LiF, Fe₃O₄, mpg-C₃N₄

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FABRICATION, OPTICAL, MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF ORGANIC SOLAR CELLS BASED P3HT:PCBM DOPED WITH Fe_3O_4 NANOPARTICLE AND mpg- C_3N_4 NANOCOMPOSITE

Zakir ÇALDRIRAN

Atatürk University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics
Solid State Physics

Supervisor: Prof. Şakir AYDOĞAN

In this Ph.D. thesis, an organic solar cell was produced with P3HT:PCBM photoactive layer and to increase the power conversion efficiency of the organic solar cells, different methods were studied. PEDOT:PSS as the hole transport layer was coated with the spin coating process on ITO and the P3HT:PCBM active layer in the rates, 1:1, 1:0,8 and 1:0,6 were coated on PEDOT:PSS layer using the same method in the glove box. The absorption and AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman and XPS measurements of PEDOT:PSS, P3HT, PCBM and P3HT:PCBM layers were carried out. First, using thermal evaporation, Al was coated over the layer of P3HT:PCBM which have different ratios and ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organic solar cell structure was obtained and tested. Then, LiF which has 2 nm thickness was coated on the active layer using the same method and the effect of LiF layer on the characteristic parameters of ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organic solar cells was investigated. When the six different samples were examined in both designs, it was seen that without LiF layer, the highest efficiency which is 1,54% was obtained from P3HT:PCBM that has 1:0,8 rate and the power conversion efficiency of LiF layer device that has same contribution rate was 2,74%. After this step, in various designs both the inorganic Fe_3O_4 nanoparticles and polymer mpg- C_3N_4 nanocomposite materials in different ratios were doped to P3HT:PCBM photoactive layer to provide a solution to the problems such as short diffusion length, restricted carrier transfer, low carrier mobility, low optic absorption intensity and low power conversion efficiency of organic solar cells. It was observed that the power conversion efficiency of ternary P3HT:PCBM: Fe_3O_4 and P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 active layer solar cells obtained in the same condition of as the reference the ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organic solar cell, changed depending on the content ratio. As the result of doped Fe_3O_4 in different ratios to the active layer, the highest efficiency (4,49%) was obtained in the ratio of 6% and then it was observed that the efficiency was decreased with increase of Fe_3O_4 . In the same way, mpg- C_3N_4 materials at different rates were doped to P3HT:PCBM. The highest efficiency of 3,70% was obtained with 4% doped mpg- C_3N_4 and then the efficiency was started to decrease with the increased content ratio. After 7% content ratio, the efficiency value which is lower than the value of reference device was observed. Absorption, AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman and XPS measurements of P3HT:PCBM: Fe_3O_4 and P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 films were provided considering the contribution rates at which the highest efficiency values were obtained. As a result, it was found that the doped Fe_3O_4 and mpg- C_3N_4 are effective at increasing the efficiency of organic solar cells which cause increase of the absorption intensity.

2017, 152 pages

Keywords: Organic Solar Cell, P3HT:PCBM, Heterojunction, LiF, Fe_3O_4 , mpg- C_3N_4

TEŞEKKÜR

Doktora Tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nonoaygıt Üretim ve Karakterizasyon Laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmalarım süresince her türlü desteğini gördüğüm, saygın kişiliği ve akademik vizyonu ile örnek aldığım tez danışmanım çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN'a teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarda teorik ve pratik bilgisinden istifade ettiğim, Fizik bölümünde güneş pili ile ilgili çalışmalara öncülük eden hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet BİBER'e ve Sayın Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT'e teşekkür ederim.

Özellikle nanoparçacık ve nanokompozit malzemelerinin sentezlenmesinde büyük gayret gösteren Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e, Sayın Arş. Gör. Melike SEVİM'e ve METİN araştırma gurubunun diğer elemanlarına çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım süresince katkılarından dolayı AYDOĞAN araştırma gurubundan Sayın Doç. Dr. Mehmet YILMAZ'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza DENİZ'e, Sayın Arş. Gör. Dr. Fatih Mehmet COŞKUN'a, Sayın Öğr. Gör. Yılmaz ŞAHİN'e, Sayın Öğr. Gör. Lütfü Bilal TAŞYÜREK'e ve Sayın Uzm. Hatice KAÇUŞ'a teşekkür ederim.

Fizik Bölümü imkânlarını istifademize sunduğu için Fizik bölüm başkanlığına, Fizik bölümü öğretim elemanlarına ve araştırmacı arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim süresince sabır ile beni destekleyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Zakir ÇALDIRAN

Mayıs, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Fotovoltaiklerin Tarihi ve Teknolojik Gelişim Aşamaları.....	6
2.2. Heteroeklemler	24
2.2.1. Yarıiletkenlere n ve p tipi özelliği kazandırma	25
2.2.2. Basit bir p - n eklem oluşumu ve enerji band diyagramı.....	26
2.3. Güneş Enerjisi	29
2.4. Güneş Pilleri	30
2.5. Güneş Pili Çeşitleri.....	31
2.6. İnorganik Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışma İlkesi	33
2.7. Organik Güneş Pilleri.....	36
2.7.1. Organik güneş pillerinin yapısı ve çalışma ilkesi.....	36
2.7.2. İnverted (ters çevrilmiş) organik güneş pilleri	41
2.8. Güneş Pillerinin Karakteristiği.....	43
2.8.1. Kısa devre akımı (I_{sc})	48
2.8.2. Açık devre gerilimi (V_{oc}).....	48
2.8.3. Dolum faktörü (FF)	49
2.8.4. Güç dönüşüm verimi (η)	51
3. MATERYAL VE YÖNTEM	52
3.1. Giriş	52
3.2. Güneş Pillerinin Üretiminde Kullanılan Materyaller	52
3.2.1. Eldivenli kabin (Glove box).....	53
3.2.2. ITO (Indium thin oxide)	54

3.2.3. PEDOT:PSS	54
3.2.4. P3HT:PCBM	55
3.2.5. Fe ₃ O ₄ (Demir Oksit) nanoparçacıklar	56
3.2.6. mpg-C ₃ N ₄ (Mezoporlu Grafitik Karbon Nitrür) nanokompozit.....	59
3.3. Organik Güneş Pillerinin Fabrikasyon ve Karakterizasyon Aşamaları.....	62
3.3.1. ITO'nun temizlik prosesi.....	62
3.2.2. PEDOT:PSS'in hazırlanması	62
3.2.3. P3HT:PCBM aktif tabaka malzemelerinin hazırlanması	63
3.2.4. P3HT:PCBM tabanlı Fe ₃ O ₄ ve mpg-C ₃ N ₄ katkılı organik güneş pilinin fabrikasyonu.....	63
3.2.5. Organik güneş pillerinin elektriksel karakterizasyonu	71
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	72
4.1. Giriş	72
4.2. Organik Güneş Pillerinin Üretiminde Kullanılan Tabakaların Optik, Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyonu	73
4.2.1. Soğurma ölçümleri	73
4.2.2. AFM görüntüleri.....	78
4.1.3. SEM görüntüleri	84
4.2.4. EDAX ölçümleri.....	87
4.2.5. XRD ölçümleri	90
4.2.6. Raman ölçümleri	95
4.2.7. XPS Ölçümleri	102
4.3. P3HT:PCBM Tabanlı Organik Güneş pillerinin <i>J-V</i> (Akım Yoğunluğu- Voltaj) Ölçümlerinden Temel Güneş Pili Parametrelerinin Elde Edilmesi	108
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	127
5.1. Optik, Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon Sonuçları.....	129
5.2. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları	136
KAYNAKLAR	143
ÖZGEÇMİŞ	153

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag	Gümüş
Al	Alimünyum
Au	Altın
BHJ	Katı Heteroeklem
c	Işık hızı
C.B.	Conduction Band (İletim Bandı)
CdTe	Kadmiyum Tellür
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
cm	Santimetre
CZTS	Bakır Çinko Kalay Sülfür
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
E	Elektrik Alan
EQE	Dış Kuantum Verimi
eV	ElektronVolt
Fe ₃ O ₄	Demir Oksit
FF	Dolum Faktörü
GaAs	Galyum Arsenik
GO	Grafen Oksit
GW	Cigawat
h	Planck Sabiti
HOMO	İşgal Edilmiş En Yüksek Moleküler Orbital
hν	Foton Enerjisi
IPCE	Dahili Güç Dönüşüm Verimi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
I-V	Akım-Voltaj
J	Akım Yoğunluğu
J _{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
J-V	Akım Yoğunluğu-Voltaj

K	Kelvin
LiF	Lityum Florür
LUMO	İşgal Edilmemiş En Düşük Moleküler Orbital
mm	milimetre
mpg-C ₃ N ₄	Mezoporlu Grafitik Karbon Nitrür
MW	Megawatt
mW	Miliwat
nm	Nanometre
NPs	Nanoparçacık
NREL	National Renewable Energy Laboratory (Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı)
NRs	Nanorod
OPV	Organik Fotovoltaik
P3HT	poly 3-hexylthiophene
PCBM	6,6-phenyl C ₆₁ butyric acid methyl ester
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
PV	Fotovoltaik
QDPV	Quantum Dot Güneş Hücreleri
REN	Yenilenebilir Enerji Küresel Durum Raporu
R _s	Seri Direnç
R _{SH}	Paralel Direnç
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
V.B.	Valans Bandı (Değerlik Bandı)
V _{OC}	Açık Devre Voltajı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
λ	Dalga boyu
Φ	İş fonksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya genelinde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme grafiği (REN21)	2
Şekil 2.1. Güneş pili çeşitlerinin gelişim aşamaları (NREL).....	10
Şekil 2.2. Fosfor ve Bor katkılanmış Silisyum örgünün iki boyutlu gösterimi (Wittmann 1966)	26
Şekil 2.3. Bir $p-n$ eklemının uzay yükü bölgesi, yüklü taşıyıcılar üzerine etkiden kuvvetler ve termal dengedeki $p-n$ eklemının enerji-band diyagramı.....	28
Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge	29
Şekil 2.5. Güneşin ışıma spektrumu	30
Şekil 2.6. Güneş pilinin kesit görüntüsü ve foton soğurması	34
Şekil 2.7. Fotonun atomlar arası bağları kırarak elektron-hol çiftinin oluşması	34
Şekil 2.8. Elektron-hol çiftinin ayrılması ve elektronların n -bölgeseine hollerin p -bölgeseine süpürülmesi	35
Şekil 2.9. Yük taşıyıcıları bir dış devreye hareket ederek elektrik akımı oluşturması ve elektron ile holün rekombinasyona uğraması	35
Şekil 2.10. P3HT:PCBM aktif tabakalı klasik organik güneş pilinin şematik gösterimi	37
Şekil 2.11. P3HT:PCBM aktif tabakalı klasik organik güneş pili tabakalarının enerji band diyagramının şematik gösterimi	38
Şekil 2.12. Işık absorpsiyonu ve yük taşıyıcı transferi (Holger and Frederik 2004)	39
Şekil 2.13. Organik güneş pillerinde sırasıyla yüzeye gelen ışığın elektrik akımına dönüşüm aşamaları	40
Şekil 2.14. Inverted organik güneş pillerinde P3HT:PCBM aktif tabakanın enerji band diyagramının şematik gösterimi ve Au, PEDOT, ITO nun iş fonksiyonları	42
Şekil 2.15. Inverted organik güneş pilinin şematik gösterimi ve yük taşıyıcı transferi..	43
Şekil 2.16. Lineer ölçekte bir fotovoltaiik aygıtın karanlıktaki temsili $I-V$ grafiği	45
Şekil 2.17. Yarı logaritmik ölçekte bir fotovoltaiik aygıtın karanlıktaki temsili $I-V$ grafiği	45

Şekil 2.18. Işık etkisi ile fotoaktif bir p-n eklemünde yük taşıyıcıların oluşumu ve zıt kutuplara (elektronların <i>n</i> tarafına hollerin <i>p</i> tarafına) hareketinin enerji band diyagramında gösterimi	47
Şekil 2.19. Bir fotovoltaiik aygıtın karanlıkta ve ışık altında lineer <i>I-V</i> karakteristiği	48
Şekil 2.20. Bir güneş pilinin eşdeğer devresi	50
Şekil 2.21. Paralel (R_{SH}) ve seri (R_S) direnç değişimlerinin güneş pillerinin <i>I-V</i> karakteristikleri ve aygıtın dolum faktörü üzerine etkisi	51
Şekil 3.1. Eldivenli kabin (Glove box) ünitesi	54
Şekil 3.2. PEDOT:PSS'nin kimyasal yapısı (Aba 2012)	55
Şekil 3.3. P3HT ve PCBM'nin kimyasal yapısı (Teng 2015)	56
Şekil 3.4. (a) Fe_3O_4 'in kristal yapısı ve (b) Fe_3O_4 'in iki boyutlu moleküler yapısı	57
Şekil 3.5. (a) Fe_3O_4 nanoparçacıkların TEM ve (b) SEM görüntüsü	58
Şekil 3.6. Fe_3O_4 nanoparçacıkların XRD ölçümü	59
Şekil 3.7. mpg- C_3N_4 nanokompozitinin SEM görüntüsü	61
Şekil 3.8. mpg- C_3N_4 nanokompozitinin XRD modeli	61
Şekil 3.9. Farklı özelliklere sahip P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin görüntüsü	66
Şekil 3.10. PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM filmlerinin yanal SEM görüntüsü ile alınmış kalınlık ölçümleri	67
Şekil 3.11. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al veya ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al güneş pillerinin kesit görüntüleri	68
Şekil 3.12. Al kalınlık ölçümünün tek ve üç boyutlu görüntüsü	69
Şekil 3.13. a) Deneysel olarak elde ettiğimiz güneş pili hücresi b) Optimum şartları elde etmek için yapılan deneme numuneleri	70
Şekil 3.14. Al, P3HT:PCBM ve PEDOT:PSS tabakalarının profilometre görüntüsü	70
Şekil 3.15. Güneş pili <i>I-V</i> (akım-voltaj) karakterizasyon sisteminin şematik gösterimi	71
Şekil 4.1. PEDOT:PSS'in soğurma ölçümü	74
Şekil 4.2. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM'in soğurma ölçümleri	76
Şekil 4.3. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM'in soğurma ölçümleri	76
Şekil 4.4. P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM: Fe_3O_4 'ün soğurma ölçümleri	77

Şekil 4.5. P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'ün soğurma ölçümleri.....	77
Şekil 4.6. PEDOT:PSS'in AFM görüntüsü	78
Şekil 4.7. P3HT:PCBM'in 1:1 oranındaki AFM görüntüsü	79
Şekil 4.8. P3HT:PCBM'in 1:0,8 oranındaki AFM görüntüsü	80
Şekil 4.9. P3HT:PCBM'in 1:0,6 oranındaki AFM görüntüsü	80
Şekil 4.10. P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ 'ün AFM görüntüsü.....	81
Şekil 4.11. P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'ün AFM görüntüsü.....	82
Şekil 4.12. P3HT:PCBM'in 1:1 oranındaki AFM görüntüsü	83
Şekil 4.13. P3HT:PCBM'in 1:0,8 oranındaki AFM görüntüsü	83
Şekil 4.14. P3HT:PCBM'in 1:0,6 oranındaki AFM görüntüsü	83
Şekil 4.15. PEDOT:PSS'in SEM görüntüsü	84
Şekil 4.16. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının yanal SEM görüntüsü.....	85
Şekil 4.17. P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ 'ün (b) SEM görüntüsü	86
Şekil 4.18. Üzeri Au ile kaplanmış P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ 'ün (b) SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.19. Üzeri Au ile kaplanmış P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM: mpg-C ₃ N ₄ 'ün (b) SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.20. PEDOT:PSS'in EDAX spektrumu	88
Şekil 4.21. P3HT:PCBM'in EDAX spektrumu	88
Şekil 4.22. P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ 'ün EDAX spektrumu	89
Şekil 4.23. P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'ün EDAX spektrumu	89
Şekil 4.24. PEDOT:PSS'in XRD ölçümleri	90
Şekil 4.25. P3HT:PCBM ve PEDOT:PSS' in XRD ölçümü	91
Şekil 4.26. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM'in XRD ölçümü.....	92
Şekil 4.27. Fe ₃ O ₄ katkılanmış P3HT:PCBM: Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ 'ün XRD ölçümü	93
Şekil 4.28. mpg-C ₃ N ₄ katkılanmış P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ ve mpg-C ₃ N ₄ 'ün XRD ölçümü	94
Şekil 4.29. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'ün XRD ölçümü	94
Şekil 4.30. PEDOT:PSS'in Raman spektrumu	95
Şekil 4.31. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM'in Raman spektrumu	96

Şekil 4.32. Veerender <i>et al.</i> (2014) ve Falke <i>et al.</i> (2011) tarafından yapılmış çalışmaların Raman spektrumu	97
Şekil 4.33. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM'in Raman spektrumu	98
Şekil 4.34. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'in Raman spektrumu.....	99
Şekil 4.35. P3HT:PCBM'in yüzey haritası (Raman mapping).....	100
Şekil 4.36. P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ 'ün yüzey haritası (Raman mapping)	101
Şekil 4.37. P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'ün yüzey haritası (Raman mapping)	102
Şekil 4.38. PEDOT:PSS'in XPS ölçümü.....	104
Şekil 4.39. Kara and Frey (2013) (a) ve Cho <i>et al.</i> (2016) (b) tarafından yapılan çalışmada PEDOT:PSS'in XPS ölçümü	104
Şekil 4.40. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM 'in XPS ölçümü	105
Şekil 4.41. Cheng <i>et al.</i> (2013) tarafından yapılan çalışmada P3HT:PCBM 'in XPS ölçümü.....	105
Şekil 4.42. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ 'in XPS ölçümü.....	106
Şekil 4.43. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği.....	111
Şekil 4.44. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği.....	112
Şekil 4.45. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği	113
Şekil 4.46. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranındaki P3HT:PCBM için ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği....	115
Şekil 4.47. Farklı oranlarda inorganik Fe ₃ O ₄ nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği	117
Şekil 4.48. P3HT:PCBM'e %6 oranında Fe ₃ O ₄ nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ /LiF/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki <i>J-V</i> karakteristiği.....	120

Şekil 4.49. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe ₃ O ₄ /LiF/Al organik güneş pillerinin Fe ₃ O ₄ 'ün katkılama oranına göre PCE ve J_{SC} değişimi grafiği	121
Şekil 4.50. Farklı oranlarda mpg-C ₃ N ₄ nanokompozit katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J - V karakteristiği	122
Şekil 4.51. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altındaki J - V karakteristiği.....	123
Şekil 4.52. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al organik güneş pillerinin mpg-C ₃ N ₄ 'ün katkılama oranına göre PCE ve J_{SC} değişimi grafiği	124
Şekil 4.53. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ /LiF/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al aygıtlarının ışık altındaki J - V karakteristiği	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

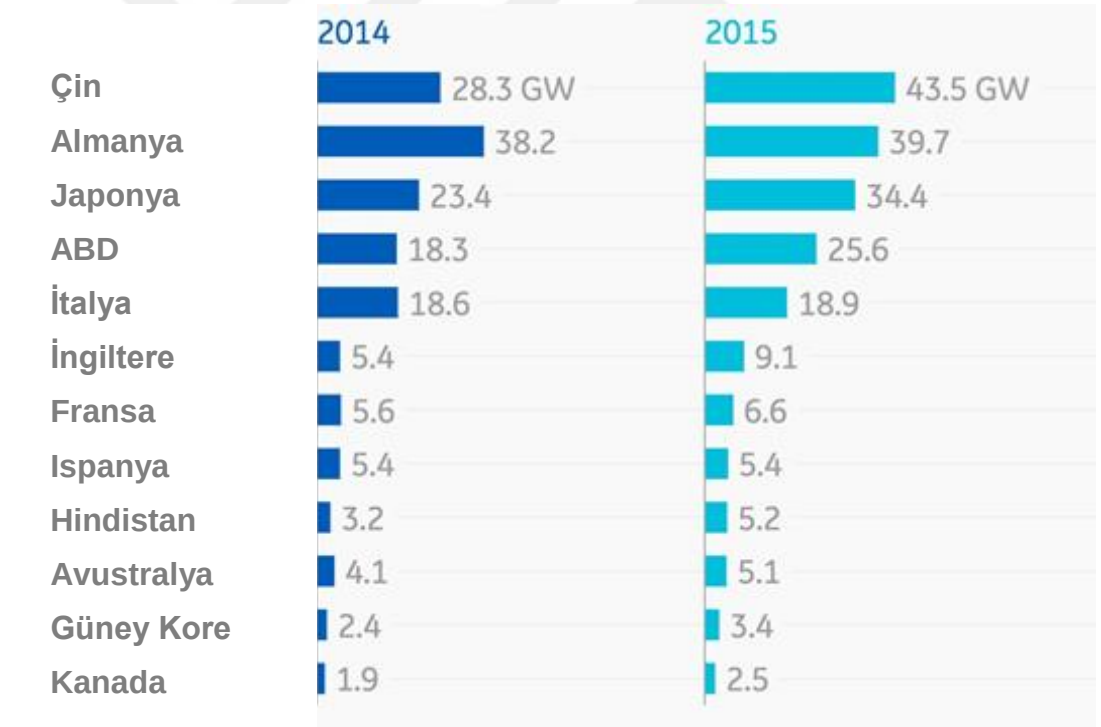
Çizelge 2.1. Farklı çalışmalarda nanomalzeme katkılanmış P3HT:PCBM aktif tabakalı organik güneş pillerinin temel güneş pili parametrelerinin değişimi	23
Çizelge 2.2. Farklı özelliğe ve verim değerlerine sahip güneş pillerinin sınıflandırılması	32
Çizelge 4.1. Organik güneş pili tasarımında kullanılan malzemelerin XPS analiz sonuçlarından elde edilmiş O, C ve S oranları	107
Çizelge 4.2. Farklı oranlarda P3HT:PCBM organik malzemesi kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin temel güneş pili parametreleri	116
Çizelge 4.3. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al ve Farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri	119
Çizelge 4.4. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al ve farklı oranlarda mpg- C_3N_4 nanokompoziti katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri.....	125
Çizelge 5.1. Farklı özelliklere sahip organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri	141

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi modern hayatın sunduğu imkânlardan faydalanmak için günlük yaşantımızda vazgeçilmez temel ihtiyaçlarımız arasındadır. Elektrik enerjisi ihtiyacının büyük bir kısmı nükleer santraller, fosil yakıtlar (termik santraller) ve hidroelektrik santrallerinden üretilen elektrik ile temin edilmektedir. Fosil yakıtları yer kürenin en eski ve en büyük enerji kaynaklarındandır. Mevcut rezervlerinin hızla tükeniyor olması ve en önemlisi bu enerji kaynaklarının kullanılması sonucu meydana gelen hava kirliliği büyük bir problem teşkil etmektedir. İklim değişikliği artan karbon salınımıyla gün geçtikçe hızlanıyor ve bu durum yaşadığımız gezegenin çözülmesi gereken ortak problemlerinden birisidir. Avrupa iklim eylem ağı (CAN Europe-European climate action network of Europe) raporuna göre birçok Avrupa ülkesinde kömür kaynaklı enerji üretiminden aşamalı olarak vazgeçildiğini açıkladı. Hatta Belçika 2016'da kalan kömür stokunu yakmasının ardında son termik santrali olan Langerlo termik santralini kapattı. Bununla beraber diğer ülkeler de 2030'a kadar fosil yakıtlarından enerji üretiminin tamamen devre dışı kalacağını duyurdular. Bununla beraber enerji-iklim stratejisinin bir parçası olarak Finlandiya hükümeti 2030'a kadar fosil yakıtlardan enerji üretiminin yasaklanması ile ilgili bir yasa tasarısını parlamentoya sunacağını açıkladı. Fosil yakıtlarının yeryüzünde oluşturduğu tehlike sürekli kendini yenileyen, çevreye zarar vermeyen ve devamlı kullanılabilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu sebeptendir ki, başta güneş enerjisi olmak üzere maliyeti düşük ve atmosferi kirletmeyen alternatif enerji kaynakları elde etmek amacıyla araştırmalar başlatılmış ve yürütülmektedir. Güneş enerjisi kullanılarak elde edilecek enerji diğer alternatif enerji kaynaklarına göre kaynağın kesintisiz ve yerinde kullanılabilir olması, enerji nakil hatlarında görülen kayıpların minimize edilmesi ve kurulum sonrası ekstra maliyet oluşturmaması sebebiyle avantaj sağlamaktadır.

Güneş pili, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik (PV) sistemlerdir. Güneş pilleri ile ilgili yoğun çalışmalar yaklaşık 45 yıllık bir geçmişe sahiptir. 1973'te dünyada baş gösteren enerji krizi güneş enerjisinden elektrik enerjisi

elde etmenin zorunlu bir gereksinim olduğunu ortaya koymuştur. 2000’li yıllarda güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme çalışmaları yaygınlaştı. Günümüzde özellikle silisyum ve GaAs gibi yarıiletken tabanlı güneş pilleri deneysel aşamayı tamamlamış ve endüstride yer almaya başlamıştır. Çok büyük alanlara kurulan güneş panelleri ile (güneş tarlaları) yüksek miktarlarda elektrik üretilmektedir. Yenilenebilir enerji küresel durum raporu (REN21) 2016 verilerine göre dünya genelinde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme potansiyeli hızla artmaktadır. Rapora göre 2014 yılında 177 GW olan enerji üretimi bir yılda 50 GW’lık artış ile 2015 yılında 277 GW’a ulaşmıştır. Şekil 1.1’de dünya genelinde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme potansiyeli grafiği verilmiştir. Bu enerji üretiminin büyük bir kısmı Çin Halk Cumhuriyeti, Almanya ve Japonya tarafında gerçekleştirildiği görülmektedir.



Şekil 1.1. Dünya genelinde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme grafiği (REN21)

Türkiye'nin Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlası (GEPA) verilerine göre, ülkemizde yüksek rakımda şehirlerin bulunması ve gökyüzünün yılın çok büyük bir zaman diliminde açık olması sebebiyle güneş enerjisinden yararlanma konusunda bize büyük

bir avantaj sunmaktadır. Buna göre ülke genelinde yıllık toplam güneşlenme süresi 2737 saat (günlük ortalama 7,5 saat) ve yıllık toplam gelen güneş enerjisi 1.527 kWh/m².yıl olduğu tespit edilmiştir. Bu avantajlı durum göz önüne alınarak ülkemizde de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın öncülüğünde güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etme çalışmaları süratle devam etmektedir. Güneş enerjisinden elektrik üretimine yönelik hukuki ve teknik düzenlemelerin tamamlanması ile fotovoltaik sistemlerin kurulması teşvik edilmiştir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının verilerine göre lisanssız elektrik üretim santrallerinin kurulmasıyla birlikte 2016 yılı Eylül ayı sonu itibarıyla güneş enerjili santral sayısı 861 olarak görülürken bu santrallerin toplam kurulu gücü ise 660,2 MW'dir (ETKB).

İnorganik yarıiletkenler ile yapılan güneş pillerinden yüksek verimler elde edilmesine rağmen yüksek maliyete sahip olması ve çevreye zararlı toksik madde bırakması sebebiyle güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmede yeni nesil organik güneş pillerine (OPV) ilgiyi arttırmıştır. Hazırlanması kolay, esnek, doğaya zararlı atık bırakmaması, geniş yüzeylere kaplanması, aygıt tasarımında yüksek vakum sistemleri gerektirmemesi ve daha düşük maliyetli olması nedeniyle son yıllarda organik güneş pilleri ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Organik güneş pilleri, ışığı soğurabilen ve serbest elektronların oluşmasını sağlayan organik malzemeler kullanılarak ışıktan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Özellikle yüksek vakumlu kaplama işlemlerinden ziyade çözelti bazlı malzemeler kullanılarak döner kaplama gibi tekniklerle film yapma olanağı sağlamaktadır. Organik malzemeler kullanılarak üretilen güneş pilleri inorganik fotovoltaik aygıtlara göre düşük verime sahip olmasına rağmen son yıllarda ısrarla çalışılan konulardan birisidir. Belirtildiği üzere düşük maliyet, hızlı üretim süreci ve en önemlisi çevreye zarar vermemesi bunun en önemli sebepleridir. Ayrıca inorganik fotovoltaiklerin gelişim sürecini göz önüne alarak OPV'lerin verimin önümüzdeki yıllarda yüksek değerlere ulaşabilecek olması ve bu konudaki makul öngörüler OPV alanındaki araştırmaları cazip hale getirmektedir (Brabec *et al.* 2001; Schilinsky *et al.* 2002; Hoppe and Sarıçiftçi 2004; Nelson 2011; Kim *et al.* 2014; Lee *et al.* 2015; Lim *et al.* 2016; Coşkun 2016).

Organik güneş pilleri (OPV), inorganiklere göre ucuz maliyetli malzeme ve kolay üretim süreci gibi avantajlar sunmasına rağmen sınırlı miktarda güç dönüşüm verimine sahip olmaları bir dezavantajdır. Bu problem katı heteroeklem (BHJ) yapısına sahip organik güneş pillerinin gelişiminin önünde en büyük engellerden birisi olarak gözükmektedir. Işığı soğuran ve fotovoltaiik etki ile ışığı elektrik enerjisine dönüştüren organik fotoaktif malzemelerin eksiton difüzyon uzunluğunun kısa olması (3-10 nm) ve eksiton difüzyon süresinin (yaşam süresi) ps mertebesinde olması (300 ps) taşıyıcı transferini sınırlamakta, taşıyıcı mobilitesini düşürmekte ve güç dönüşüm verimini azaltmaktadır. Bunun yanı sıra taşıyıcı transferi dikkate alınarak aktif tabaka filmlerin kalınlıklarının düşürülmesi çözüm olarak düşünülse de, film inceliğine bağlı olarak soğurma şiddetinin az olması buna bağlı olarak dış kuantum veriminin (EQE) düşük olmasına yol açması organik güneş pillerinin diğer bir dezavantajıdır.

Organik aktif tabakaya dışarıdan nanoparçacık veya nanokompozit katkılanması organik güneş pillerinin verimini arttırmak için iyi bir yoldur. Zira nanoparçacıklar aktif tabaka içerisinde plazmonik etki oluşturarak aktif tabakanın daha fazla ışığı soğurmasını sağlamakta ve nanoparçacıklar bir ışık kaynağı gibi davranarak aktif tabaka içerisinde ışığın yayılmasında etkili olmaktadır. Nanoparçacıklar veya nanokompozitlerin aktif tabakanın daha fazla ışık soğurmasını sağlamasından dolayı organik güneş pili tasarımında daha ince aktif tabaka kullanılarak yüksek güç dönüşüm veriminin oluşmasını sağlayabilir. Bunun yanı sıra nanoparçacıklar veya nanokompozitler eksiton difüzyon süresini dolayısıyla difüzyon uzunluğunu ve eksiton popülasyonunu arttırmakla beraber aktif tabaka ile metal elektrot arasında taşıyıcı akışını kolaylaştırarak organik güneş pillerinin düşük olan güç dönüşüm veriminin arttırılmasına bir çözüm olabilir. Nitekim son on yılda yapılan çalışmalarda hem yeni fotoaktif tabaka malzemelerinin kullanılması hem de aktif tabaka materyalli dışında nanoparçacık malzemelerinin kullanılması organik güneş pillerinin yapısında yukarıda belirtilen problemlere çözüm sağlamış ve organik güneş pillerinin verimini arttırmıştır. Bununla beraber organik güneş pili yapısında kullanılan her yeni malzeme film yapısını ve aygıt parametrelerinin değişmesinde etkili olabilir, buna bağlı olarak güç dönüşüm verimini artmasını sağlayabilir (Nelson 2002; Baek *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2011; Paci *et al.*

2011; Yanagidate *et al.* 2014; Liu *et al.* 2013; González *et al.* 2015; Sahare *et al.* 2015; Aydoğan 2015; Lim *et al.* 2016; Zhang *et al.* 2017).

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada hem P3HT:PCBM fotoaktif tabakalı organik güneş pillerinin yüksek performansta çalışmasını sağlamak için aygıt tasarımı ile ilgili deneysel araştırmalar yapıldı hem de aktif tabakaya farklı malzemeler katkılanarak organik güneş pilinin güç dönüşüm verimi artırıldı. Bu kapsamda PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, ikili P3HT:PCBM, inorganik Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve polimer mpg- C_3N_4 katkılı üçlü P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 fotoaktif malzemelerinin optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 fotoaktif tabakalı organik güneş pilleri elde edildi ve J - V (Akım yoğunluğu-Voltaj) ölçümleri ile elde edilen güneş pillerinin temel karakteristik parametreleri incelendi.

Tez çalışmasının birinci bölümü, konunun amacı ve önemini belirten “Giriş” kısmından oluşmaktadır. İkinci bölüm, konu ile ilgili yapılan literatür çalışmaları ve teorik bilgi içeren “Kuramsal Temeller” den oluşmaktadır. Üçüncü bölüm deneysel olarak referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, elektron toplayıcı tabakası (LiF) eklenmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve mpg- C_3N_4 nanokopozitleri katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin (OPV) elde edilmesi için numune hazırlanması, fabrikasyon ve karakterizasyon süreçlerini anlatan “Materyal ve Yöntem” den oluşmaktadır. Dördüncü bölüm, aygıt tasarımında kullanılan malzemelerin soğurma, AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman, XPS ölçümleri ve farklı özelliklere sahip organik güneş pillerinin J - V ölçümleri ile elde edilmiş karakteristik güneş pili parametrelerini içeren “Araştırma Bulguları” kısmından oluşmaktadır. Elde edilen araştırma bulgularının genel değerlendirmesinin yapıldığı “ Tartışma ve Sonuç” bölümü ile çalışmalarının sunumu tamamlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fotovoltaiklerin Tarihi ve Teknolojik Gelişim Aşamaları

Güneş pilleri ile ilgili bilinen ilk çalışma, 1839 yılında Alexandre-Edmond Becquerel'in gümüş ile kaplı platin elektrotları kimyasal çözeltinin içine daldırmasıyla aygıttan fotoakım üretildiğini keşfetmesine kadar dayanır. Bu gelişmeden kırk yıl sonra, selenyum'un fotoiletkenliğini araştıran araştırmacılar tarafından ilk katıhal fotovoltaik aygıtlar geliştirildi. William Adams ve Richard Day 1876 yılında ısıtılmış iki basit platin kontağın selenyum'a temas ettirilmesi ile selenyumdan fotoakım üretilebildiğini buldu. Aynı zamanda keşfedilen bu ilk fotovoltaik aygıtta yarıiletken ve metal kontak arasında doğrultma özelliği gösteren kademeli bir kesitin olabileceği tespit edildi.

1894 de Charles Fritts altın ve farklı bir metal arasına yerleştirilmiş bir selenyum tabakasına basınç uygulayarak ilk muhtemel geniş alanlı güneş pilini elde etti. Takip eden yıllarda bakır-bakır oksit ince film yapılarında, kurşun sülfür ve talyum sülfür yapılarında fotovoltaik etkiler gözlemlendi. Ancak bu dönemlerde araştırmacıları asıl heyecanlandıran selenyum gibi materyallerin fotovoltaik özelliklerinin yanı sıra bu materyallerin fotoiletkenlikleriydi. Aygıt tarafından üretilen akım'ın aygıt yüzeyine düşen ışığın şiddeti ile doğru orantılı olduğu keşfedildi ve fotovoltaik etkinin gelen ışık ile fotoaktif materyallerin dalga boyu ile ilişkili olduğu sonucu elde edildi.

Piece, 1906'da silisyum yarıiletkenin yüzeyine bilinen nokta kontaklar yaparak patent almış ve devam eden sürede yarıiletken yüzeyine metallerin kaplanması ile elde edilen diyotların doğrultucu özelliği tespit edilmiştir (Rhoderick and Williams 1988). Yapılan ilk piller ince film Schottky engelli aygıtlardır. Bu yapılarda hem fotovoltaik etki için gerekli olan tabaka hem de gelen ışığın ekleme erişmesini sağlamak için yarıiletkenin üzerinde büyütülmüş yarısaydam bir metal tabakası kaplanmıştır. 1914 yılında Goldman ve Brodsky tarafından yapılan çalışmaların sonucunda metal-yarıiletken yapılarının fotovoltaik etkisi, yarıiletken-metal arayüzeylerin birisinde akımın akışını engelleyen

bir engelin varlığı ile ilişkilendirildi. 1920'li yıllarda vakum teknolojisinin gelişmesi daha kaliteli nokta kontakların ve dolayısıyla yarıiletken aygıtların yapılmasını sağladı. 1930'lu yıllarda arayüzey oluşumunda, metal ve yarıiletken etkilerinin yanı sıra arayüzeyde potansiyel engelin oluşumu ile ilgili çalışmalar yapıldı ve modeller geliştirildi. Bunun sonucunda 1938 yılında Walter Schottky ve Neville Mott tarafından Schottky-Mott teorisi olarak bilinen metal-yarıiletken eklemlerin teorisi geliştirildi. Bu teoriye göre metal-yarıiletken arayüzeyinde oluşan potansiyel engelin sebebi metal ve yarıiletkenin arasındaki iş fonksiyonları farklıydı.

1950'li yıllara gelmeden, yeni katıhal elektroniklerinde kullanılmak üzere kaliteli silisyum tabakalar (wafer) geliştirildi ve silisyum kristalleri ile yapılmış fotovoltaiik aygıtlardan önemli miktarlarda güç üretildi. 1950'lerde silisyum yarıiletkenin üretiliyor olması ve silisyum elektroniklerinin gelişmesi ile beraber silisyum $p-n$ eklemlerinin elde edilmesine olanak sağladı. Bu durum silisyum yarıiletkenin özelliğini değiştirebilmek ile beraber silisyumun yarıiletken aygıt uygulamalarındaki önemini ve işlevini de arttırdı. Bu kapsamda tabaka yüzeyi gaza maruz bırakılarak n ve p tipi silisyum yarıiletkenleri elde edildi. Ayrıca bir $p-n$ eklemine alt katmana ulaşmak için silisyum yüzeyinin bir kısmını dağlama (etch) prosedürü geliştirildi ve $p-n$ eklem Schottky tipi diyotlardan daha düzenli ve daha iyi bir fotovoltaiik etki elde edildi. Tüm bu gelişmeler araştırmacıları adım adım yüksek güç dönüşüm verimine sahip fotovoltaiik aygıtların üretilmesine ve geliştirilmesine götürdü. Nitekim 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından ilk silisyum güneş pilleri elde edildi. Elde edilen bu güneş pili %6 oranındaki güç dönüşüm verimine sahipti ve bu değer Chapin'in %23'lük teorik güç dönüşüm veriminden uzak olsa da selenyumdan elde ettiği güneş pilinden oldukça yüksek bir değerdı (Chapin *et al.* 1954; Perlin 2014). Perlin'e göre bu sonuçtan sonra güneş ışığından elektrik enerjisi elde etmenin bir devrim olacağını belki de bu araştırmacılar bile tahmin etmemişlerdir.

Güneş pillerinden elde edilen %6'lık verim bu konudaki araştırma çalışmalarının artmasına sebep oldu ve takip eden yıllarda güç dönüşüm verimi önemli bir şekilde artmaya başladı. Fakat bu dönemde güneş pillerinin üretiminde yüksek maliyetler

önemli problem olarak öne çıkıyordu. Güneş pillerinin tahmini üretim bedeli bir Watt başına iki yüz dolar olduğundan bir kaç yıl ciddi manada güneş pillerinden enerji üretimi düşünülmeydi. Buna rağmen, enerji elde etmek için yakıtın kolaylıkla ulaştırılamadığı uzak yerlerde ilk silisyum tabanlı güneş pilleri kullanılarak bu pillerden enerji üretiminin mümkün olduğunu gösterdi. Düşük ağırlığı ve enerji ihtiyacına iyi bir alternatif olması gibi avantajları yüksek maliyetin önüne geçtiğinden silisyum tabanlı güneş pilleri 1950 ve 1960'lı yıllar boyunca uzay araştırmalarında enerji kaynağı olarak kullanılmak üzere yaygın olarak geliştirilmeye devam edildi.

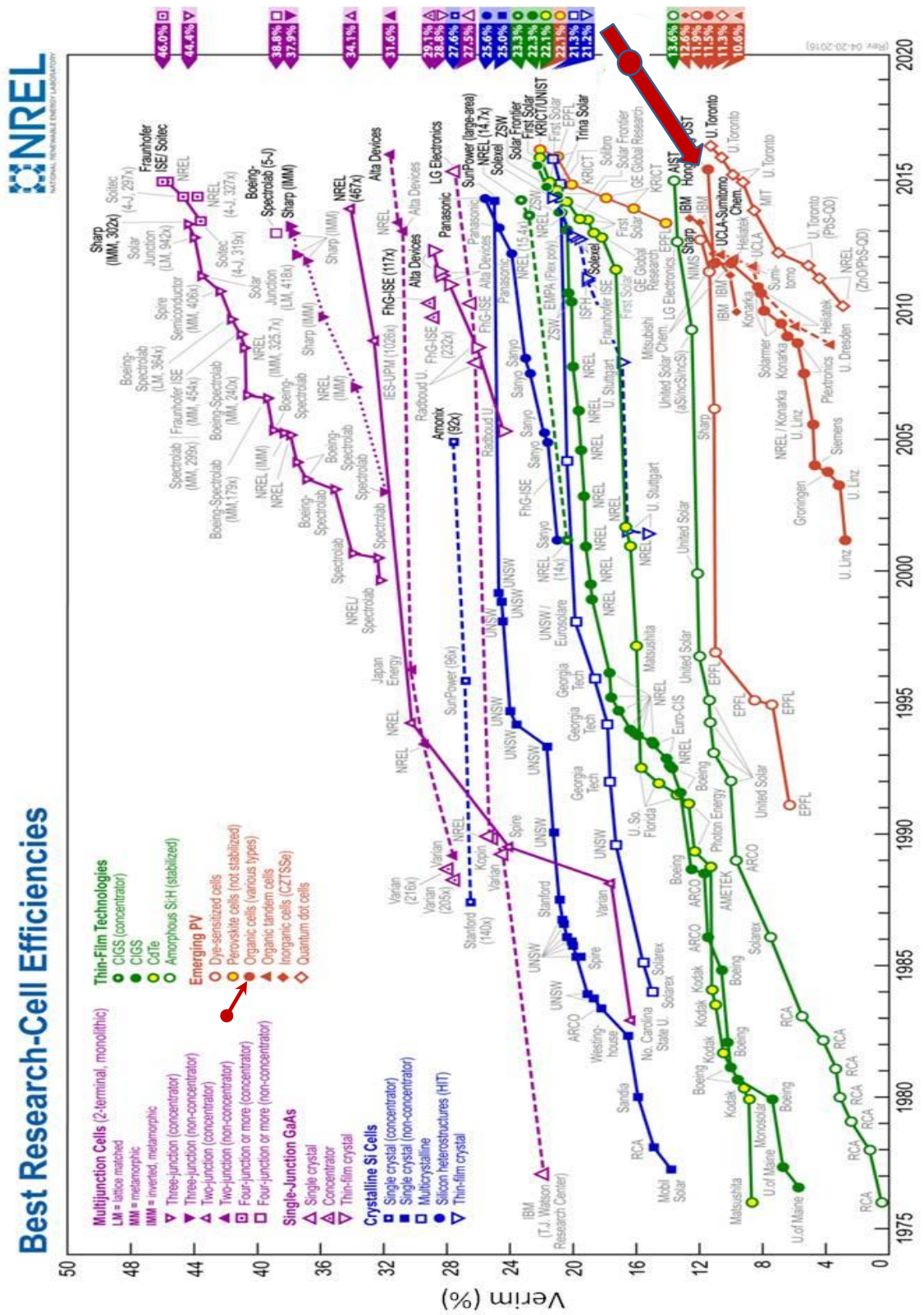
Silisyum tabanlı güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin iyileştirilmesi çalışmalarının yanı sıra 1954'de üretilen bir kadmiyum sülfür $p-n$ ekleminden de %6 verim elde edildi. Takip eden yıllarda galyum arsenik (GaAs), indium fosfat (InP) ve kadmiyum tellür (CdTe) gibi yarıiletkenlerden elde edilecek fotovoltaik aygıtların teorik verimlerinin daha yüksek olduğu anlaşıldı ve bu yarıiletkenlerden $p-n$ eklem elde etme çalışmaları başladı. Ancak, silisyum teknolojisinin gelişmeleri ve mikroelektronik endüstri için önemli bir yer edinmesi silisyum'un vazgeçilmez başlıca fotovoltaik materyal olarak kalmasını sağladı (Shive 1959; Wolf 1972; Green 1990).

1970'li yıllara kadar güneş pilleri, çalışılmaya değer bir konu olarak görülse de günlük hayatta alternatif enerji kaynağı olarak düşünülmeydi. 1973 yılından Petrol İhraç Eden Arap Ülkeleri Birliği'nin (OAPEC) siyasi gelişmelerden kaynaklanan sebeplerden ABD ve Avrupa ülkelerine petrol ambargosu ilan etti. Gelişmiş bu ülkelerin sanayileri petrole bağımlı olduğundan petrol ambargosundan sonra ciddi bir enerji dolayısıyla ekonomik kriz meydana geldi. Enerji krizi yenilenebilir alternatif enerji kaynakları arayışına yol açmış ve bu yönde yapılan araştırmalar daha çok güneş ve rüzgâr enerjisine yönelik olmuştur. Bunun yanı sıra Avrupa kıtasında da alternatif enerji kaynakları olarak kömür ve nükleer reaktörlerden enerji elde etme yolları araştırılmaya başlanmıştır. Fotovoltaikler bu dönemin yoğun ilgi konusu oldu ve araştırma çalışmalarına ciddi kaynaklar aktarıldı. Fotovoltaik aygıt ve fotovoltaik materyallerin daha ucuza üretilmesi ve aygıt verimliliğinin arttırılması için yoğun çalışmalar yapıldı. Artık güneş ışığından enerji elde etmek her ülke için bir stratejiydi ve bu da güneş pillerinin yeniden doğuşu

oldu. Fotovoltaikler için büyük bir problem olarak görülen maliyeti düşürmenin yolları araştırıldı ve polikristal silisyum, amorf silisyum, anorganik ince film materyaller ve organik iletkenler gibi alternatif fotovoltaik materyaller geliştirildi. Daha yüksek güç dönüşüm verimi için farklı eklemlerin bir araya getirilmesi ile tandem (çok eklemli) ve diğer çoklu heteroeklem yapılar geliştirildi. Bu dönemde yapılan çoğu çalışmalar geniş bir ticari gelişime yol açmamasına rağmen, bizim anladığımız fotovoltaik bilimi ve teknolojisinin temeli bu dönemde atıldı (Nelson 2002; Nelson 2003; Aydoğan 2015).

1990'lı yıllarda petrol, kömür gibi fosil yakıtlara alternatif olarak güvenli enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulduğu yönündeki farkındalığın artması ile fotovoltaiklere olan ilgi arttı. Bu dönem boyunca, diğer ekonomik gelişmeler ile beraber fotovoltaiklerin de ticari hacmi ve ekonomisi gelişti. 1990'lı yılların sonunda, fotovoltaikler geleneksel şartlarda elektrik ihtiyacının temin edilmesinin daha pahalı olduğu kırsal bölgeler, telekomünikasyon, navigasyon uygulamaları gibi uzaktan kontrol edilebilen sistemler için enerji kaynağı olarak yarışabilir hale geldi. Bununla beraber üretim maliyetlerinin düşüşü ve yüksek verimlere ulaşılması fotovoltaiklerin pazar payının artmasını sağladı. Günümüzde Si ve GaAs gibi yarıiletkenler ile yapılan güneş pilleri endüstride önemli bir yere sahiptir. Uzay araştırmalarının yanı sıra günlük enerji ihtiyacının karşılanmasında kamusal ve bireysel talepler artmaktadır. Bunun ihtiyacın karşılanması için daha büyük güneş panelleri üretilmekte ve bu paneller ile geniş arazilere döşenerek güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmektedir. Hatta ışık saçılma kayıplarının daha az olduğu baraj sularının yüzeyinin tamamına yakını fotovoltaik panellerle kaplanarak hem panellerin ısınma problemleri minimize edilerek güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretilmekte hemde buharlaşma ile meydana gelecek su kayıplarının önüne geçilmektedir.

Geçmişten günümüze güneş pillerinin tarihsel gelişimi ile ilgili çalışmalar Şekil 2.1'de özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Güneş pili çeşitlerinin gelişim aşamaları (NREL)

Tablodaki veriler incelendiğinde 1975'te yoğun olarak çalışılmaya başlanan güneş pilleri artan verimi ve çeşitliliği ile günümüzde de çalışılmaya devam edilmektedir. İnorganik tek kristal yarıiletkenlerden sonra inorganik ince filmler yoğun olarak çalışılan ve yüksek güç dönüşüm verimine sahip güneş pilleri olarak öne çıkmaktadır. Gelişme safhasında olan çalışmalar ile birlikte günümüzde inorganik güneş panellerinde AM1.5 (1000 W/m^2) ve 25°C şartlarındaki testlerde Si tek kristali için %25,6, GaAs ince filmlerde %29,7 ve InGaP/GaAs/InGaAs gibi heteroeklemlerde %41 verim elde edilmektedir. Bu yapılar modül olarak kararlı bir şekilde yıllarca iş görebilmektedir. Bunun yanı sıra laboratuvar çalışmalarında çok eklemlili güneş pilleri %46, CdTe %21, CIGS gibi yapılarda %23,3 ve perovskitlerde %20 civarında güç dönüşüm verimi değerlerine ulaşılmıştır (Green *et al.* 2003; Green *et al.* 2015; Green *et al.* 2016).

Yüksek güç dönüşüm verimleri elde edilmesine rağmen yarıiletken malzemelerinin maliyetinin yüksek olması, yarıiletkenin üretimi ve fotovoltaik ağıta dönüştürme aşamalarındaki zorluklar ve üretim proseslerinin pahalı teknolojiler gerektirmesi güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmede alternatif çalışmalara zemin hazırlamıştır. Bu bakımdan her geçen gün yeni fotoaktif materyaller ve bu materyaller ile farklı tasarımda fotovoltaik ağıtlar geliştirilmektedir. Kullanımı kolay, düşük maliyetli olması, geniş yüzeylere kaplanma özelliği ve yüksek vakum teknolojisi gerektirmeyen kaplama teknikleri ile organik ince filmler ile yapılan güneş pilleri yaygın bir çalışma konusudur (Schilinsky *et al.* 2002). ABD ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı (NREL) fotovoltaik merkezi verilerine göre güneş pilleri çalışmaları içerisinde verimlerin artırılması ile ilgili üzerinde en çok çalışılan konulardan birisi organik güneş pilleridir.

Organik yarıiletkenler karbon tabanlı yarıiletken özellik gösteren malzemelerdir. Bir organik yarıiletken molekülü içindeki atomlar konjuge olmuş (ardışık tek-çift bağlı yapı hali) π bağları ile bağlıdır ve moleküller arasında zayıf Van der Waals bağları bulunur. Organik güneş pilleri de esasında ışığa tepkili diyotlardır (photodetecting diodes) ve konunun fiziği temelde metal-yarıiletken kontakların çalışma prensibine benzer. Organik güneş pillerinin genel ağıt yapısı, iki farklı elektrot arasında ışığı soğuran bir organik tabakanın var olduğu bir ağıttır. Elektrotlardan birisi yarı saydamdır ve bu

tabaka için genellikle ITO kullanılır. Diğer elektrot ise genellikle alüminyum, altın, gümüş gibi metallerden yapılır (Spanggaard and Krebs 2004).

1995 yılında Yu *et al.* (1995) polimer fotovoltaiik hücrelerin taşıyıcı toplama verimliliği ve enerji dönüşüm verimliliği C₆₀ yarıiletken polimeri veya bu polimerin fonksiyonel türevlerinin harmanlanmasıyla geliştirilebileceğini ifade etmiştir. Bu bağlamda ITO/MEH-PPV/Ca/Al ve ITO/MEH-PPV:PCBM/Ca/Al fotovoltaiik aygıtları yaparak karakterize etmişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen güç dönüşüm verimi %1dir. Elde edilen verim değeri düşük olsa da bu dönemden sonra organik güneş pilleri ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır (Hauch *et al.* 2008).

2001 yılında Linz Organik Güneş Pili Enstitüsünde (LIOS), içerisinde Türk bilim insanı N.S. Sarıçiftçi'nin de bulunduğu farklı araştırmacıların yaptığı çalışmadan elde ettiği sonuçlar organik güneş pilleri için umut olmuştur. Birleşik polimer/metanofulleren karışımına dayanan organik fotovoltaiik aygıtların güç dönüşüm verimliliğinin oluşturulan aktif tabakanın morfolojisinden önemli ölçüde etkilendiğini ve taşıyıcıların (donör ve akseptör) arayüzey alanlarının yetersizliğinden dolayı çok düşük güç dönüşüm verimlerin elde edilmesinde etkili olduğu araştırmacılara tarafından rapor edilmiştir. Bu probleme çözüm olarak MDMO-PPV ((poly)[2-methyl,5(3*,7**dimethyl octyloxy)]-p-phenylene vinylene) ve PCBM ([6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester) organik malzemeleri 1:4 oranında karıştırılıp ayrı ayrı toluen ve klorobenzen çözeltileri ile çözülerek iki farklı örnek hazırlanmıştır. ITO yüzeyine PEDOT:PSS [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)] organik malzemesi ve PEDOT:PSS yüzeyine de MDMO-PPV:PCBM organik aktif tabakası kaplanmıştır. Al ile aktif tabaka arasında iyi omik kontak özelliği gösterdiği için LiF tabakası kaplanmış ve son olarak Al metali kaplanarak aygıt yapısı tamamlanmıştır. Toluene ve klorobenzen ile yapılan filmlerin AFM ölçümleri alınmış, toluen çözücüsüne göre klorobenzen ile yapılan filmin daha düzgün ve pürüzsüz olduğu yüzey yükseltileri arasındaki farkın 1 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. İki farklı çözelti ile hazırlanmış MDMO-PPV:PCBM organik aktif tabakası kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin 80 mW/cm² ışık altında akım-voltaj ölçümleri

alınmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre toluen çözücüsü ile elde edilen organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 2,33 mA/cm², açık devre voltajı (V_{OC}) 0,82 V, dolum faktörü (FF) %50 ve bu değerlere karşılık güç dönüşüm verimi (η) %0,9 olarak elde edilmiştir. Klorobenzen çözücüsü ile elde edilen organik güneş pilinin performansında ciddi anlamda iyileşmeler olduğu kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 5,25 mA/cm², açık devre voltajı (V_{OC}) 0,82 V, dolum faktörü (FF) %61 ve bu değerlere karşılık güç dönüşüm verimi (η) %2,5 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada klorobenzen ile yapılan filmlerde fotonların elektronlara dönüştürmede (dahili verim-IPCE) daha etkin olduğu bu sebeple aygıtın temel güneş pili parametrelerini iyileştirdiği sonucu elde edilmiştir (Shaheen *et al.* 2001).

Schilinsky *et al.* (2002) organik külçe (bulk) heteroeklemlerin (BHJ) *n*-tipi (donor) ve *p*-tipi (akseptör) yarıiletkenlerin karıştırılması ile elde edilebileceğini, bu durumda yük üretimi ve taşınımının kolaylaşabileceğini ifade ettiler. Bu amaç ile yüksek mobilite özelliği, iyi çözelti elde edilme ve film oluşturma özelliklerinin yanı sıra oldukça düşük band aralığı ile P3HT (poly 3-hexylthiophene) polimeri fotodetektör ve fotovoltaiik uygulamalar için önemli bir metaryal olarak keşfedildi. ITO yüzeyine dönel kaplama metodu ile yaklaşık 60 nm PEDOT:PSS kaplandı. PEDOT:PSS yüzeyine aynı metot ile P3HT polimer malzemesinin PC₆₁BM ile karıştırılması ile elde edilen 1:3 ve 1:2 oranında P3HT:PCBM aktif tabakası kaplandı. Aktif tabaka yüzeyine termal buharlaştırma ile Ca ve 100 nm Ag kaplandı. 1:3 oranında ve 350 nm olarak karakterize edilen P3HT:PCBM ile yapılan aygıtın dış kuantum verimliliği (EQE) 550 nm de %76 olarak tespit edilmiştir. Bu değer polimer tabanlı fotovoltaiikler için bu dönemde tayin edilmiş en yüksek değerlerden biridir. Buna karşılık bir güneş ışığına denk gelen (AM1,5) 100 mW/cm² ışık altında elde edilen aygıtın akım-voltaj ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçlarından P3HT:PCBM organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 8,7 mA/cm², açık devre voltajı (V_{OC}) 0,58 V, dolum faktörü (FF) %55 ve bu değerlere karşılık güç dönüşüm verimi (η) %2,8 olarak elde edildi ve bu verim azımsanacak bir değer değildi. Bu sonuçlar göstermiştir ki yüksek kuantum verimi, iyi soğurma dalga boyuna sahip olması ve güç dönüşüm verimindeki etkisi ile külçe heteroeklemler için P3HT polimeri iyi bir alternatiftir (Schilinsky *et al.* 2002).

Padinger *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada kimyasal temizliği yapılmış ITO'nun yüzeyine döner kaplama yöntemi ile 100 nm PEDOT:PSS organik elektrodu kaplandı ve aynı yöntem ile PEDOT:PSS üzerine klorobenzen ile çözülmüş yaklaşık 120 nm P3HT:PCBM organik aktif tabakası kaplandı. Son olarak termal buharlaştırma yöntemiyle 0,6 nm LiF ve 60 nm Al kaplanarak organik güneş pilli elde edildi. Elde edilen güneş pilinin dış kuantum verimi %70 ve 80 mW/cm² ışık altında güç dönüşüm verimi %3,5 olarak elde edilmiştir.

P3HT:PCBM heteroekleminin güç dönüşüm verimine etkisi organik güneş pillerinin gelişimi için önemli bir aşama sağladı. 2004 yılında organik güneş pili ile ilgili çalışmaların başlamasından kısa bir süre sonra ulaşılan güç dönüşüm verimi %3,5-4 civarındadır. Bu değer inorganik fotovoltaiklere göre düşük olabilir ancak üretim kolaylığı, geniş yüzeylere kaplanıyor olması, farklı kombinasyon elde etme olasılığı, esnek yapıların elde edilmesine imkân tanınması ve inorganik malzemelere göre düşük maliyetli olması bu alanda yapılan çalışmaların devamlılığını sağlamıştır (Brabec 2004). 2007 yılında yeni materyallerin geliştirilmesi, farklı malzemeler ile çoklu eklemlerin oluşturması ile bu verimi %4-4,5'e yükseltmiştir. Organik güneş pillerinin verimlilikleri düzenli olarak gelişirken, kararlılıkları konusunda sınırlı veri bulunmaktadır ve bu yönde çalışmalar da devam etmektedir (Hauch *et al.* 2008).

Reese *et al.* 2008 tarafından yapılan çalışmada P3HT:PCBM organik güneş pillerinin oksijen, nem ve sürekli ışığa maruz bırakmanın aygıt kararlılığı üzerindeki etkisini araştırıldı. ITO yüzeyine dönel kaplama yöntemiyle PEDOT:PSS ve bunun üzerine aynı metot ile 600 rpm'de klorobenzen ile çözülmüş organik P3HT:PCBM aktif tabakası kaplandı. Son olarak aktif tabaka yüzeyine eldivenli kabine bütünleştirilmiş termal buharlaştırma sistemi ile 20 nm Ca ve 100 nm Al metali kaplandı. Ayrıca Ca/Al dışından elektrot olarak aynı yöntem ile Mg:Ag/Ag, Ag/Ag, Ba/Al, LiF/Al, Al/Al yapıları kullanıldı. Yapılan aygıtlardan farklı deney gurupları oluşturuldu ve elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. İlk önce organik aygıtların karanlık ve inert ortamda kararlılığı incelendi. Eldivenli kabin şartlarında altı hafta boyunca yapılan ölçümlerden Ca/Al ve LiF/Al elektrotlarından oluşan aygıtların bozulmadığı ve güç dönüşüm verimlerinin

hemen hemen sabit kaldığı sonucu elde edildi. Buna karşın Ag/Ag elektrotlarının kullanıldığı aygıtların en kararsız aygıtlar olduğu ve çok çabuk bozulduğu tespit edildi. Bu sebeple çalışmanın diğer aşamaları Ca/Al elektrotlar ile yapılan aygıtlar ile gerçekleştirildi. İkinci aşamada Ca/Al elektrodu ile yapılan numuneler eldivenli kabin ortamında hem sabit ışık altında bırakıldı hem de bir güneş ışığının %10'u kadar (bir güneş ışığı 1000 W/m^2 dir) aydınlatılmış durumda bırakıldı. Aynı periyotlarda yaklaşık 100 saat boyunca yapılan ölçümlerden ilk 10-20 saat aralığında aygıtlarda büyük bozulmalar olduğu ve açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) dolayısıyla güç dönüşüm veriminin düştüğü sonucu elde edildi. Sonraki süreçte bozulmanın çok yavaş olduğu tespit edildi. Ayrıca %10 kadar aydınlatılmış duruma göre tamamen aydınlatılmış (1000 W/m^2) ortamdaki aygıtın daha çok bozulduğu ve %10 kadar aydınlatılmış aygıtın ilk 15 saat sonunda hemen hemen tüm parametrelerinin sabit kaldığı sonucu elde edildi. Üçüncü aşamada eldivenli kabin ortamında numunelerden biri sabit ışık altında bırakıldı, diğeri de bir güneş ışığının %10'u kadar aydınlatılmış durumda bırakıldı ve üçüncü numune atmosfer ortamında 1000 W/m^2 ışığa maruz bırakıldı. 10 saatin sonunda yapılan ölçümlerde %10 ışık altındaki aygıtın çok az bozulduğu (verim %3,95'ten %3,51'e düşmüştür), tam ışık altındaki aygıtın daha fazla bozulduğu (verim %3,97'ten %1,47'e düşmüştür) ve atmosfer ortamındaki aygıtın hemen hemen tamamen bozulduğu sonucu elde edildi.

Baek *et al.* (2010) tarafından farklı oranlarda karıştırılan organik malzemelerin organik güneş pillerinin karakteristik parametreleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Klorobenzen çözücüsü ile hazırlanmış P3HT:PCBM çözeltisinde P3HT oranını %20, %30, %40, %50, %60, %70 ve %80 olarak değiştirmiştir. Farklı oranlarda P3HT karıştırılmış P3HT:PCBM ince filmlerinin soğurma, XRD, AFM ve TEM ölçümleri alınmıştır. Soğurma ölçümleri sonuçlarına göre karışımdaki P3HT oranı arttıkça P3HT:PCBM filminin soğurma şiddeti artmış ve maksimum soğurma noktasında yüksek dalga boyuna doğru kaymalar gözlemlenmiştir. XRD sonuçlarından P3HT:PCBM filminin yaklaşık 2θ da $5,5^\circ$ civarında keskin XRD pikleri görülmüştür. Karışımdaki P3HT oranı arttıkça bu piklerini şiddetinin arttığı %50 ile %60 oranındaki P3HT:PCBM piklerinin daha keskin ve belirgin olduğu sonucu elde edilmiştir. AFM görüntülerinde karışımdaki

P3HT oranının azalması ile P3HT:PCBM filminde lokal bölgelerin oluştuğu P3HT oranının artması ile düzensizliklerin ortadan kalktığı görülmüştür. Benzer sonuçlar TEM görüntülerinden de elde edilmiş, %30 ile %50 arasındaki P3HT oranında daha düzenli yapılar elde edilmiştir. Kimyasal temizliği yapılmış ITO yüzeyine döner kaplama yöntemi ile 6000 rpm de ve 10 s de PEDOT:PSS organik elektrodu kaplandı ve 130 °C de 10 dakika tavlandı. Aynı yöntem ile değişen oranlarda P3HT karıştırılmış P3HT:PCBM organik aktif tabakası 4000 rpm de ve 5 s de kaplandı. Son olarak P3HT:PCBM yüzeyine termal buharlaştırma yöntemiyle 100 nm Al kaplanarak farklı karakteristikte organik güneş pilleri elde edildi ve her bir güneş pilinin elektriksel ölçümleri ile temel güneş pili parametreleri belirlendi. P3HT:PCBM çözeltisinde %20, %30, %40, %50, %60, %70, %80 oranında P3HT kullanılması ile elde edilen güneş pilinin sırasıyla kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC} , mA/cm²) 2,21, 5,40, 7,33, 9,35, 9,84, 7,78, 2,56 ve güç dönüşüm verimi (η) %0,40, %1,20, %2,44, %3,37, %3,20, %1,66, %0,29 olarak elde edilmiştir. Güneş pili parametrelerine göre karışımdaki P3HT oranının artması ile aygıtın J_{SC} 'si artmış dolayısıyla güç dönüşüm verisi artmıştır. Ancak %60 oranından sonra aygıt olumsuz etkilenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre P3HT:PCBM karışım oranlarının malzemenin optik, morfolojik özelliklerinin değişmesinde ve malzemenin kristal yapısının oluşmasında etkili olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda farklı oranlarda karıştırılan organik malzemelerin aygıt performansını değiştirdiği, %50 ile %60 oranındaki P3HT ile yapılan P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pillerinin yüksek verimde çalıştığı sonucu edilmiştir.

Liu *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada LiF'in organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimi üzerindeki etkisini ortaya çıkarmıştır. Hol toplayıcı tabaka olarak kullanılan ITO yüzeyine döner kaplama yöntemi ile 2000 rpm de ve 50 s de PEDOT:PSS kaplanmış ve azot gazı ortamında 110 °C de 20 dakika tavlansmıştır. Aynı yöntem ile klorobenzen ile hazırlanan 1:1 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM organik aktif tabakası 1000 rpm de ve 50 s de kaplandıktan sonra 130 °C de 20 dakika tavlandı. Al ile aktif tabaka arasına termal buharlaştırma yöntemi ile tampon katman olarak farklı kalınlıklarda sade LiF ve C₆₀/LiF kaplandı. Son olarak bu katmanlar üzerine aynı yöntem ile Al kaplanarak aygıt fabrikasyonu tamamlandı. Elde edilen aygıtların

elektriksel ölçümleri ile temel güneş pili parametreleri tayin edildi. Ölçüm sonuçlarından elde edilen bulgulardan 1 nm LiF kaplandığında aygıtın kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 9,15 mA/cm² ve güç dönüşüm verimi (η) %3,01 olarak tespit edilmiştir. LiF kalınlığı arttırıldığında aygıt performansını olumsuz etkilediği, buna göre aygıtın kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 7,73 mA/cm² ve güç dönüşüm verimi (η) %2,02'e düşmüştür. Bu değişime karşılık aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) hemen hemen sabit (0,57 V) kalmıştır. Benzer şekilde metalden önce 5 nm C₆₀ ve üzerine de 1 nm LiF kaplandığında (C₆₀/LiF) organik güneş pilinin performansının arttığı dolum faktörünü (FF) %57,8'den %68,8'e ve güç dönüşüm verimini (η) %3,01'den 3,51'e çıkarmıştır. Aygıt tasarımında C₆₀ kalınlığı azaltılıp buna karşılık LiF kalınlığı arttırıldığında aygıtın temel güneş pili parametrelerinde iyileşmeler gözlenmiştir. Nihai olarak aktif tabaka yüzeyine 2 nm C₆₀ ve 4 nm LiF kaplandığında aygıtın kısa devre akım yoğunluğu, dolum faktörü ve güç dönüşüm verimi sırası ile 9,27 mA/cm², %70,2 ve %3,58 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar göstermiştir ki aktif tabaka ile metal elektrot arasına kaplanan LiF veya C₆₀/LiF tampon tabakaları kontak direncini azaltmış, yük iletkenliğini arttırmış dolayısıyla aygıtın dolum faktörünü ve güç dönüşüm verimini arttırmıştır.

Yanagidate *et al.* (2014) tarafından donör tipi P3HT organik malzemesi yerine PTB7 (polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene) organik malzemesi kullanarak yaptığı çalışmada LiF (Lityum florür) tabakasının organik güneş pillerinin temel karakteristiklerini değiştirmedeki etkisini ortaya çıkarmıştır. Dönel kaplama metoduyla ITO yüzeyine PEDOT:PSS ve aynı yöntem ile PEDOT:PSS yüzeyine 1000 rpm de PTB7:PC₇₁BM aktif tabakası kaplanmıştır. Termal buharlaştırma yöntemiyle organik aktif tabaka yüzeyine 2 nm LiF ve son olarak Al metali kaplanarak organik güneş pilinin fabrikasyonu tamamlanmıştır. Ayrıca benzer aşamalar tekrarlanarak LiF katmanı olmadan referans aygıt yapılmıştır. Elektriksel ölçümler ile organik güneş pilinin temel parametreleri tayin edilmiştir. Buna göre referans organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 10,0 mA/cm², açık devre voltajı (V_{OC}) 0,58 V, dolum faktörü (FF) %40 ve güç dönüşüm verimi (η) %2,31 olarak elde edilmiştir. Aygıt tasarımında 2 nm LiF tabakası kullanıldığında güneş piline ait temel parametrelerin hepsinde belirgin artış

gözlenererek J_{SC} 10,4 mA/cm², V_{OC} 0,78 V, FF %50 ve η %4,02 olarak elde edilmiştir. Ayrıca LiF katmanı aygıtın seri direncini (R_S) 21,1 Ω -cm²'den 12,8 Ω -cm²'ye düşürmüş ve paralel direncini (R_{SH}) 165 Ω -cm²'den 286 Ω -cm²'ye yükselterek aygıt performansının olumlu değişmesinde etkili olmuştur. Bu çalışmada elde edilen bulgulara göre LiF tabakasının varlığı LiF/Al ekleminin daha düşük iş fonksiyonunun oluşmasını sağlamıştır. Öte yandan LiF tabakası kimyasal etkilerin aktif tabakaya difüze olmasını engellemiş ve elektronların süpürülmesini kolaylaştırarak aygıt performansını yükseltmiştir.

Hsu *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada p-Ni_(1-x)O:Li/n-Si/LiF/Al inorganik güneş pillerinde farklı kalınlıklarda LiF'in aygıt performansına etkisi incelenmiştir. RF saçtırma tekniği ile *n*-Si yüzeyine p-Ni_(1-x)O:Li kaplanmış ve Al metal kontakten önce termal buharlaştırma tekniği ile *n*-Si yüzeyine 12 Å, 15 Å, 18 Å ve 20 Å LiF kaplanmıştır. Aygıt tasarımında LiF tabakası yokken aygıtın kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 18,1 mA/cm², dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimi (η) sırası ile %57, 5 ve %4, 20 olarak hesaplanmıştır. Kontakten önce 12 Å LiF tabakası kaplandığında aygıtın J_{SC} değeri 20,40 mA/cm², FF değeri %63,4 ve η değeri %5,67 olarak hesaplanmıştır. LiF kalınlığı 15 Å'a çıkarıldığında güneş pilinin J_{SC} değeri 21,33 mA/cm², FF değeri %67,0 ve η değeri %6,31 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler p-Ni_(1-x)O:Li/n-Si/LiF/Al güneş pili tasarımı için en yüksek değerlerdir. LiF katmanının kalınlığı daha da arttırıldığında aygıt performansını olumsuz etkilemiş ve güç dönüşüm verimini düşürmüştür.

Um *et al.* (2016) tarafında yapılan benzer bir çalışmada *n*-Si tabanlı inorganik güneş pili tasarımında farklı kalınlıklarda MoO_x ve LiF tabakalarının oluşturduğu MoO_x/Al ve LiF/Al eklemlerin aygıt performansına etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgularda referans güneş piline göre 2,5 nm MoO_x tabakası güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) 21,7 mA/cm²'den 27,2 mA/cm²'e ve güç dönüşüm verimini (η) %0,1'den %4,4'e çıkarmıştır. MoO_x tabakasının kalınlığı 10 nm'ye çıkarıldığında aygıtın kısa devre akım yoğunluğunu 30,6 mA/cm², fill faktörü %73,2 ve güç dönüşüm verimi %12,8 olarak elde edilmiştir. Aygıt tasarımında kullanılan 0,5 nm LiF tabakası referans güneş piline göre kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) 34,0

mA/cm^2 'den $35,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 'e ve güç dönüşüm verimini (η) %12,5'ten %13,1'e çıkarmıştır. Bu çalışmadaki sonuçlar göstermiştir ki aktif tabaka ile metal arasına kaplanan tampon tabakalar fotovoltaiik aygıtların temel karakteristik parametrelerinde iyileşmeler sağlamıştır. Bu sonuçlar Kim *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmalar ile de desteklenmektedir. Aygıt tasarımında yapılan kombinasyonların fotovoltaiik aygıt parametrelerinin değişimine etkisi yapılan çalışmada açıkça ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra fotoaktif malzemeye dışarıdan farklı özellikte malzemenin katkılanması, fotoaktif tabakanın optik ve morfolojik özelliklerini değiştirebilir. Bunun sonucunda organik güneş pilinin soğurma şiddetini, taşıyıcı konsantrasyonunu, taşıyıcı mobilitesini ve dolayısıyla güç dönüşüm veriminin artırılmasında etkili olabilir (Xue *et al.* 2011).

Zhang *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada sürfaktan oleik asit (OA) ile sentezlenmiş 10 nm boyutlarındaki Fe_3O_4 inorganik nanoparçacıkların organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimi üzerindeki etkileri araştırıldı. Cloroform ile çözeltisi hazırlanmış ağırlıkça 1:0,8 oranındaki organik P3HT:PCBM fotoaktif tabaka malzemesine ağırlıkça 0,009, 0,018, 0,036 ve 0,09 oranında Fe_3O_4 inorganik nanoparçacıkları katkılındı. Döner kaplama metodu ile PEDOT:PSS kaplı ITO yüzeyine Fe_3O_4 inorganik nanoparçacıkları katkılanmış P3HT:PCBM organik fotoaktif tabakası kaplanarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pili yapısı elde edildi. Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmadan elde edilen güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) $8,41 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ve güç dönüşüm verimi (η) %2,62 olarak elde edilmiştir. Fotoaktif tabakaya sırasıyla 0,009 ve 0,018 oranında Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılındığında sırasıyla güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu $9,19 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ve $9,55 \text{ mA}/\text{cm}^2$, güç dönüşüm verimi %2,62 ve %3,10 olarak artmıştır. Katkılama oranı 0,09 olarak arttırıldığında aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) değişmezken (0,61 V) kısa devre akım yoğunluğu $8,32 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ve güç dönüşüm verimi (η) %2,50 olarak değişmiştir. Sonuç olarak organik aktif tabakaya inorganik Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılındığında organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu dolayısı ile güç dönüşüm verimini arttırmıştır. Ancak katkılama oranı daha fazla arttırıldığında (0,09) hem kısa devre akım yoğunluğu hem de aygıtın güç dönüşüm verimi azalmıştır. Bu çalışma göstermiştir ki

fotoaktif tabakaya belirli bir oranda inorganik nanoparçacıklar katkıldığında organik güneş pilinin karakteristik parametrelerinde iyileşme sağlanabilir.

González *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada termik ayrışma (Thermal decomposition) ile sentezlenen ve toluen ile çözelti haline getirilmiş Fe_3O_4 nanoparçacıklarının P3HT:PC₆₀BM fotoaktif tabakalı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Toluene ile çözelti olarak hazırlanmış 1:1 oranındaki P3HT:PC₆₀BM organik malzemesine hacimce %0,1, %0,6, %0,8, %1,05, %2, %3 ve %4 Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmıştır. Farklı oranlarda Fe_3O_4 katkılı ve referans P3HT:PC₆₀BM organik malzemesi dönel kaplama metodu ile PEDOT:PSS (pH 1000) kaplı ITO yüzeyine 2000 rpm ve 30 s de kaplanmıştır. Elde edilen referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ve Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı organik güneş pillerinin akım-voltaj ölçümleri ile temel güneş pili parametreleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre %0,6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı aygıtın güç dönüşüm verimini (η) referans aygıtı göre %3,05 ten %3,37 ye çıkarmıştır. Benzer şekilde güneş pilinin dolum faktörünü (FF) yaklaşık %12'lik artış ile %56,5 ten %63,5'e çıkarmıştır. Organik aktif tabakaya %0,8 ve daha fazla oranda inorganik Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkıldığında aygıt performansına olumsuz etki yapmıştır. Hem açık devre voltajını (V_{OC}) hem de kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) dolayısıyla aygıtın güç dönüşüm verimini (η) düşürmüştür. Bu sonuçlar göstermiştir ki optimum oranda katkılanan nanoparçacıklar düşük rekombinasyon akımlarının oluşumunda etkili olmuş ve eksiton yaşam süresini uzatarak aygıtın güç dönüşüm veriminin yükselmesini sağlamıştır.

Sahare *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada P3HT:PCBM organik aktif tabakasına gümüş (Ag) nanoparçacıkları ve grafen (Gr) katkılanarak fotoaktif katmandaki yük taşıma mekanizmalarının iyileştirilmesi ile organik güneş pillerinin verimliliğini arttırmanın yolları araştırıldı. AFM ölçümleri ile yapılan filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiş ve Gr katkılanması ile P3HT:PCBM filminin yüzey morfolojisi hemen hemen tamamen değişmiş, Ag nanoparçacıkları ise film morfolojisinde çok küçük değişime sebep olmuştur. Soğurma ölçümlerinden Ag ve Gr'nin P3HT:PCBM filminin soğurma şiddetini ve filmin ışığı tutma kabiliyetini arttırdığı sonucu elde edildi. Yapılan

uzay yükü sınırlamalı iletimi (Space Charge Limited Conduction (SCLC)) ölçümlerinden organik malzemeye katkılanan Gr ve Ag nanoparçacıkları yük iletiminde etkin olabileceği sonucu elde edildi. Bu çalışmada elde edilen diğer bir sonuç da; P3HT:PCBM organik malzemesine Gr katkılanması ile taşıyıcı mobilitesinin artabileceği bunun da organik güneş pili uygulamalarında yüklerin taşınımını ve iletimi arttırarak güç dönüşüm veriminin arttırılmasında etkili olabileceği sonucudur.

Gollu *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada P3HT:PCBM katı heteroroeklem organik güneş pillerinin (BHJ-OCSs) hem elektron taşıma tabakası (ETL) hem de fotoaktif tabakanın modifikasyonu ile temel güneş pili parametrelerinin değişimi incelenmiştir. Bu kapsamda hol taşıma tabakası olarak kullanılan ZnO'ye kütlece %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 oranında rGO (indirgenmiş grafen oksit) katkılanmıştır. Bununla beraber 1:1 oranında karıştırılmış ve klorobenzen ile çözülmüş P3HT:PCBM fotoaktif tabakasına ise ayrı ayrı %20 oranında Au ve Ag nanoparçacık ve nanorod katkılanmıştır. ITO yüzeyine püskürtme (sprey) yöntemi ile 60 nm ZnO ve rGO katkılı ZnO kaplanarak elektron taşıma tabakası elde edilmiştir. Döner kaplama yöntemi ile 2000 rpm'de 100 nm kalınlıkta referans P3HT:PCBM ve Au, Ag katkılı üçlü P3HT:PCBM aktif tabakası kaplanmıştır. Son olarak termal buharlaştırma yöntemi ile hol taşıma tabakası olarak 20 nm MoO₃ ve metal elektrot olarak 100 Ag kaplanarak inverted (ters çevrilmiş) organik güneş pili fabrikasyonu tamamlanmıştır. Katkılı ve katkısız ZnO ve P3HT:PCBM'in soğurma ölçümleri alınmış 400 nm den daha büyük dalga boyunda rGO katkılanması ile ZnO'nun soğurma şiddeti artmıştır. Benzer şekilde Au ve Ag nanorod/nanoparçacıkları P3HT:PCBM'in soğurma şiddetini arttırmıştır. Soğurma grafiklerinde hem Au'da hem de Ag'de nanoparçacıklara göre nanorodlar soğurma şiddetini arttırmada daha etkili olduğu görülmüştür. Yapılan aygıtların dış kuantum verimi (EQE) ölçümleri alınmış Au ve Ag'nin aygıtların kuantum verimini arttırdığı fakat Au nonorod katkılı aygıtlarda belirgin bir artış tespit edilmiştir. Yukarıda ayrıntıları verilen her aygıtın 100 mW/cm² ışık altında akım-voltaj ölçümleri alınarak güç dönüşüm verimi (PCE) hesaplanmıştır. ZnO'ya rGO katkılanması ile aygıtın güç dönüşüm verimi %3,13'ten %3,81'e çıkarılmıştır ve bu verim %0,4 rGO katkılanması ile elde edilmiştir. P3HT:PCBM'e Ag nanoparçacık katkılандığında aygıtın güç

dönüşüm verimini %3,77'den %4,21'e ve Ag nanorod katkılıandığında %3,77'den %4,37'e çıkarmıştır. Benzer şekilde aktif tabakaya Au nanoparçacık katkılıandığında güneş pilinin dönüşüm verimini %3,77'den %4,44'e ve Au nanorod katkılıandığında %3,77'den %4,85'e çıkardığı sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar göstermiştir ki aktif tabakaya katkılanan nanoparçacık veya nanorodlar aktif tabakanın soğurma şiddetini arttırmış ve yük taşınımını arttırarak yapılan aygıtlardan yüksek güç dönüşüm verimi elde edilmesini sağlamıştır.

Zhang *et al.* (2017) tarafından yapılan çalışmada yaklaşık 11 nm boyutlarında Fe_3O_4 nanoparçacıklarının P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi araştırılmıştır. 1:1 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM aktif tabakasına katkılanan nanoparçacıkların referans aygıtı göre güç dönüşüm verimini %2,24'ten %2,70'e çıkardığı sonucu elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada aygıt tarasımında farklı kalınlıklarda P3HT:PCBM tabakası denenmiş 90 nm'de daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kalınlığı azalan P3HT:PCBM filmde eksitonların küçük olan difüzyon uzunlukları göz önüne alındığında güç dönüşüm veriminin artması beklenir. Ancak ince filmlerin ışığı soğurma şiddeti azalacağından dış kuantum verimi dolayısıyla güç dönüşüm verimi azalır. Bu çalışmada kalınlığın azalması ile verimin artması aktif tabakaya katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının soğurmayı ve taşıyıcı transferini arttırması ile açıklanmıştır.

Son olarak aktif tabaka malzemesi dışında organik güneş pili tasarımında kullanılan katkı malzemelerinin güç dönüşüm verimi üzerindeki etkisi Lim *et al.* (2016) tarafından yapılan kapsamlı bir çalışma ile ortaya koyulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuç şudur; aktif tabakaya ya da benzer şekilde yük taşıma tabakalarına katkılanan nanoparçacık malzemeleri aktif tabakanın soğurmasını arttırabilir, yük taşınımı ve difüzyonunu arttırabilir dolayısıyla organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimini arttırabilir. Genel olarak yapılan farklı çalışmalarda katkı malzemelerinin P3HT:PCBM fotoaktif tabakalı organik güneş pili parametrelerine etkisi çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı çalışmalarda nanomalzeme katkılanmış P3HT:PCBM aktif tabakalı organik güneş pillerinin temel güneş pili parametrelerinin değişimi

Katkılanan Malzeme	J _{SC} (mA/cm ²)		V _{OC} (V)	FF (%)	η (%)	Yıl	Referans
Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	-	-	-	3,30	2011	Xue <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	-	-	-	3,40		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	10,65	0,57	57	3,49	2011	Wang <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	11,18	0,63	61	4,36		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	4,78	0,55	40	1,05	2011	Paci <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	7,03	0,61	48	2,06		
Fe ₃ O ₄ NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,41	0,61	51	2,62	2011	Zhang <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,55	0,61	53	3,10		
Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,27	0,60	53	2,64	2012	Paci <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,86	0,60	64	3,76		
Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,27	0,6	53	2,64	2012	Spyropoulos <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,77	0,6	63	3,71		
Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,98	0,61	68	3,67	2013	Jankovic <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,80	0,60	67	3,93		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,99	0,64	0,62	3,60	2013	Li <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	10,61	0,64	0,63	4,30		
Au NRs	<i>Ref. Değer</i>	7,97	0,62	66	3,58	2013	Xu <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	8,73	0,62	64	3,17		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,37	0,63	65	3,44	2014	Shen <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,50	0,64	65	4,14		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,49	0,62	59	3,10	2015	Woo <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	9,29	0,64	59	3,49		
Fe ₃ O ₄ NPs	<i>Ref. Değer</i>	-	-	-	3,05	2015	González <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	-	-	-	3,37		
Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	9,49	0,62	63,4	3,77	2016	Gollu <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	10,61	0,63	63,6	4,21		
Ag NRs	<i>Ref. Değer</i>	9,49	0,62	63,4	3,77	2016	Gollu <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	11,00	0,63	63,6	4,37		
Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	9,49	0,62	63,4	3,77	2016	Gollu <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	11,17	0,63	63,7	4,44		
Au NRs	<i>Ref. Değer</i>	9,49	0,62	63,4	3,77	2016	Gollu <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	12,21	0,63	63,7	4,85		
Cu-Au NPs	<i>Ref. Değer</i>	8,24	0,64	61,1	3,28	2016	Tang <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	10,9	0,64	52,3	3,71		
Au-Ag NPs	<i>Ref. Değer</i>	7,29	0,58	49,2	2,24	2016	Tzounis <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	7,99	0,56	54,4	2,69		
Fe ₃ O ₄ NPs	<i>Ref. Değer</i>	-	-	-	2,24	2017	Zhang <i>et al.</i>
	<i>Yeni Değer</i>	-	-	-	2,70		

2.2. Heteroeklemler

Yasak enerji aralıkları farklı iki yarıiletkenin oluşturduğu eklem **heteroeklem** olarak ifade edilir. Bir başka ifade ile bir tarafı p -tipi diğer tarafı n -tipi iki yarıiletkenin oluşturduğu p - n yapısı bir heteroeklemdir. Diyot, transistör, tristör ve bazı optoelektronik aygıtlar gibi yarıiletken tabanlı aygıtlar heteroeklem yapılarına örnek verilebilir. Bu yapıların en büyük avantajı ve özelliği enerji engellerinin kontrol edilmesi sayesinde yük taşıyıcıların iletimlerinin kontrol edilmesi ve özellikle optoelektronik aygıtlarda heteroyapının optik ışımayı hapsedebilme kabiliyetidir. Heteroyapılar izotip ve anizotip olmak üzere iki türde incelenebilir. Şayet her iki yarıiletken aynı tipte katkıya sahipse (her ikisi n -tipi ya da p -tipi) bu tip yapılar izotip heteroeklemler, şayet katkı tipleri farklı ise (biri n -tipi diğeri p -tipi) bu tip yapılar anizotip heteroeklemler olarak adlandırılır.

Fotovoltaik aygıtlar (PV) ile ışık yayan diyotlar (LED), yüksek verimli aygıt tasarımları sağlayan en önemli elektrik ve optik özelliklere sahip heteroeklemlerdir. Aygıtı giren veya aygıtı terk eden bölgedeki fotonların yolu üzerinde geniş band aralıklı bir yarıiletken tasarımı yapılarak foton soğurması önemli ölçüde azaltılabilir. Örneğin 250 nm dalga boyunda soğurma gerçekleştiren ≈ 5 eV yasak enerji aralığına sahip bir malzeme bu işlevi görebilir. Band aralıkları farklı biri p ve diğeri n -tipi yarıiletken ile oluşturulan bir LED heteroyapıda (p -tipi) $E_{g1} < (n\text{-tipi}) E_{g2}$ ise küçük band aralıklı yapıda elektron ile holün rekombinasyonu sonucu ortaya çıkan fotonlar önemli ölçüde büyük band aralıklı yarıiletken tarafından yeniden soğurulmayacaktır. Güneş pili uygulamalarında belirli bir dalga boyundaki ışık (örneğin elektromanyetik dalga spektrumunda görünür bölge spektrumundaki ışık) geniş band aralıklı bir yarıiletkenden geçerek bir dar band aralıklı yarıiletkendeki ekleme ulaşır. Bu şekilde eklemden uzakta istenmeyen ışık soğurulmalarından kaçınılmış olur ve rekombinasyon verimi artırılır (Aydoğan 2015).

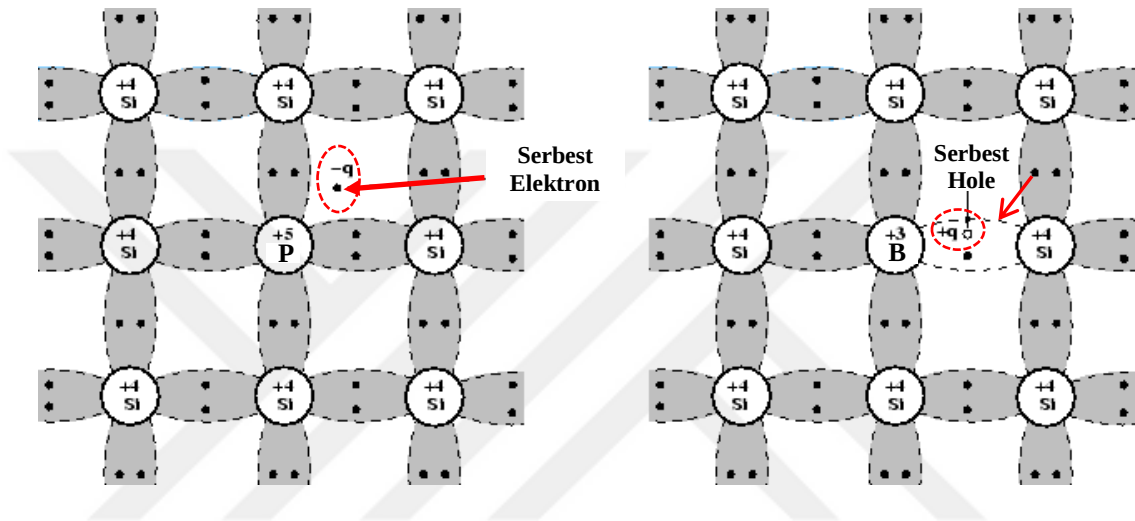
2.2.1. Yarıiletkenlere n ve p tipi özelliği kazandırma

Yarıiletkenlerin gerçek özelliği yarıiletkene katkı atomlarının küçük ve kontrollü bir miktarının ilave edilmesi ile anlaşılabilir. Asal bir yarıiletkene katkılama işleminin yapılması yarıiletkenin elektriksel karakteristiklerini önemli ölçüde değiştirebilir ve bu işlem yarıiletken devre elemanlarının fabrikasyonunda önemlidir. Asal bir yarıiletkene dışarıdan kirlilik atomları katkılanırsa yarıiletkene n -tipi ya da p -tipi özellik kazandırılabilir.

Kovalent bağ yapan IV. grup elementi silisyumu (Si) göz önüne alalım. Si elementine beş valans elektronuna sahip V. grup elementi fosfor (P) katkıldığında, fosforun elektronlardan dördü Si atomları ile bağ yapacak ve fosfor atomuna daha zayıf bağlanan beşinci elektron atomdan ayrılarak örgüde serbest dolaşacaktır. Bu valans elektronu **donor** (verici) elektronu olarak adlandırılır. Eğer donor elektronu küçük bir termal enerji kazanırsa, geride pozitif olarak yüklenmiş bir fosfor bırakarak iletkenlik bandı içerisine çıkabilir. Pozitif yüklü iyon kristal içerisinde sabitken, iletkenlik bandı içerisindeki bu elektron, kristal boyunca hareket ederek bir akım oluşturabilir. İletkenlik bandına bir elektron veren kirlilik atomları donor kirlilik atomları olarak adlandırılır. Donor kirlilik atomları valans bandında hol oluşturmaksızın, iletkenlik bandında elektron oluştururlar. Bu şekilde elde edilen malzemeler **n -tipi yarıiletken** olarak adlandırılır.

Eğer IV. grup elementi silisyuma kirlilik atomu olarak üç valans elektronuna sahip III. grup elementi bor (B) katkılanırsa, B'nin valans elektronlarının hepsi Si ile kovalent bağ yapar. Bu durumda Şekil 2.2'de görüldüğü gibi B'nin bir kovalent bağlama pozisyonu boş kalır. Örgüde Si atomuna ait bir elektron bu boş pozisyonu doldurursa bor atomunun net yük durumu negatif olacağından dolayı bu elektronun enerjisi valans elektronlarının enerjisinden daha büyük olacaktır. Sonuç olarak bor atomları ile oluşturulan boş pozisyonlar Si atomları ile doldurulur ve bu durumda örgüde sürekli valans bandında yeni boşluklar oluşur. Boşaltılmış elektronların pozisyonları yarıiletken malzeme içerisindeki holler olarak düşünülebilir. Negatif olarak yüklenmiş bor atomu

kristal içerisinde sabitken, hol kristal boyunca hareket ederek bir akım oluşturabilir. III. grup elementi valans bandından bir elektron kopardığı için **akseptör** (alıcı) kirlilik atomu olarak adlandırılır (Wittmann 1966; Sağlam and Ateş 2012). Bu şekilde elde edilen malzemeler **p-tipi yarıiletken** olarak adlandırılır. Fosfor ve bor katkılanmış silisyum örgünün iki boyutlu gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Fosfor ve Bor katkılanmış Silisyum örgünün iki boyutlu gösterimi (Wittmann 1966)

2.2.2. Basit bir p-n eklem oluşumu ve enerji band diyagramı

Basit bir p-n eklemi p-tipi bir yarıiletken ile n-tipi bir yarıiletkenin kontak haline getirilmesi ile meydana gelir. Bir p-n eklem oluşturmada önce metalürjik eklemi oluşturan n ve p-tipi yarıiletkenlerin hem elektron hem de hol konsantrasyonlarında çok büyük yoğunluk gradyentleri vardır. Bu sebeple eklem oluştuktan sonra Şekil 2.3’de gösterildiği gibi n-bölgesindeki çoğunluk taşıyıcı olan elektronlar p-bölgesine difüze olacak ve p-bölgesindeki çoğunluk taşıyıcı plan holler de n-bölgesine difüze olmaya başlayacaktır. Eğer dışarıdan bir etki yoksa bu difüzyon işlemi sonsuza kadar devam etmez. n-bölgesinden elektronlar difüze olduğu için geride pozitif olarak yüklenmiş donör atomları bırakırlar. Benzer şekilde p-bölgesinden holler difüze olduğu için geride negatif olarak yüklenmiş akseptör atomları bırakırlar. Bundan dolayı n ve p tipi bölgelerdeki net pozitif ve net negatif yükler metalürjik ekleme yakın bölgede bir

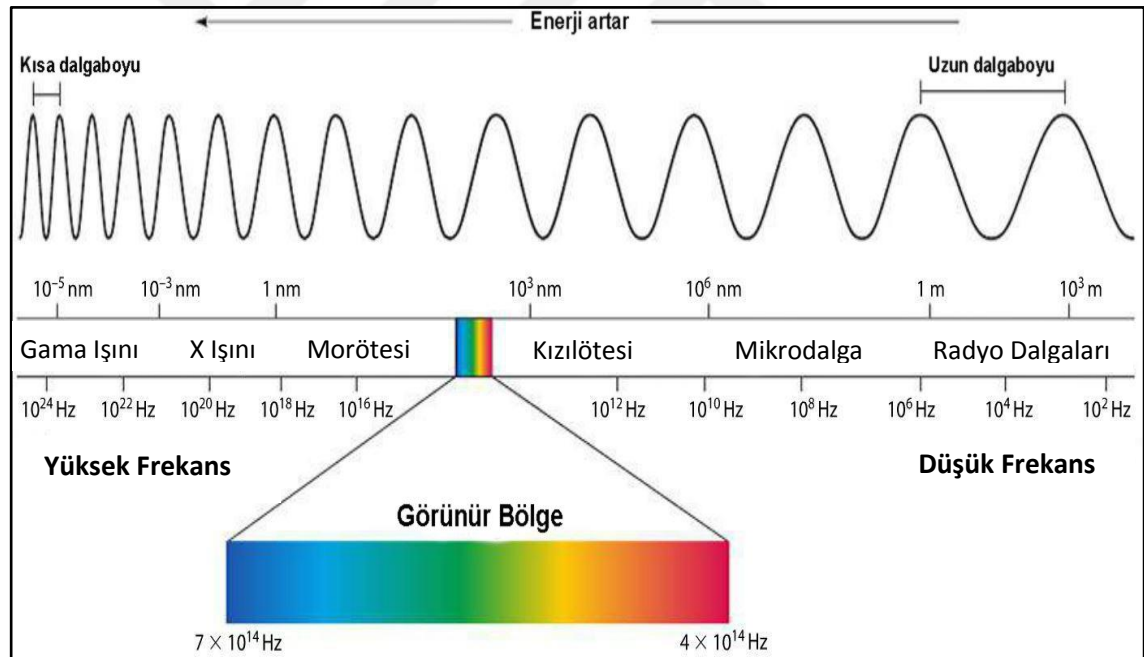
elektrik alan (E) oluştururlar. Bu elektrik alan dâhili elektrik alandır. Elektrik alanın yönü pozitif yükten negatif yüke doğrudur veya eklemdeki n -bölgesinden p -bölgesine doğrudur. Net pozitif ve negatif yüklerin oluşturduğu bölge uzay yükü bölgesi veya **deplasyon bölgesi** olarak ifade edilir. Net pozitif ve negatif yüklerin sayısı eşit kabul edildiğinden bu bölge yüklerden arındırılmış bölge ya da tükenim bölgesi olarak ifade edilir. Bir aygıt olarak p - n eklem değeriendirildiğinde tüm akım iletim mekanizması bu bölgede gerçekteşir.

Çoğunluk taşıyıcıları üzerinde etkili olan ve bir difüzyon kuvveti üreten yoğunluk gradyenti düşünölebilir. Bu difüzyon kuvvetleri Şekil 2.3’de göröldüğü gibi uzay yükü bölgesinin kenarlarındaki elektronlara ve hollere etki ederler. Uzay yükü bölgesindeki elektrik alan, taşıyıcıların her tipi için difüzyon kuvvetinin yönüne zıt yönde, holler ve elektronlar üzerinde etkili bir elektrik alan kuvveti oluşturur. Sonuç olarak sistem termal dengeye ulaştığında difüzyon kuvvetleri ile elektrik alan kuvveti birbirine eşit olur (denge durumu) ve yük akışı da tamamlanır.

Yük akışı tamamlandıktan sonra p ve n -bölgesindeki Fermi enerjisi farkından dolayı bandlar bükölür ve Şekil 2.3’deki gibi eklem potansiyeli olarak adlandırılan dâhili bir yerleşik potansiyeli (built-in, eV_{bi}) oluşur. Bu potansiyel engeli taşıyıcıların difüze olması için aşması gereken bir engeldir. Schottky tipi heteroeklemlerde aygıt performansı bakımından bu engel önem arz eder. Deplasyon bölgesinde pozitif yük dengede elektronları çeker, elektronları p -bölgesine iten difüzyon kuvveti, elektronları n -bölgesine geri çağırın build-in elektrik alan kuvveti tarafından tamamen dengelenir. Yani build-in potansiyeli çoğunluk ve azınlık taşıyıcıları arasındaki dengeyi sağılar. Termal denge durumunda sistemde tek bir Fermi enerji seviyesi oluşur ve Fermi enerji seviyesi sistem boyunca sabit kalır (Wittmann 1966; Aydoğan 2011; Sağlam and Ateş 2012; Çaldıran 2014).

2.3. Güneş Enerjisi

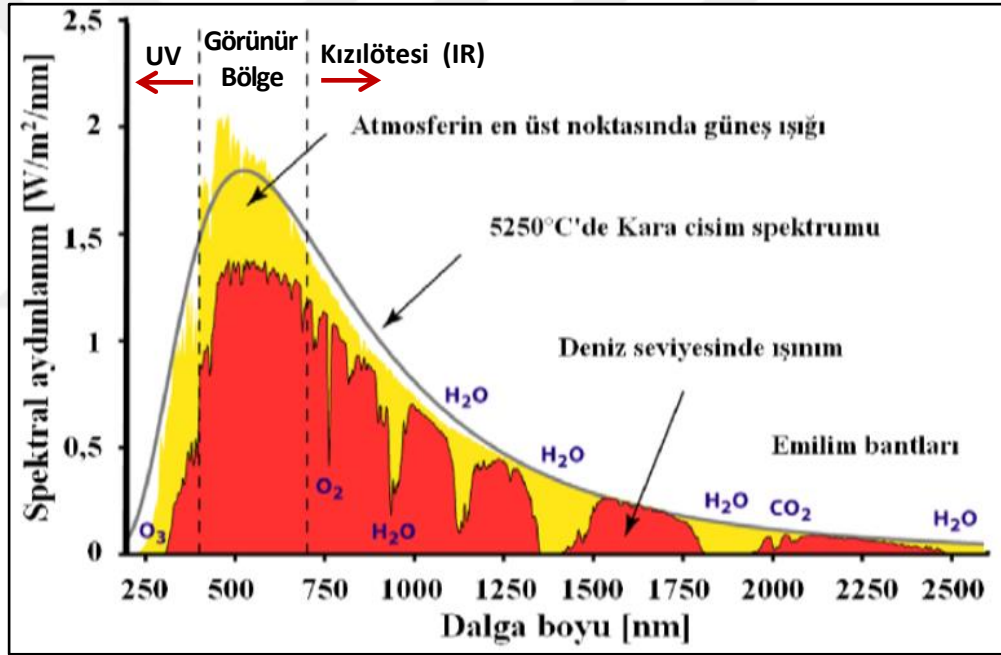
Güneş enerjisi, kendi yapısında bulunan hidrojeni, helyuma termonükleer füzyon reaksiyonu içinde dönüştürerek oluşur. Bu reaksiyon sonucunda güneşin yüzeyinin sıcaklığı 5800 Kelvin (K) olur (çekirdekte bu değer 10^6 K dir) ve bu enerji uzaya her yönde ışıma yaparak yayılır. Yeryüzünü aydınlatan güneş ışıkları elektromanyetik radyasyonun bir formudur. Elektromanyetik ışımanın bir çeşidi olan güneşten dünyamıza gelen ışıma sadece 400 ile 700 nm aralığındaki bölgesi görünür ışımadır. Elektromanyetik ışıma spektrumu 10 ile 10^{-12} m aralığındaki tüm dalga boylarına sahip ışımaları kapsamaktadır (Serway and Beichner 2011). Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum ve görünür bölge

Güneş ışığı, Dünya’nın atmosferine geldiği zaman, bir kısmı emilir, bir kısmı saçılır ve bir kısmı da etkilenmeden atmosferdeki moleküllerin içinden geçer ve tabandaki nesneler tarafından ya soğurulur ya da yansıtılır. Su buharı, karbondioksit, ozon gibi her bir molekülün güneş ışığını soğurduğu ya da saçtığı belirli farklı dalga boyları vardır. Soğurulan veya saçılan gün ışığı miktarı, gelen ışığın atmosferde izlediği yola bağlıdır.

Bu yol uzunluğu, doğrudan deniz seviyesine inen dikey bir yolla karşılaştırılır ve hava kütlesi AM1 (Air Mass One) olarak adlandırılır. Bu ışınım, AM1'lik bir yol uzunluğuyla atmosferin içinden geçtikten sonra yaklaşık 1000 W/m^2 'ye düşer ve atmosferik soğurma nedeniyle modifiye edilmiş spektral içeriğe sahiptir (Messenger and Ventre 2004). Dünya yüzeyindeki standart ışınım spektrumu AM1,5 olarak alınır. Bu da yeryüzüne 48° lik Zenit açısı ile düşen ışımaya denk gelir. 1000 W/m^2 ışıma şiddeti “bir güneş ışıması” olarak tarif edilir ve güneş pilleri karakterizasyonu için uluslararası bir standarttır (Nelson 2001). Dünya yüzeyine Güneş'ten gelen ışığın yeryüzünü aydınlatmasının dalga boyuna göre değişimi Şekil 2.5'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Güneşin ışıma spektrumu

2.4. Güneş Pilleri

Güneş pili, yapısında bulunan ışığa duyarlı aktif malzemeden dolayı üzerine düşen ışığı doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir aygıt yapısıdır. Yarıiletken diyot ($p-n$ eklem diyot) olarak çalışan güneş pilinde, güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşmesi fotovoltaiik etki ile gerçekleşmektedir. Bir aygıt tasarımında kullanılan ışığa duyarlı

malzemenin üzerine ışık düştüğünde, düşen ışığın etkisiyle alt enerji seviyelerinde bulunan bazı taşıyıcılar daha yüksek seviyeli yörüngelere yerleşirler. Bunun sonucunda oluşan elektron-hole çiftinin ayrışması ile açığa çıkan enerjinin aygıtta bir gerilim meydana gelmesi fotovoltaiik etki olarak tanımlanabilir. Güneş pillerinden daha fazla enerji üretmek için aygıt tasarımında kullanılan malzemeye ve tasarıma göre birbirlerine seri ya da paralel bağlanan modüller oluşturulabilir. Güneş pillerinden elde edilen enerji başta uzay araştırmalarında kullanılan donanımların elektrik enerji ihtiyacının karşılanmasında, orman gözetleme kuleleri, deniz fenerleri, yerleşim merkezlerinden uzakta olan evler, meteoroloji gözetleme istasyonları gibi enerji nakil hatlarıyla elektriğin iletilmesinin zor ve maliyetlinin yüksek olduğu yerlerde kullanılır. Bunun yanı sıra günlük yaşamda elektrik enerjisi ihtiyacının olduğu yeni nesil akıllı binalarda, özellikle trafikteki ışıklı uyarıcı levhalarda, cep telefonu gibi elektronik cihazların şarj edilmesinde ve buna benzer birçok alanda güneş pilleri alternatif elektrik kaynağı olarak kullanılmaktadır. Gelişen teknolojisi, yüksek güç dönüşüm verimlerine ulaşması ve her geçen gün artan enerji ihtiyacı ile güneş pilleri her alanda günümüzün vazgeçilmez yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olmuştur.

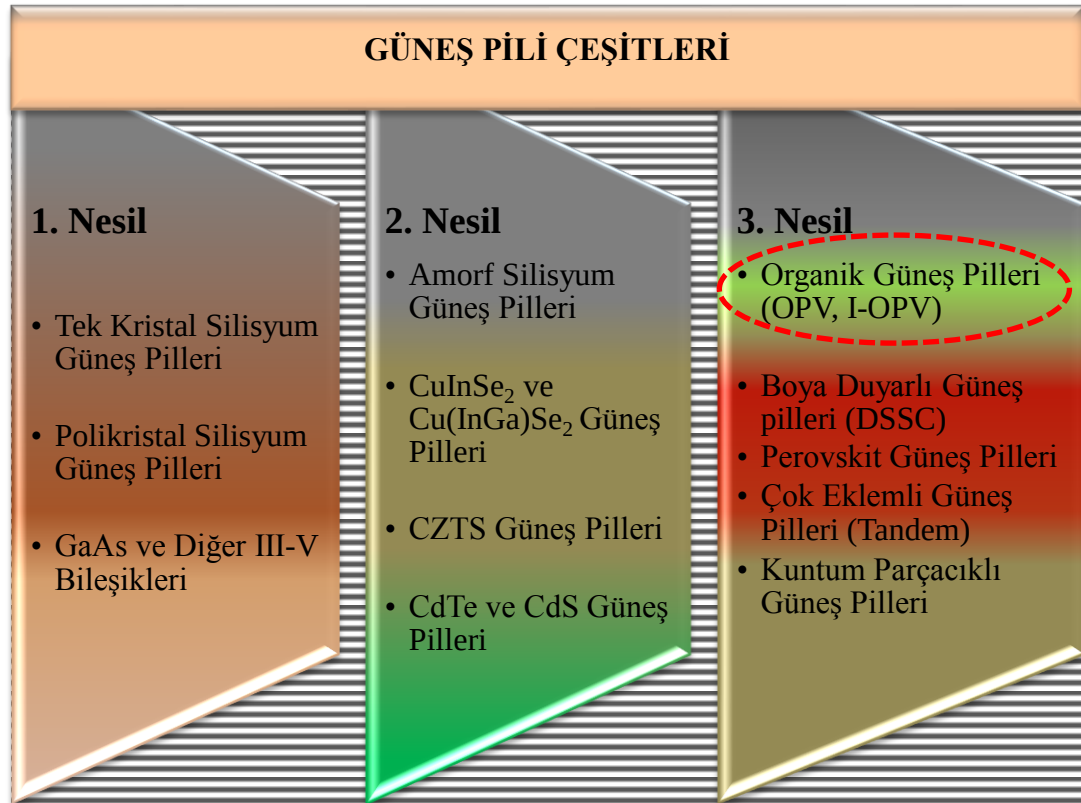
2.5. Güneş Pili Çeşitleri

Enerji kaynağı olarak kullanılan fotovoltaiik aygıtlar, aygıt tasarımında kullanılan malzemenin özelliklerine ve aygıtın çalışma metoduna göre çeşitlendirilebilir. Her bir güneş pili çeşidinin aygıt tasarımı ve tasarımda kullanılan malzeme farklı olsa da çalışma ilkesi fotovoltaiik etki ile olur.

Birinci nesil güneş pillerinde tek kristal ve polikristal silisyum kullanılırken üretilen aygıtların güç dönüşüm verimleri güneş pilleri çeşitleri arasında en yüksek değerdedir. Bu tür güneş pilleri alternatif enerji kaynağı olarak günlük hayatta yaygın olarak kullanılmaktadır. Amorf silisyum, farklı özellikteki fotovoltaiik malzemelerin bir altlık üzerinde farklı metotlar ile biriktirilmesiyle elde edilen CIS ve CIGS gibi ince film güneş pilleri **ikinci nesil güneş pilleri** olarak çalışılmaktadır.

Üçüncü nesil güneş pilleri grubunda organik güneş pilleri, son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmalar yapılan güneş pili çeşididir. Organik malzemelerinin hazırlanmasındaki kolaylık, maliyetinin inorganik malzemelere göre düşük olması gibi önemli avantajları ile bu konudaki çalışmaların artmasında başlıca sebeplerdir. Işığın, elektromanyetik spektrumda etkili olduğu bölgenin her dalga boyundan faydalanmak için bu bölgelere duyarlı malzemeler ve bu malzemelere uygun aygıt tasarımı yapmak aygıtın güç dönüşüm veriminde etkili olur. Her biri farklı dalga boylarında ışıyı soğurabilen malzemelerin üst üste eklenmesiyle elde edilen tandem yapılar ve büyük band aralığına sahip yarıiletken malzeme içerisinde, küçük band aralığına sahip malzemenin çok ince katmanlar halinde yerleştirilmesiyle elde edilen kuantum parçacıklı güneş pilleri günümüzde çok çalışılan üçüncü nesil güneş pilinin diğer çeşitleridir. Kararlı yapısı ve son yıllarda elde edilen yüksek verimleri ile perovskit güneş pilleri de üçüncü nesil güneş pillerinin önemli bir çeşididir. Çizelge 2.2’de yaygın olarak üzerinde çalışılan güneş pili çeşitleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı özelliğe ve verim değerlerine sahip güneş pillerinin sınıflandırılması



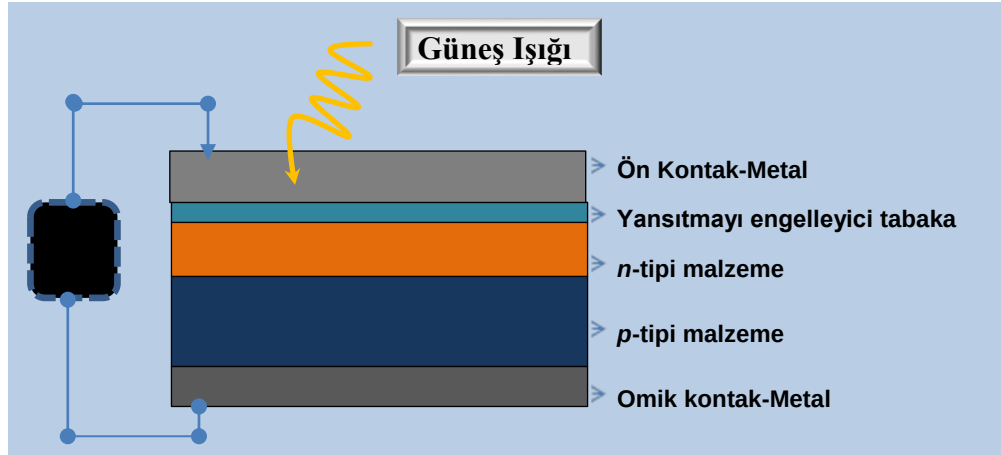
2.6. İnorganik Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışma İlkesi

Güneş pilin aygıt yapısı basit bir $p-n$ eklem yapısıdır. Ancak güneş pili fotovoltaiik etki ile güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren bir elektronik aygıt özelliğine sahiptir. Aygıt tasarımında ışığın soğurulması ve yük taşıyıcıların oluşmasını sağlayan p ve n tipi özellik gösteren malzemeler kullanılır. Bu malzemeler yarıiletken malzemelerdir ve inorganik malzemelerin dışında organik malzemeler de bu işlevi görebilir. Güneş pilinin yapısında aktif tabaka olarak kullanılacak malzemeler yüksek optik soğurma, direkt band aralığı, düşük konsantrasyonda rekombinasyon merkezlerine sahip olmalıdır ve kararlı olmalıdır (Nelson 2003; Aydoğan 2015).

Uygun yarıiletken malzemeler bir araya getirilerek fotovoltaiik aygıtın kalbi olarak ifade edilen $p-n$ eklemi elde edildikten sonra aygıttan yük taşıyıcıları (elektron ve hol) çıkaracak ve devrede akımın oluşmasını sağlayacak iki tane elektriksel kontak yapılmalıdır. $p-n$ aktif bölgenin alt kısmına elektrik giriş-çıkışını sağlayan omik kontak yapılır. Benzer şekilde ekleminin üst kısmına aygıtta ilk ışık düştüğünde ışığı yansıtmayan ince bir tabaka kaplanabilir. Son olarak aygıtta ışığın girdiği yüzey üzerinde genelde ızgara şeklinde metal kaplanır. Maske üzerinden kaplanan bu metal aynı zamanda fotovoltaiik aygıtın yüzey alanını belirler. Şekil 2.6'da bir güneş pilinin kesit görüntüsü verilmiştir.

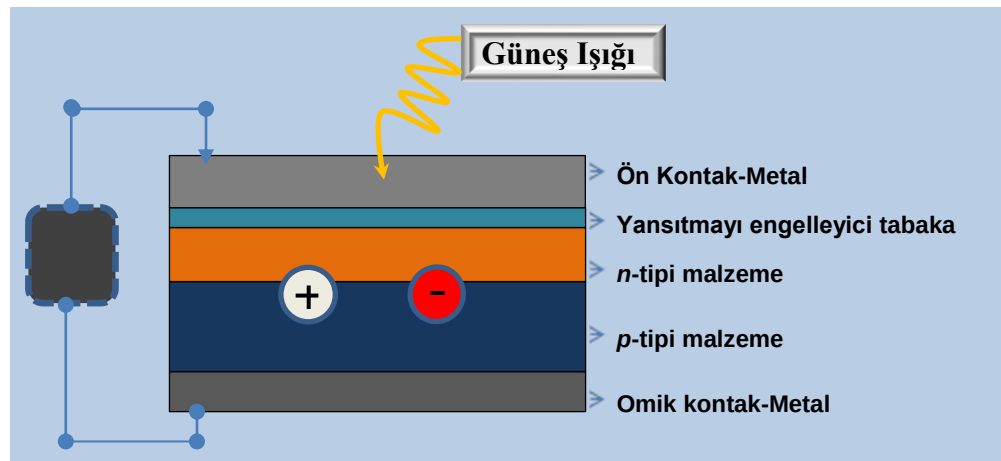
Fotovoltaiik aygıtlar üzerine düşen güneş ışığı elektrik gücü verme açısından hem gerilim farkı hemde bir akım farkı oluşturur. Güneş pilleri ile güneş ışığından elektrik enerjisi elde etme işleminde, ışığın soğurularak bir elektronun daha üst bir enerji haline çıkarılması ve bu yüksek enerjili haldeki elektronun aygıttan dış devreye hareketi gerekmektedir. Bu durumda aynı elektron, enerjisini dış devrede dağıtarak aygıtta geri döner. Yukarıda bahsedildiği gibi yapılan bir güneş pilinin çalışması dört aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar sırası ile;

Şekil 2.6'da temsili olarak gösterildiği gibi yansıtıcı olmayan tabaka üzerine düşen ışığın (foton) alt katmandaki fotoaktif tabakalar tarafından soğurulur.



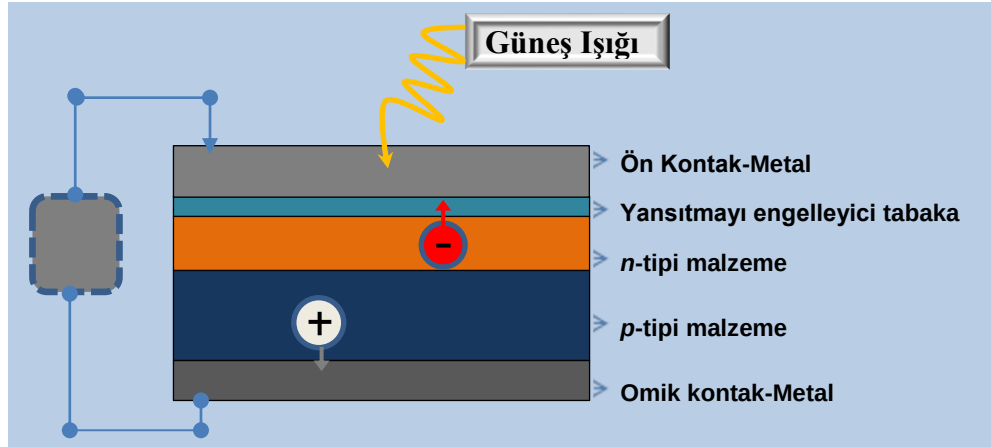
Şekil 2.6. Güneş pilinin kesit görüntüsü ve foton soğurması

Güneş pili yüzeyine düşen ışık atomlar arası bağları kırarak bir elektron-hol çiftinin oluşmasını sağlar (Şekil 2.7). Aygıt üzerine düşen fotonların enerjisi aygıtı oluşturan yarıiletken malzemelerinin yasak enerji aralığından büyük olduğu zaman bu işlem gerçekleşebilir.



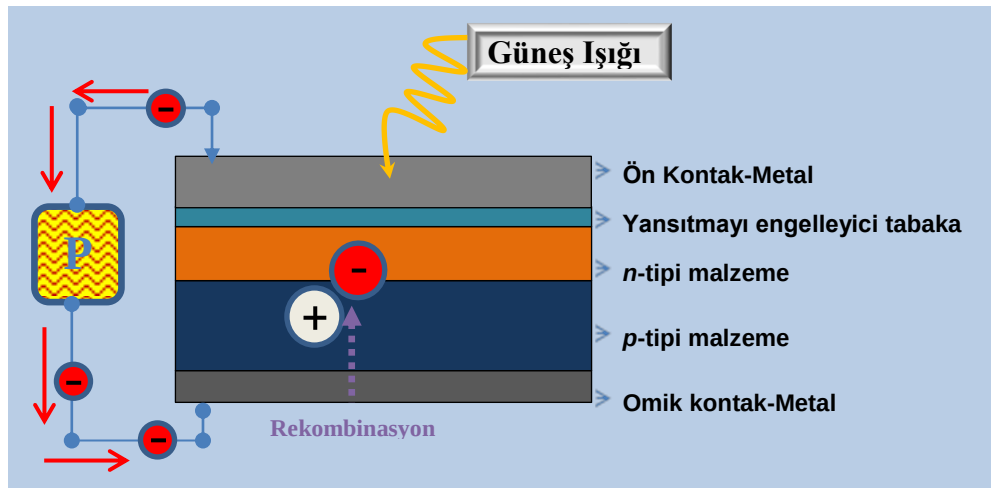
Şekil 2.7. Fotonun atomlar arası bağları kırarak elektron-hol çiftinin oluşması

Oluşan zıt işaretli serbest yükler (elektron-hol çifti) rekombinasyona uğramadan önce dâhili bir elektrik alan tarafından ayrılırlar ve elektronlar n -bölgesine holler p -bölgesine süpürülürler (Şekil 2.8). Bu işlem aygıtta bir potansiyel farkın oluşmasını sağlar ve aygıt üzerine ışık düştüğü sürece elektron ile hollerin oluşması devam eder.



Şekil 2.8. Elektron-hol çiftinin ayrılması ve elektronların n -bölgese hollerin p -bölgese süpürülmesi

Son olarak fotonlar ile oluşturulan yük taşıyıcıları üstte ve altta kaplanan elektriksel kontaklar yardımı ile toplanır ve bu şekilde yük taşıyıcıları bir dış devreye hareket ederek elektrik akımı oluşturmasını sağlar (Şekil 2.9). Aygıt üzerine ışık düştüğü sürece elektron ile hollerin oluşması ve yük taşıyıcıları bir dış devreye hareket etmesi devam edeceğinden aygıttan elektrik akımı oluşturması da devam eder. Rekombinasyon gerçekleşikten sonra akım akışı ve güç oluşumu olmayacaktır.



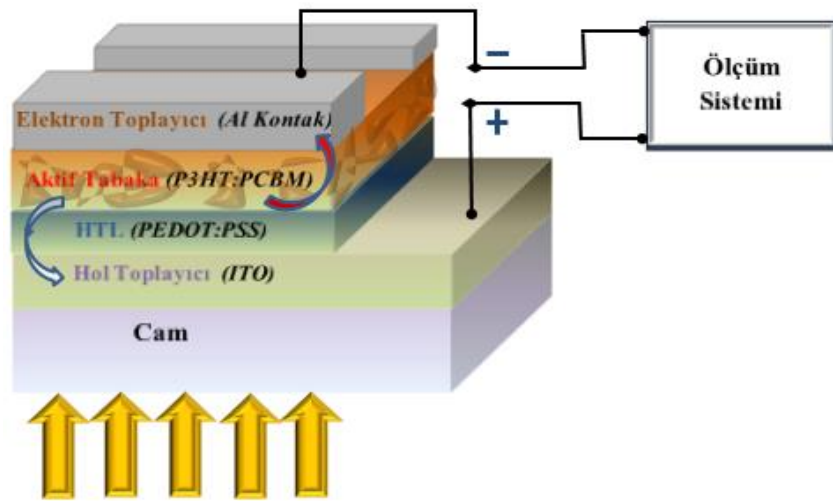
Şekil 2.9. Yük taşıyıcıları bir dış devreye hareket ederek elektrik akımı oluşturması ve elektron ile holün rekombinasyona uğraması

2.7. Organik Güneş Pilleri

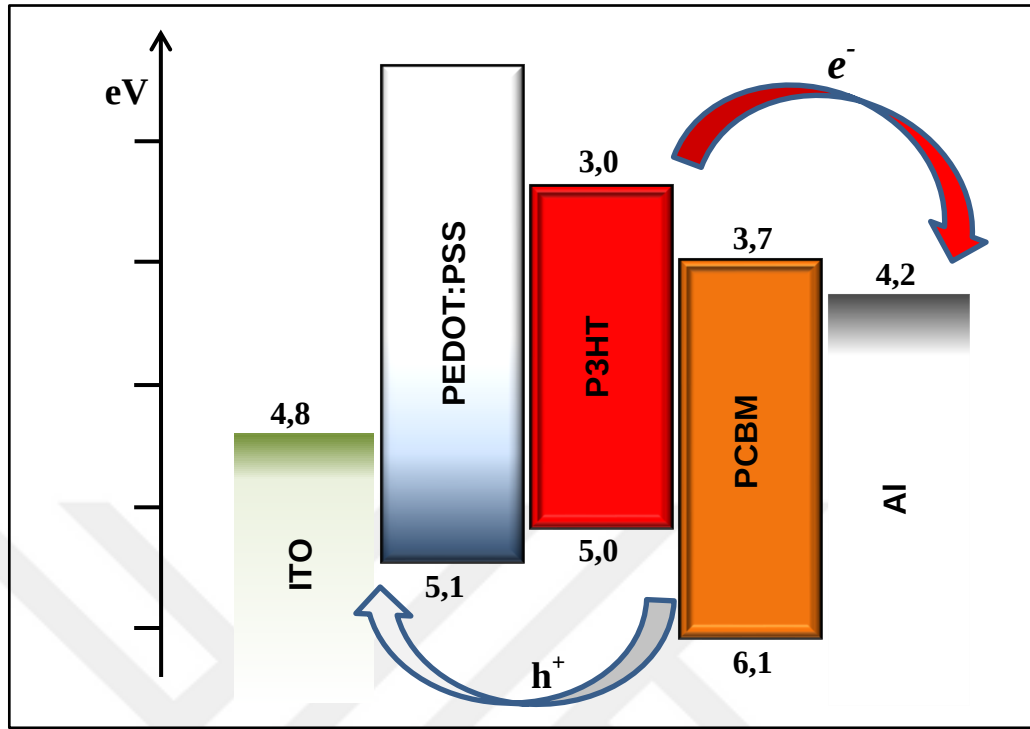
2.7.1. Organik güneş pillerinin yapısı ve çalışma ilkesi

Organik güneş pilleri (OPV) yukarıda anlatılan inorganik tabanlı fotovoltaik aygıtlar gibi gelen ışığı fotoaktif organik tabakası ile soğurabilen ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir elektronik aygıttır. Organik güneş pilleri geçirgen (şeffaf) bir elektrot ile bir metal elektrot arasına sandviç biçiminde yerleştirilmiş ince bir organik fotovoltaik aktif tabakadan oluşur. Fotovoltaik aktif tabaka biri donör (*n*-tipi) diğeri akseptör (*p*-tipi) vazifesi gören konjuge durumundaki polimerden meydana gelir. Fotoaktif tabaka yüzeyine ışık düştüğünde oluşan eksitonların birbirinden ayrı elektron ve hollere ayrışmaları için rekombine olmadan bir arayüzeye ulaşmaları gerekmektedir. Organik malzemelerde elektron-hol çiftinin yeniden birleşmeden katettikleri mesafe **eksiton difüzyon uzunluğu** olarak adlandırılır ve eksitonların difüzyon uzunluğu organik malzemenin yapısına göre farklılık gösterir. Genel olarak organik malzemelerinin difüzyon uzunluğu 3-10 nm arasındadır ve yaşam süresi yaklaşık 300 ps dir. Bu oldukça kısa bir mesafedir. Eksiton difüzyon uzunluğunun kısa olması organik aygıtlarda yük taşıyıcı üretimini sınırlar (Zhang *et al.* 2011; Nelson 2002; González *et al.* 2015). Heteroeklemede bu mesafeden daha büyük bir mesafede oluşan eksitonlar heteroekleme ulaşmadan daha düşük bir eksiton bozulma verimine yol açarak rekombinasyona uğrarlar. Bu yüzden aktif tabakaların, donör ve akseptör arasındaki faz ayırım mesafesinin eksiton bozulma mesafesi içinde tutulacak şekilde ince olması gerekmektedir. Ancak ince bir aktif tabaka oluşturmak pratikte çok zordur ve bu mümkün olsa bile çok düşük bir soğurma gerçekleştirir. Bu yüzden etkin bir eksiton ayrışmasını sağlama açısından büyük bir arayüzey alanına sahip yapı oluşturmak gerekir. Taşıyıcıların rekombinasyona uğramadan arayüzeyde ayrışmalarını sağlamak için aktif tabakayı oluşturan malzemelerin kendi içerisinde sıkı bir *p-n* eklem (bulk heteroeklem-BHJ) oluşturmaları gerekir (Nelson 2002; Aydoğan 2015). Bu da aktif tabakayı oluşturan malzemeleri çözelti olarak karıştırmak ve yüzeye ince film olarak kaplamak ile mümkün olabilir. Aksi durumda taşıyıcılar arayüzeye ulaşmadan rekombine olabilir ve yük taşınımı olmayabilir.

Organik güneş pillerinde aktif tabakadan elektrotlara doğru yüklerin taşınabilmesi ve aygıttan yüksek güç dönüşüm verimi elde etmek için aktif tabaka ile elektrot arayüzündeki potansiyel engel mümkün olduğu kadar küçük olmalıdır. Bu yüzden anodun iş fonksiyonunun akseptör HOMO seviyesine, katodun iş fonksiyonunun donör LUMO seviyesine uyması gerekir. P3HT:PCBM fotoaktif tabakalı klasik OPV'lerin yapısı Şekil 2.10.'da gösterildiği gibidir. Elektrotlarda iş fonksiyonu uyumu sağlamak için yapıda uygun malzemeler kullanılır. Bu sebeple organik güneş pilleri yaygın olarak P3HT'nin HOMO seviyesine iyi uyum gösterdiği için iş fonksiyonu 4,7 eV olan ITO anot olarak kullanılır. Aktif tabakadan önce ITO yüzeyine hol taşıma tabakası (Hole transport layer-HTL) olarak iş fonksiyonu ITO ve aktif tabakanın bileşenleri ile uyumlu ve ışığı soğurmayan PEDOT:PSS (5,1 eV) organik malzemesi kaplanır. Son olarak P3HT:PCBM fotoaktif tabakası yüzeyine PCBM'in LUMO seviyesine uyumundan dolayı iş fonksiyonu küçük olan (4,2 eV) Al metali katot olarak kaplanır. P3HT:PCBM fotoaktif tabakalı klasik organik güneş pilin tabakalarının enerji band diyagramının şematik gösterimi Şekil 2.11'de verilmiştir. Bu yapıda P3HT:PCBM ışığı soğuran ve taşıyıcı oluşumunu sağlayan tabaka, ITO hollerin toplandığı tabaka, Al elektronların toplandığı tabaka olarak çalışır. Bunun yanı sıra, iş fonksiyonları uyumu sağlamak ve taşıyıcıların metale akmasını sağlamak için aktif tabaka ile metal arasında elektronları toplayıcı olarak (electron collecting buffer) görev yapan LiF (lityum florür) gibi çok ince tabaka kaplanabilir.



Şekil 2.10. P3HT:PCBM aktif tabakalı klasik organik güneş pilinin şematik gösterimi

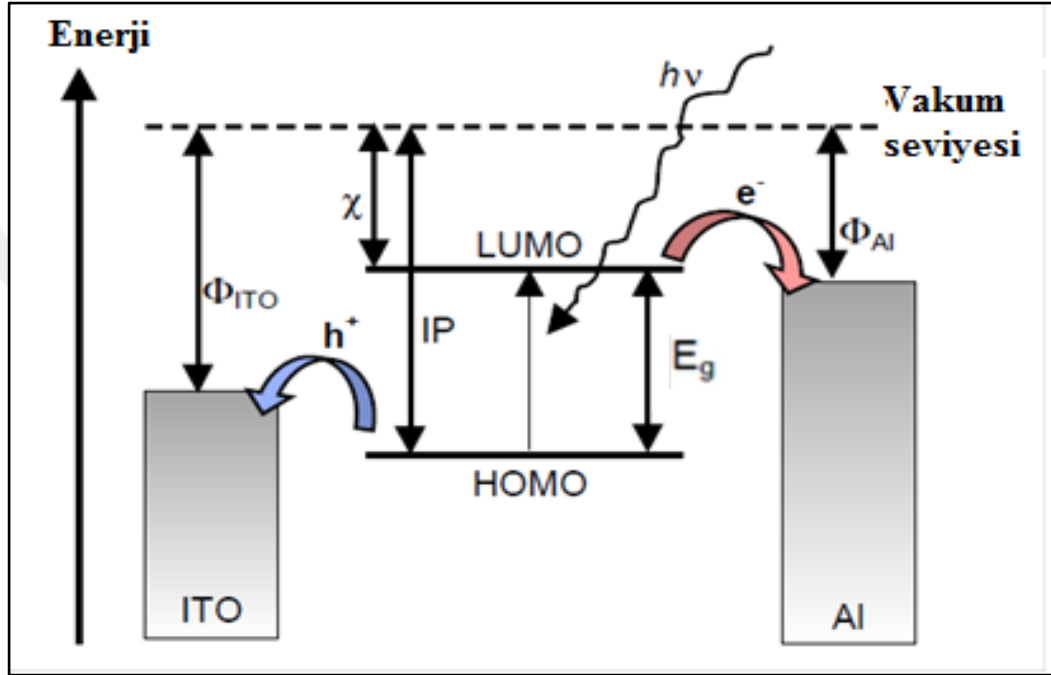


Şekil 2.11. P3HT:PCBM aktif tabakalı klasik organik güneş pili tabakalarının enerji band diyagramının şematik gösterimi

Elektronik aygıtların birçok fiziksel yapısı ve çalışma ilkesi aygıtı oluşturan malzemelerin band yapısı ile açıklanmaktadır. Silisyum gibi inorganik yarıiletkenler, elektronlar ile dolu (iyonizasyon durumunda kısmen dolu olabilir) valans bandı (E_v), bir yasak enerji aralığı ve bunun üstünde serbest elektron içeren bir iletkenlik bandından (E_c) oluşur. Organik yarıiletken malzemelerin band yapısı da benzer şekilde açıklanabilir. Şöyle ki; valans bandına benzeyen işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (HOMO-Highest Occupied Molecular Orbital) seviyesi ve iletkenlik bandına benzetilen işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital (LUMO-Lowest Unoccupied Molecular Orbital) seviyesi bulunur.

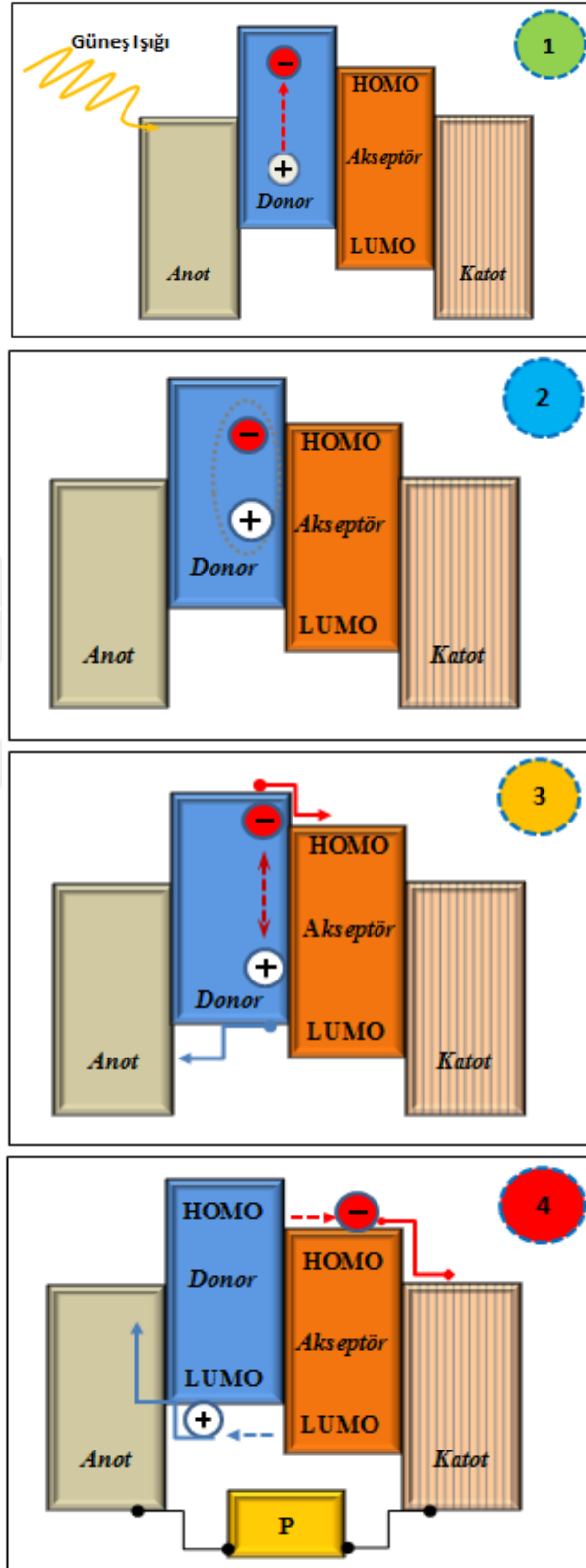
OPV aygıtlarda ışığın soğurulması organik yarıiletken aktif tabaka tarafından sağlanır. Aktif malzemenin band aralığına eşit veya daha büyük enerjide bir fotonun ($h\nu$) soğurulması ile HOMO'dan LUMO'ya bir elektron uyarılabilir. Işıma sonrasında polimerin iletkenlik bandının en alt seviyesinde (LUMO) bir elektron oluşur ve geride, valans bandının en üst seviyesinde (HUMO) bir hol bırakır. Elektronlar Al elektrotta ve

holler ise ITO elektrotta toplanır. OPV aygıtlarda fotoaktif tabakanın ışık absorpsiyonu ve yük taşıyıcı transferleri Şekil 2.12’de verilmiştir. Burada Φ_{Al} : iş fonksiyonu, χ : elektron ilgisi, IP: iyonlaşma potansiyeli, E_g : optik band aralığıdır (Holger and Frederik 2004).



Şekil 2.12. Işık absorpsiyonu ve yük taşıyıcı transferi (Holger and Frederik 2004)

Organik güneş pillerinde, aktif tabaka üzerine ışık düşürülmesi ile akım oluşması inorganik tabanlı *p-n* ekleminin çalışma prensibine dayanır (Rostalski and Meissner, 2000). Organik güneş pillerinde yüzeye gelen ışığın elektrik akımına dönüşmesi Şekil 2.13’de şematik olarak gösterildiği gibi dört önemli adımdan oluşur. Bunlar sırasıyla, ışığın aktif tabaka tarafından soğurulması, organik malzemenin HOMO seviyesinden LUMO seviyesine bir elektronun taşınması sonucu birbirine bağlı elektron-hol çiftinin (eksiton) oluşması, elektron-hol çiftinin rekombinasyona uğramadan organik malzemenin arayüzeyinde serbest hale gelmesi (ayrıştırılması) ve son olarak serbest yük taşıyıcılarının uygun kontaklara (elektronların metale, hollerin ITO ya) ulaşmasıdır.



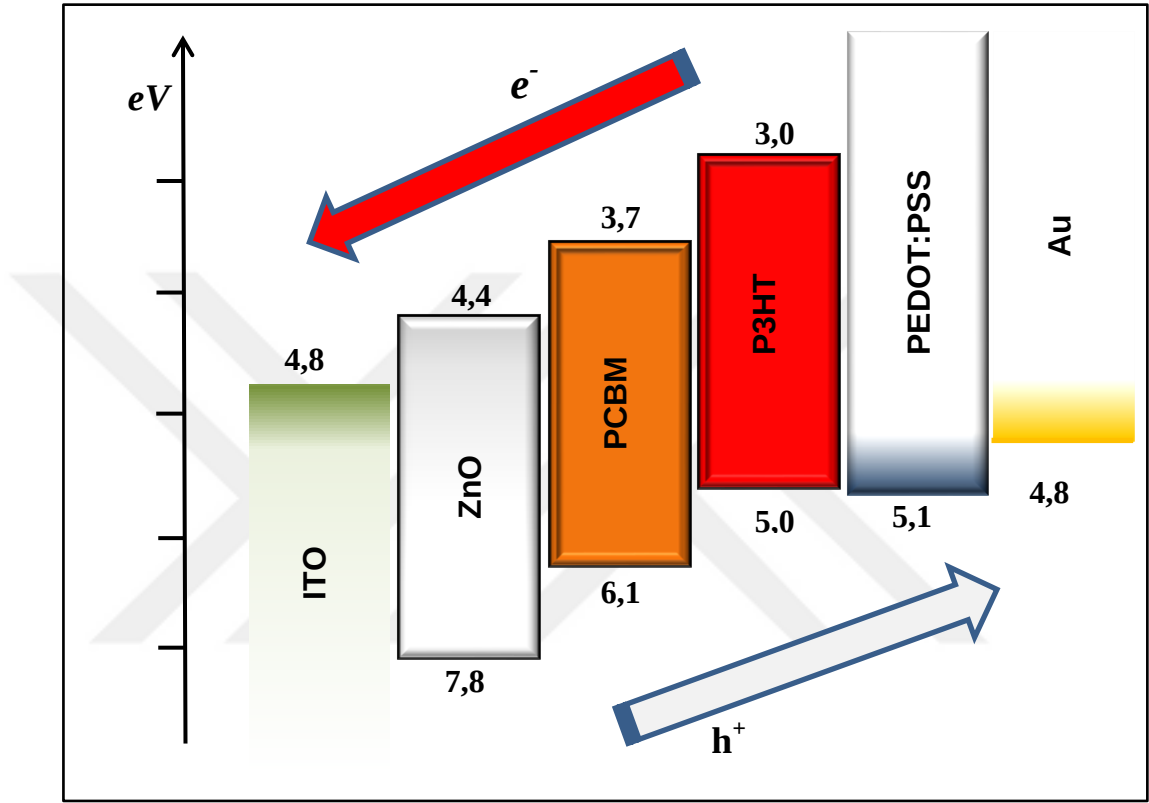
Şekil 2.13. Organik güneş pillerinde sırasıyla yüzeye gelen ışığın elektrik akımına dönüşüm aşamaları

Organik güneş pilinin yüzeyine ışık düştükten sonra aktif tabakada eksiton olarak tanımlanan elektron-hol çifti oluşur. Işığın elektrik akımına dönüşmesi için oluşan eksitonların bağlanma enerjileri kırılarak serbest yük taşıyıcıları haline getirilmesi gerekmektedir. Organik yarıiletken malzemelerin düşük dielektrik sabitinden, elektron ile holün dalga fonksiyonlarının lokalize olmamalarından dolayı elektron ile hol arasında kuvvetli bir çekici Coulomb etkileşmesi oluşur. Organik yarıiletkenlerin bu etkileşmeden kaynaklanan eksiton bağlanma enerjisi yaklaşık 0,1-1,4 eV kadardır. Bu değer inorganik yarıiletkenlerin birkaç meV olan bağlanma enerjisine göre oldukça büyüktür. Buna göre inorganik yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıların oluşma ihtimali daha yüksektir. Dolayısıyla inorganik yarıiletken malzemelere göre organik yarıiletkenlerde elektron-hol çiftini ayırmak ve taşıyıcı oluşumunu sağlamak için daha büyük enerji gerekmektedir. İnorganik malzemelerde elektron-hol çiftin ayrılması *p-n* eklemesinde pozitif ve negatif yüklerden kaynaklanan dâhili elektrik alanları tarafından gerçekleştirilir. Organik malzemelerde ise karışımı oluşturan iki malzemenin ara yüzeyinde, elektron ilgisi ve iyonizasyon potansiyeli farkından dolayı malzemeler arasında elektrostatik kuvvetler oluşur. Eğer malzemelerin birindeki elektron ilgisi ve iyonizasyon potansiyeli diğerinden büyükse ara yüzeyde oluşturduğu elektrik alan yük ayrışmasına sebep olur. Ayrışan yükler elektrotlara akarak malzeme yüzeyine düşen ışığın elektrik enerjisine dönüşmesini sağlar (Nelson 2002; Hoppe and Sariciftci 2004; Demir 2011; Aydoğan 2015).

2.7.2. Inverted (ters çevrilmiş) organik güneş pilleri

İnverted Organik Güneş Pilleri (I-OPV) ya da tersine çevrilmiş organik güneş pilleri, bilinen organik güneş pillerinin (OPV) farklı bir tasarım şeklidir. Yukarıda bahsi geçen klasik aygıtın verimini daha da arttırmak, arayüzeydeki yük birikmesinin neden olduğu rebombinasyon kayıplarını minimuma indirmek ve daha kararlı OPV elde etmek için inverted aygıt adıyla geçen ve yük toplama işleminin ters yüz edildiği bir aygıt tasarımı geliştirilmiştir. Bu aygıtta hol toplayıcı tabaka olarak ITO yerine Au (altın) veya Ag (gümüş) gibi metal elektrotlar görev yapar. Katot olarak da önceki klasik aygıttaki ITO ve elektron taşıma tabakası olarak ITO ile aktif tabaka arasında ZnO ya da TiO₂ gibi

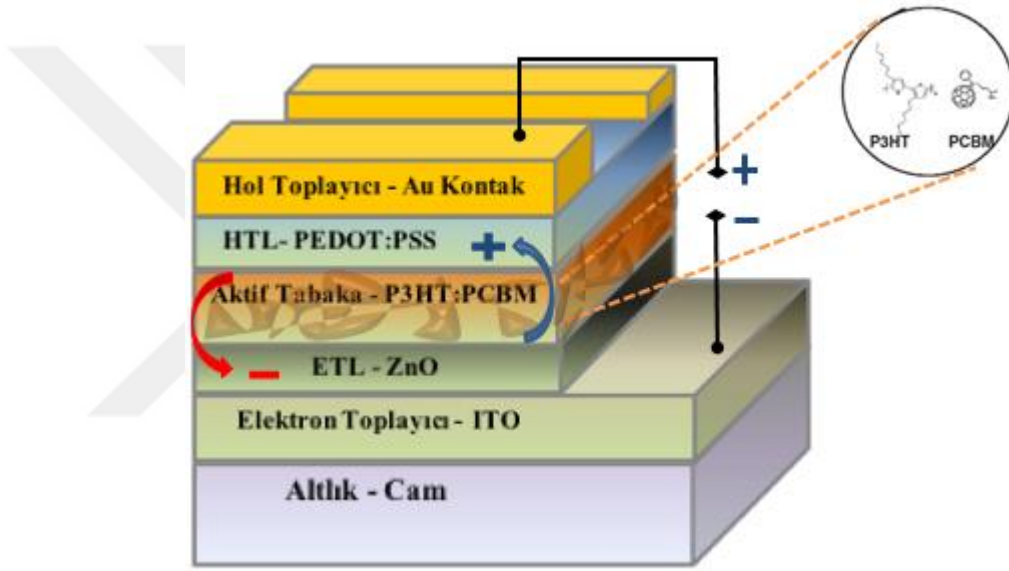
kararlı iş fonksiyonuna sahip oksitli yarıiletken malzemeler kullanılabilir (Hau 2008; Kim *at al.* 2014). P3HT:PCBM aktif tabakalı bir inverted organik güneş pillerinin enerji band diagramının şematik gösterimi Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14. Inverted organik güneş pillerinde P3HT:PCBM aktif tabakanın enerji band diyagramının şematik gösterimi ve Au, PEDOT, ITO nun iş fonksiyonları

Elektron ve holler inverted organik güneş pillerinde geleneksel organik güneş pillerindeki hareket yönlerinin tam tersine hareket ederler. Elektronlar ITO tarafından toplanır ve ITO katot olur. Holler ise yüksek iş fonksiyonlu metal anot tarafından toplanır. Bu aygıt yapısında ITO yüzeyi ZnO ve TiO_2 gibi kararlı iş fonksiyonuna sahip metal oksit yarıiletkenler ile modifiye edilir ve bu katman negatif elektrot gibi davranır. Bu tabaka elektron taşıma tabakası (Electron Transport Layer) ya da hole engelleme tabakası olarak görev yapar. Anodik elektrot olarak PEDOT:PSS, WO_3 , V_2O_5 ve MoO_3 gibi bazı yüksek iş fonksiyonlu organik ve geçiş metal oksitler aktif katmanın üzerine kaplanır. Bu tabaka da hol iletim (Hole Transport Layer) ya da elektron engelleyici

tabaka olarak çalışır. Aynı zamanda bu tabaka oksijen kararsızlığını ortadan kaldırarak metalin aktif tabakaya difüzyonunu engeller (Kim *at al.* 2014). Daha sonra altın (Au) ya da gümüş (Ag) gibi hava ortamına dayanıklı ve aygıt kararlılığında etkili olan yüksek iş fonksiyonlu metaller bunların üzerine kaplanır. İverted yapı, geleneksel organik güneş pillerinde bulunan PEDOT:PSS/ITO arayüz kararsızlığını ortadan kaldırarak hem hücre ömrüne hem de hücre verimine olumlu etkiler sağlar (Nelson 2011). P3HT:PCBM aktif tabakalı inverted organik güneş pillerinin genel aygıt yapısı Şekil 2.15’deki gibidir.



Şekil 2.15. İverted organik güneş pilinin şematik gösterimi ve yük taşıyıcı transferi

2.8. Güneş Pillerinin Karakteristiği

En basit haliyle tipik bir fotovoltaiik aygıt, doğrultma özelliği gösteren bir veya daha fazla arayüzey içeren ve her iki uçta da yük toplayabilen iki tane elektriksel kontak (anot-katot) oluşan bir sistemdir. Fotovoltaiik (PV) aygıtların elektriksel karakterizasyonu akım-voltaj ölçümleri ile elde edilen I - V (akım-voltaj) eğrisi ile yapılır. Bir Schottky diyotun karanlık altındaki I - V ilişkisi şu şekilde verilir:

$$I = \left[AA^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_b}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

Shockley diyot denklemi olarak da tabir edilen son eşitlikteki I ; karanlıktaki akımı, I_0 ; sızıntı akımı, V ; diyot üzerine uygulanan gerilimi, k ; Boltzmann sabiti ($8,625 \times 10^{-5}$ eV/K), T ; sıcaklık ve n ise idealite faktörüdür. Aygıtta yaklaşık 75 mV'dan daha büyük bir gerilim uygulandığında; $eV/nkT \gg 1$ olur ve “1” parantez içindeki ifadenin yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Bu durumda I - V ilişkisini veren eşitlik;

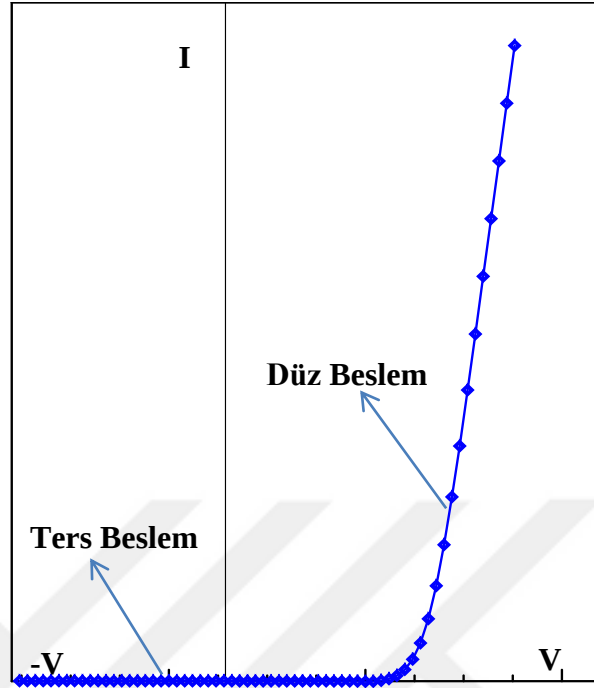
$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (2.3)$$

ifadesine dönüşür. İfade daha da düzenlenecek olursa, bir fotovoltaiik aygıtın karanlık altındaki I - V analizi açısından kullanışlı olan

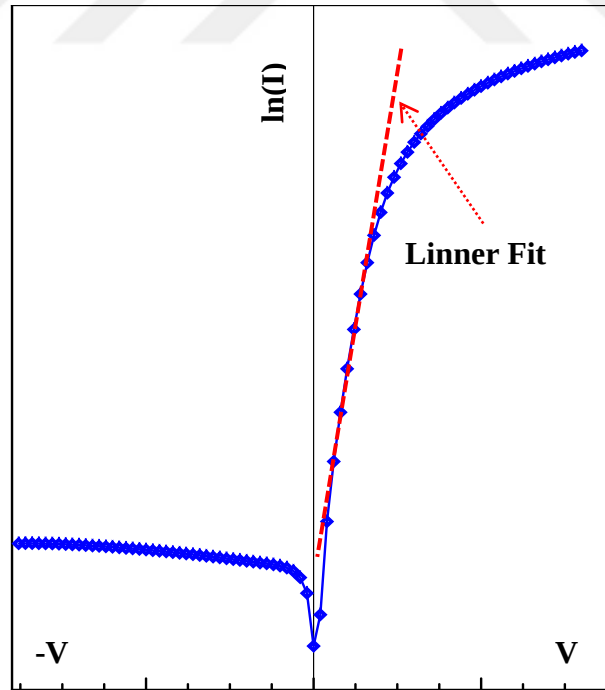
$$\ln(I) = \left(\frac{e}{2,303nkT} \right) V + \ln(I_0) \quad (2.4)$$

denklemini elde edilir. Lineer ölçeğe I - V grafiğinin karanlık altındaki şartlara uygun şematik gösterimi Şekil 2.16'da da verilmiştir. Benzer şekilde logaritmik akıma karşı lineer voltaj değişimine ait temsili bir karakteristik Şekil 2.17'de gösterilmiştir. I - V grafiğini Şekil 2.17'de olduğu gibi yarı logaritmik çizmek, parametreleri bulmada kolaylık sağlar. Örneğin $\ln(I)$ - V grafiğinin lineer kısmına doğrusal bir fit yaparak ve (2.5) eşitliği kullanılarak fitin eğiminden “ n ” hesaplanabilir.

$$Eğim = \left(\frac{e}{2,303nkT} \right) \quad (2.5)$$



Şekil 2.16. Lineer ölçekte bir fotovoltaik aygıtın karanlıktaki temsili I - V grafiği



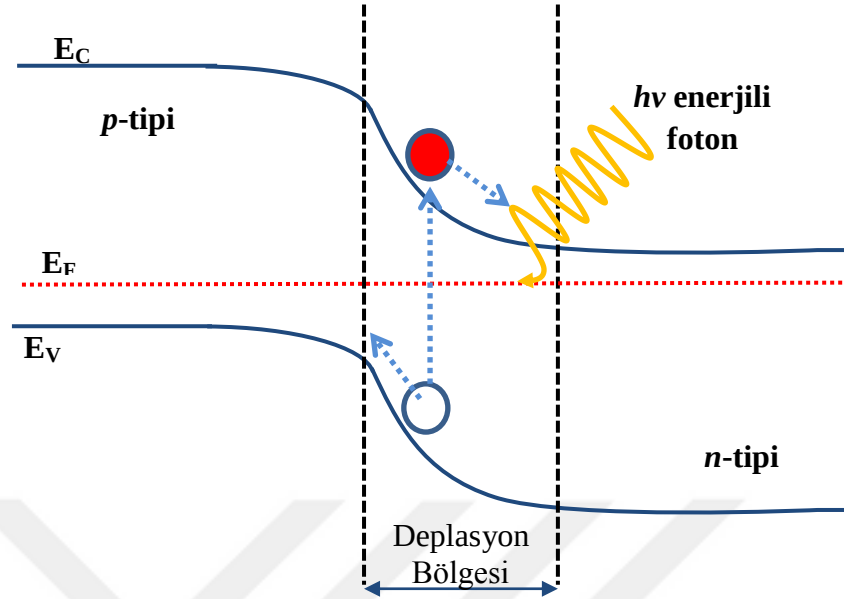
Şekil 2.17. Yarı logaritmik ölçekte bir fotovoltaik aygıtın karanlıktaki temsili I - V grafiği

İdealite faktörü (n) potansiyel engeldeki akım iletimi hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. İdeal bir diyotta akım iletimi sadece yük taşıyıcıların engel üzerinden termiyonik emisyonu (TE) ile gerçekleşir. Bu yüzden ideal bir diyotta $n=1$ değerini alır. Şayet deplasyon bölgesinde ve arayüzeyde rekombinasyon ve jenerasyon merkezleri varsa akım iletiminde rekombinasyon ve jenerasyon akımları baskın olur. Bu durum idealite faktörünün 1'den daha büyük olmasına yol açar. Yarıiletken aygıtlarda her iki mekanizma aynı anda etkili olabilir ve idealite faktörü daha büyük değerler alabilir. Ayrıca seri direnç (R_s) aygıt performansını olumsuz etkileyebilir. Şekil 2.17.'de de görüldüğü gibi yüksek akım ve yüksek gerilim bölgesinde seri direnç etkili olur ve eğimi azaltabilir. Bu durum aygıtın akım iletimini ideallikten uzaklaştırarak idealite faktörünün daha yüksek bir değer almasına yol açar (Çaldıran 2013; Deniz 20015).

Işık altındaki ideal bir diyodun akım-voltaj denklemi ise şu şekilde verilir;

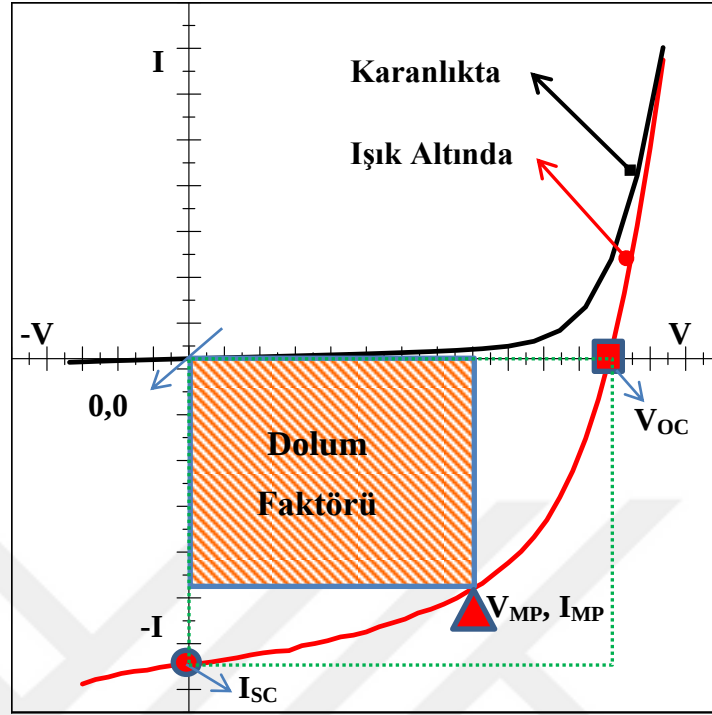
$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - I_{sc} \quad (2.6)$$

Buradaki I_{sc} güneş hücresinin ışık altında ürettiği akımı belirtir. Işık etkisiyle yük taşıyıcılarının oluşma mekanizmasının enerji band diyagramı Şekil 2.18.'de verilmiştir. Yeterli enerjiye sahip foton elektronları valans bandından iletkenlik bandına çıkarır. Oluşan yük taşıyıcıları eklem bölgesindeki elektrik alan tarafından zıt uçlara doğru sürüklenir ve devrede akımın oluşması sağlanır.



Şekil 2.18. Işık etkisi ile fotoaktif bir p-n eklemde yük taşıyıcıların oluşumu ve zıt kutuplara (elektronların *n* tarafına hollerin *p* tarafına) hareketinin enerji band diyagramında gösterimi

Tipik bir fotovoltaik aygıtın karanlıkta ve ışık altındaki lineer *I-V* karakteristiği Şekil 2.19’da gösterilmektedir. Bu grafikteki, I_{MP} maksimum güç noktasındaki akımı, V_{MP} maksimum güç noktasındaki gerilimi, I_{SC} kısa devre akımını (Short Circuit Current), V_{OC} açık devre gerilimini (Open Circuit Voltage) göstermektedir. Işık altında (1 güneş ışığı-1000 W/m²) ölçülen *I-V* grafiğindeki iç kısımdaki dikdörtgenin dış kısımda oluşan dikdörtgene oranı ise dolum faktörünü (FF- Fill Factor) vermektedir. Bu parametreler bir PV’nin maksimum güç dönüşüm verimini hesaplamak için kullanılır.



Şekil 2.19. Bir fotovoltaik aygıtın karanlıkta ve ışık altında lineer I - V karakteristiği

2.8.1. Kısa devre akımı (I_{sc})

Kısa devre akımı (I_{sc}) ya da kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), bir fotovoltaik aygıtta uygulama geriliminin olmadığı ($V=0$) ya da iki kontak arasındaki gerilim farkı sıfırken ölçülen akım değeridir. Fotovoltaik aygıtın güç dönüşüm veriminin belirlenmesinde kısa devre akımı önemli bir parametredir. Kısa devre akımı fotovoltaik aygıt tarafından soğurulan ışığın oluşturduğu taşıyıcı oranına (dâhili kuantum verimi-IPCE) ve bu taşıyıcıların dış devrede ayrılıp toplanma hızına bağlıdır. Kısa devre akımını arttırmak için aygıtın seri direnci mümkün olduğu kadar küçük olmalıdır ve elektron hol çifti oluşturmak için safsızlık içeren fotovoltaik etki kullanılmalıdır.

2.8.2. Açık devre gerilimi (V_{oc})

Açık devre gerilimi (V_{oc}), kutupları izole edilmiş fotovoltaik aygıt üzerine ışık düştüğünde ve aygıttan henüz bir akım geçmediğinde ($I=0$) olabilecek gerilim değeridir.

Güç dönüşüm veriminin hesaplanmasında temel parametrelerden birisi olan açık devre gerilimi, fotovoltaik aygıtlarda p ve n tipi özellik gösteren malzemelerin arayüzeyinde oluşan engelin yüksekliğine bağlıdır. Organik güneş pillerinde ise açık devre gerilimi HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki farka bağlıdır (Akçay 2012; Aydoğan 2015). En genel haliyle açık devre voltajının büyüklüğü arayüzeyde oluşan engelin yüksekliğine, jenerasyon ve rekombinasyon akımlarının az olmasına ve aygıt sıcaklığını küçük olmasına bağlıdır. V_{OC} 'nin bu parametrelere bağlılığı;

$$V_{OC} = n \left[\Phi_b + \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^* T^2} \right) \right] \quad (2.7)$$

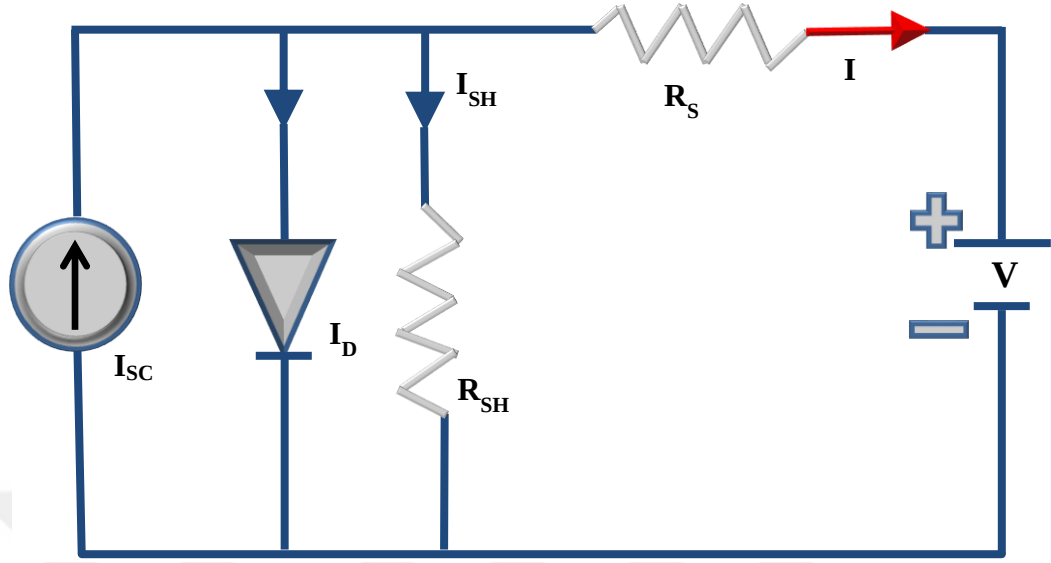
ifadesi ile verilebilir. Bu ifadeden de anlaşılacağı üzere yüksek V_{OC} için engel yüksekliğinin (Φ_b) büyük olması gerekir.

2.8.3. Dolum faktörü (FF)

Dolum faktörü, üretilen güneş pilinin akım-voltaj eğrisindeki maksimum akım ve voltaj değerlerin çarpımının açık devre voltajı (V_{OC}) ve kısa devre akımı (I_{SC}) çarpımına oranıdır. Üretilen aygıt ideal diyot karakteristiğine ne kadar yakınsa dolum faktörü o kadar büyük olur. Dolum faktörünün yüksek olduğu durumlarda güç dönüşüm verimi de yüksek olur. Şekil 2.20'de bir güneş pillerinin eşdeğer devresi verilmektedir. Bu devrenin I - V karakteristiğini tanımlayan ifade denklem (2.8)' de verilmiştir.

$$I = \left[I_{SC} - I_0 \exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{kT} \right) - 1 \right] - \left[\left(\frac{V + IR_s}{IR_{SH}} \right) \right] \quad (2.8)$$

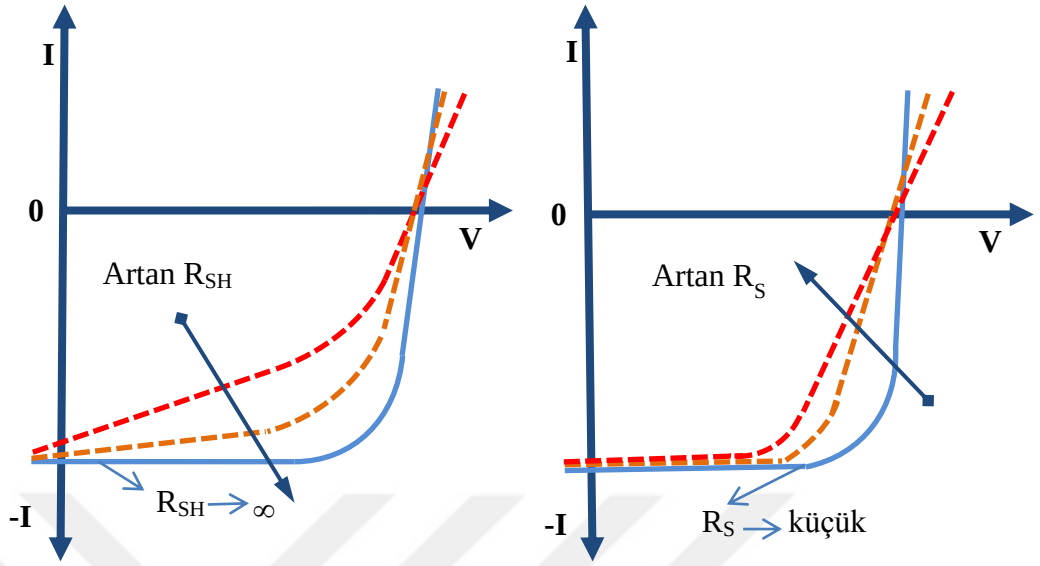
Bu denklemde I ; güneş pilinden geçen akımı, I_L ; yüzeye düşen ışık tarafından oluşturulan akımı (kısa devre akımı olarak da ifade edilebilir), I_0 ; diyodun saturasyon (doyum) akımını, V ; diyodun çıkış gerilimini, R_s ; seri direnç ve R_{SH} ; paralel direnci ifade eder (Kumar 2015).



Şekil 2.20. Bir güneş pilinin eşdeğer devresi

Aygıt tasarımında kullanılan malzeme ve bu malzemelerin kontak durumunda oluşturduğu seri direnç (iç direnç) ve şönt (paralel) direnci dolum faktöründe etkili olur. İdeal bir fotovoltaik aygıt için seri direncin sıfır, paralel direncin sonsuz olması beklenir ancak pratikte bu mümkün değildir. Şekil 2.20’de görüldüğü gibi akımın aygıt üzerinden akması için paralel direncin büyük olması gerekmektedir. Aygıtın seri direncinin düşük olması ve paralel direncin büyük olması aygıtın ideal bir I - V karakteristiğine sahip olmasını sağlar dolayısıyla dolum faktörünü artırır. Paralel ve seri direncin aygıtın I - V karakteristiğine dolayısıyla dolum faktörü üzerine etkisi Şekil 2.21’de açıkça görülmektedir. Buna göre paralel direnç arttıkça I_{PM} değeri, seri direnç azaldıkça V_{PM} değeri artar. Buna bağlı olarak dolum faktörü de artacaktır. Denklem (2.9)’da akım gerilim değerleri dikkate alındığında dolum faktörünün 1’den küçük olması gerekir. Aygıtın verimi dolum faktörü 1’e yaklaştıkça artar.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.9)$$



Şekil 2.21. Paralel (R_{SH}) ve seri (R_S) direnç değişimlerinin güneş pillerinin I - V karakteristikleri ve aygıtın dolum faktörü üzerine etkisi

2.8.4. Güç dönüşüm verimi (η)

Güç dönüşüm verimi (Power Conversion Efficiency-PCE), fotovoltaiik aygıt tarafından güç noktasının maksimum olduğu durumda elde edilen gücün, güneşten gelen ya da güneş simülatörü tarafından üretilen giriş gücüne oranı olarak hesaplanır. Güç dönüşüm verimi η ile ifade edilir ve şu şekilde tanımlanır;

$$\text{Verim; } \eta = \% \frac{P_{\text{Çıkan}}}{P_{\text{Giren}}} = \% \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{\text{Giren}}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\text{Dolum Faktörü; } FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2.11)$$

Güç dönüşüm verimi, akım yoğunluğu (birim alana düşen akım) cinsinden de ifade edilebilir. Bu durumda verim(η) denklem (2.12) teki gibi ifade edilebilir.

$$\eta = \% \frac{P_{\text{Çıkan}}}{P_{\text{Giren}}} = \% \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{\text{Giren}}} \times 100 \quad (2.12)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Bu bölüm referans P3HT:PCBM ile Fe_3O_4 (Demir Oksit) nanoparçacık ve mpg- C_3N_4 (Mezoporlu Grafitik Karbon Nitrit) nanokompozit katkılanmış P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pillerinin yapımı için gerekli olan malzeme, numune hazırlanması, aygıtların üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili bilgi ve prosedürleri kapsamaktadır. Organik güneş pilleri ile ilgili çalışmalar; hazırlık, fabrikasyon ve karakterizasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada ITO temizliği, PEDOT:PSS'in süzülmesi, P3HT:PCBM'in uygun oranlarda elde edilmesi, Fe_3O_4 nanoparçacık ve mpg- C_3N_4 nanokompozitlerin sentezlenmesi ve çözelti olarak hazırlanması gibi işlemler gerçekleştirildi. İkinci aşamada referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının, aktif tabaka yüzeyine LiF kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al aygıtının, aynı tasarımda organik P3HT:PCBM aktif tabakasına sırasıyla inorganik Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve polimer mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al aygıtlarının üretimi gerçekleştirildi. Üçüncü aşamada ise organik güneş pili tasarımındaki her bir tabakanın optik, morfolojik, yapısal analizi ile üretilen aygıtların karanlık ve ışık altındaki I - V (akım- voltaj) ölçümleri yapıldı. Aygıtların üretiminde ve I - V karakteristik parametrelerinin ölçümünde kullanılan cihazlar ve teknikler de bu bölümde yer almaktadır.

3.2. Güneş Pillerinin Üretiminde Kullanılan Materyaller

Organik güneş pillerinin üretiminde alttaş ve hol toplayıcı malzeme (elektrot) olarak ITO, hol taşıma katmanı (HTL) veya elektron engelleyici tabaka olarak PEDOT:PSS, aktif tabaka olarak P3HT:PCBM karışımı, elektron iletim (enjeksiyon) katmanı olarak LiF ve metalizasyon işlemi (elektron toplayıcı) için Al metali kullanıldı. Fe_3O_4 nanoparçacık ve mpg- C_3N_4 nanokopozit malzemeleri Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi

Kimya Bölümü Metin araştırma gurubu tarafından sentezlendi. Aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonu ile ilgili deneysel çalışmalar Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Nanoaygıt Üretim ve Karakterizasyon Laboratuvarı bünyesinde kurulmuş class 1000 temiz oda (clean room) şartlarında ve eldivenli kabin (glove box) ünitesi içerisinde gerçekleştirildi. Temiz oda, partiküllerin ortama girişi, oluşumu ve alıkonulması en aza indirilen, atmosferik şartlar bakımından kontrollü (havalandırma, sıcaklık, bağıl nem ve basınç gibi) kapalı hacimler olarak tanımlanır (ISO 14644).

3.2.1. Eldivenli kabin (Glove box)

Eldivenli kabin P3HT ve PCBM gibi organik malzemelerin ve bu malzemeler ile yapılan fotovoltaiik aygıtların fabrikasyonu ve karakterizasyonu esnasında aygıtların atmosfer şartlarındaki oksijen ve nemden etkilenmemesi için gerekli olan bir temiz kabindir. Eldivenli kabinler oksijen ve nem kontrollü olup içerisi en fazla 0,1 ppm (metreküp başına parçacık sayısı) oksijen ve 0,1 ppm nem barındırırlar. Eldivenli kabinler birleşik bir sistem olup içerisinde organik güneş pillerinin üretiminde ve karakterizasyonunda kullanılan döner kaplama (spin coater), sıcak tabla (hot plate), güneş simülatörü (solar simulator), termal buharlaştırma ünitesi ve elektriksel karakterizasyon için prob istasyonu bulunmaktadır. Çalışmalarımızda aktif tabakanın kaplanma ve tavlama işlemleri, metal buharlaştırma işlemleri ve üretilen aygıtların elektriksel ölçümleri bu kabin içinde yapıldı. Deneysel çalışmalarda kullandığımız Innovative Technology marka PL-HE-7GB-CUS model eldivenli kabin Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Eldivenli kabin (Glove box) ünitesi

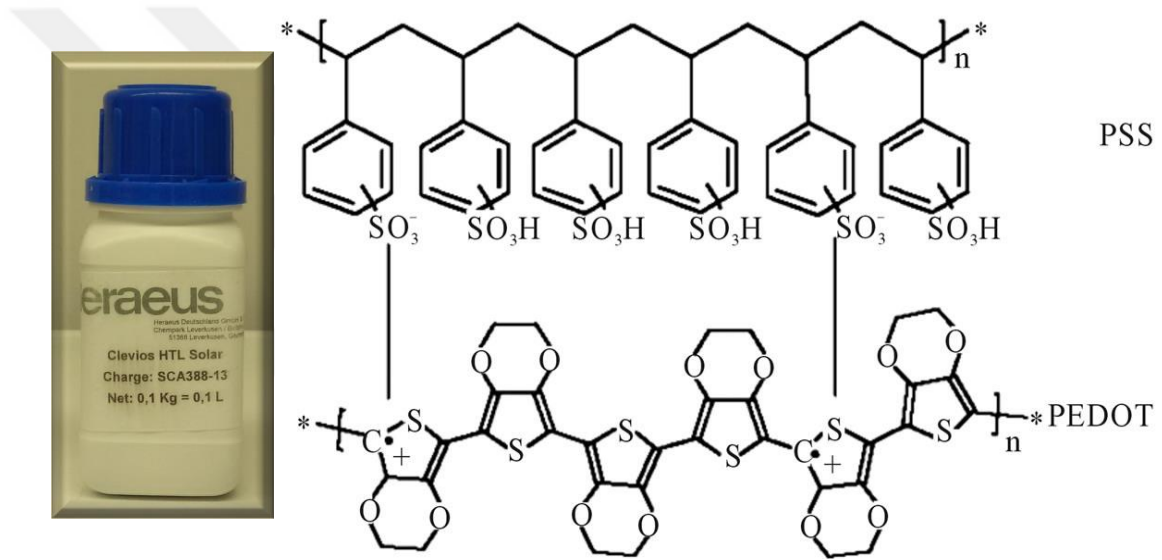
3.2.2. ITO (Indium thin oxide)

Araştırma çalışmalarında 8-12 Ω dirence ve 550 nm dalgaboyunda %83 geçirgenlik özelliğine sahip ITO kullanıldı. Cam yüzeyine 30 nm SiO_2 kaplanarak yüzey pasivasyonu yapılmıştır. Pasivasyonu yapılmış yüzey üzerine kaplanan ITO filminin kalınlığı 120-150 nm arasında olup, toplam alttaş kalınlığı 1,1 mm dir. İş fonksiyonu yaklaşık 4,8 eV civarında olan ITO, klasik organik güneş pillerinde alttaş ve elektron toplayıcı tabaka olarak kullanılmaktadır.

3.2.3. PEDOT:PSS

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) su bazlı organik bir çözeltidir. Propanol, etanol ve klorobenzen gibi kuvvetli organik çözücüler de dâhil olmak üzere hiçbir sıvıda çözünmezken sadece suda çözünür. Klasik organik

güneş pillerinde PEDOT:PSS aktif tabaka olarak çalışmaz ancak ITO ve aktif tabaka arasında kullanılarak açık devre geriliminin artmasını sağlar (Girtan *et al.* 2009). Yüzeye düşen ışığı soğuramayacak kadar şeffaf olması, iletken olması ve ITO yüzeyine homojen kaplanabilme özelliğiyle organik güneş pilleri için önemli bir malzemedir (Pietsch *et al.* 2013). Klasik organik güneş pillerinde boşluk taşıyıcısı (HTL) ve elektron bloke edici tabaka olarak görev yapar. Piyasada pH değerleri farklı olan bir çok PEDOT:PSS bulunmaktadır. Çalışmalarımızda Heraeus-Clevios pH 500 PEDOT:PSS kullandık. PEDOT:PSS'nin kimyasal yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.

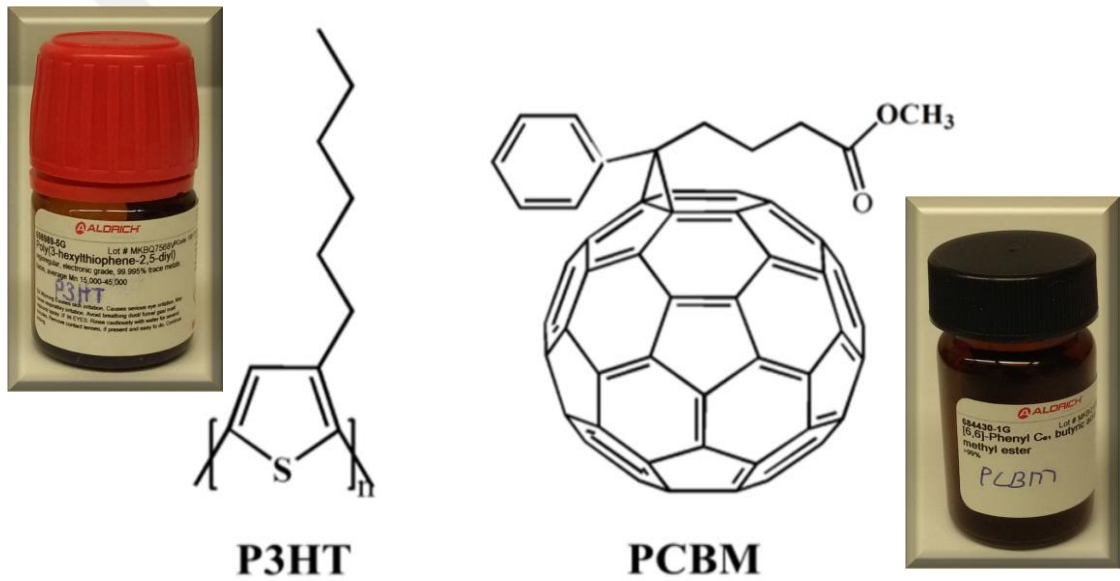


Şekil 3.2. PEDOT:PSS'nin kimyasal yapısı (Aba 2012)

3.2.4. P3HT:PCBM

P3HT, Poli (3-hekziltiyofen), tiyofenin polimerizasyonu ile oluşur. Organik güneş pillerinde akseptör (*p*-tipi) malzemesi olarak kullanılır. P3HT polimeri, bilinen organik malzemelere göre yüksek mobilite özelliği, iyi çözelti elde edilme ve film oluşturma özelliklerini yanı sıra görünür bölge ile uyumlu olan oldukça düşük band aralığı ile fotovoltaik uygulamalar için önemli bir metaryaldir. PC₆₁BM, [6,6]-fenil-C₆₁ bütirik asit metil ester, bir fulleren türevidir. Organik güneş pillerinde donör (*n*-tipi) malzemesi olarak çalışır. P3HT organik malzemesi amorf PCBM ile birbirine bağlanarak homojen bir yapı oluşturur. Bu özellikleri ile P3HT:PCBM katı heretoklemler için ideal bir

karışım olabilir (Schilinsky *et al.* 2002; Sahare *et al.* 2015). Organik malzemelerinin difüzyon uzunluğu çok kısa (3-10 nm) olduğundan P3HT ve PCBM' i üst üste kaplayarak bir güneş pili elde etmek neredeyse imkânsızdır. Çünkü eksitonlar arayüzeye varmadan tekrar rekombine olacaktır. P3HT ve PCBM organik malzemeleri karıştırılarak çözelti olarak kullanılabilir ve tek filmde katı heteroeklem (BHJ) yapısı elde edilebilir. Bu durumda yük üretimi ve taşınımı kolaylaşır (Nelson 2002). Bu malzemelerin çözücüsü klorobenzen, toluen ve kloroform gibi organik çözücülerdir. Yaptığımız çalışmalarda piyasadan satın alınan (Sigma-Aldrich) P3HT:PCBM çözeltisini kloroform ile hazırlandı. P3HT:PCBM'in kimyasal yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir.

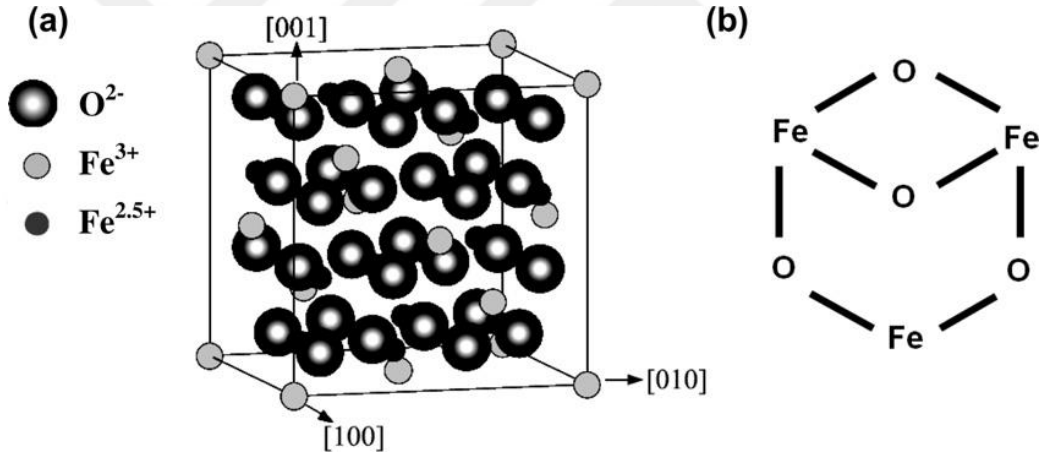


Şekil 3.3. P3HT ve PCBM'nin kimyasal yapısı (Teng 2015)

3.2.5. Fe₃O₄ (Demir Oksit) nanoparçacıklar

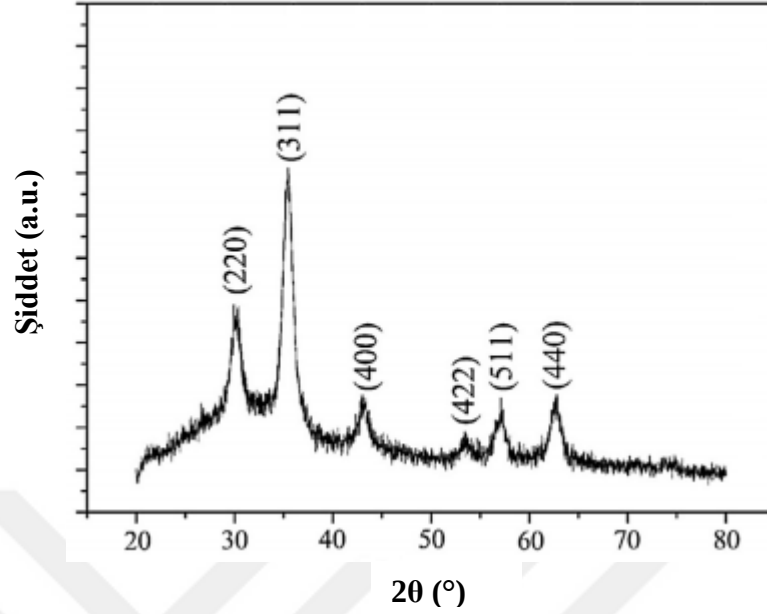
Doğada hematit (α -Fe₃O₄), maghemit (γ -Fe₃O₄) ve manyetit (Fe₃O₄) olmak üzere üç farklı formda bulunan demir oksitler kimyasal, manyetik ve fiziksel özellikleri nedeniyle teknolojik açıdan oldukça önemlidir (Teja and Koh 2008).

Bilinen ilk demir oksit olan hematit kayalar ile toprakta yaygın olarak bulunur. Kristal hali siyah veya gri renkte olan hematit çevre şartlarında oldukça karardır ve diğer kararsız demir oksitlerin dönüşümünün son ürünüdür. Anyonlarının demir katyonlarıyla sıkı paketlenmiş yüzeyleri oluşturması şeklinde tanımlanan maghemit toprakta manyetitin havayla teması veya diğer oksitlerin ısıtılmasıyla meydana gelir. Hematitle karşılaştırıldığında maghemit yarı karardır. Organik güneş pillerinde kullandığımız ve siyah demir oksit, mıknatıs taşı veya Herkül taşı olarak bilinen manyetit (Fe_3O_4) geçiş metal oksitler arasında en güçlü manyetik maddedir. Fe_3O_4 yarı metalik özellik gösterir ve elektriksel iletkenliğe sahip malzemedir. Fe_3O_4 filmi yaklaşık $3,2 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ öz direnç değerine sahiptir. Fe_3O_4 'in kristal yapısı Şekil 3.4'de gösterilmektedir (Teja and Koh 2008; Duran *et al.* 2008; Çaldıran *et al.* 2013; Deniz 2015).



Şekil 3.4. (a) Fe_3O_4 'in kristal yapısı ve (b) Fe_3O_4 'in iki boyutlu moleküler yapısı

Çaldıran *et al.* (2013); Deniz (2015); Deniz *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmalarda Fe_3O_4 nanoparçacıkların özellikleri ve sentezleme yöntemi ayrıntısıyla verilmiştir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezi için sigma-Alderich'den oleilamin (>%70), benzil eter, demir asetilaseatanat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, %99) ve heksan alındı. Oleilamin ve benzil eter ortamında $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 'ün termal olarak ayrıştırılmasıyla Fe_3O_4 nanoparçacıklar sentezlendi. Alınan TEM ölçümlerinde tek dağılımlı (monodisperse) Fe_3O_4 nanoparçacıklarının parçacık büyüklüğü $8 \pm 0,4$ nm olarak tespit edildi. İnce boyutlu küresel bir şekilde homojen dağılım gösteren Fe_3O_4 nanoparçacıklarının TEM



Şekil 3.6. Fe₃O₄ nanoparçacıkların XRD ölçümü

Yukarıda özellikleri ve sentezleme metodu belirtilen katı inorganik Fe₃O₄ nanoparçacıkları hekzan ile karıştırılarak 1mg/1ml çözelti hazırlandı. Elde edilen Fe₃O₄ çözeltisi hacimce %1, %3, %5, %6, %8, %10, %12 ve %15 oranında P3HT:PCBM çözeltisine katkılanarak Fe₃O₄ nanoparçacıklarının organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi araştırıldı.

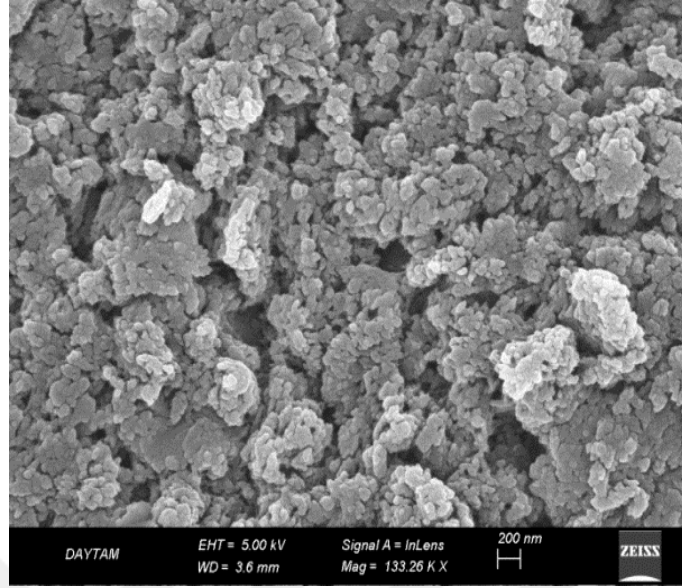
3.2.6. mpg-C₃N₄ (Mezoporlu Grafitik Karbon Nitrür) nanokompozit

Atmosfer ortamında karbon nitritin en kararlı allotropu olan grafitik karbon nitrit (g-C₃N₄) fotokatalitik bir malzemedir. Yüksek verimine karşılık düşük maliyetli olması, toksik madde içermeyen, metal içermeyen ve ortam koşullarında kararlı yapıya sahip olmasının yanında güneş spektrumunda görünür aralığına denk gelen band yapısı gibi özelliklerinden dolayı önemli fotokatalitik malzeme olarak öne çıkmaktadır. Işık etkisi ile aktif hale getirilebilen özelliği ile mpg-C₃N₄'i bir kaç etkili fotokatalitik yarıiletken malzemelerden biri haline getirmektedir. Işık Emilimini artırabilen ve fotokatalitik aktiviteyi geliştirebilen mezo gözenekli yapısı bu malzemenin diğer bir avantajıdır

(Erdogan *at al.* 2016). Bu sebeple mezoporlu grafitik karbon nitrür (mpg-C₃N₄) olarak ifade edilir.

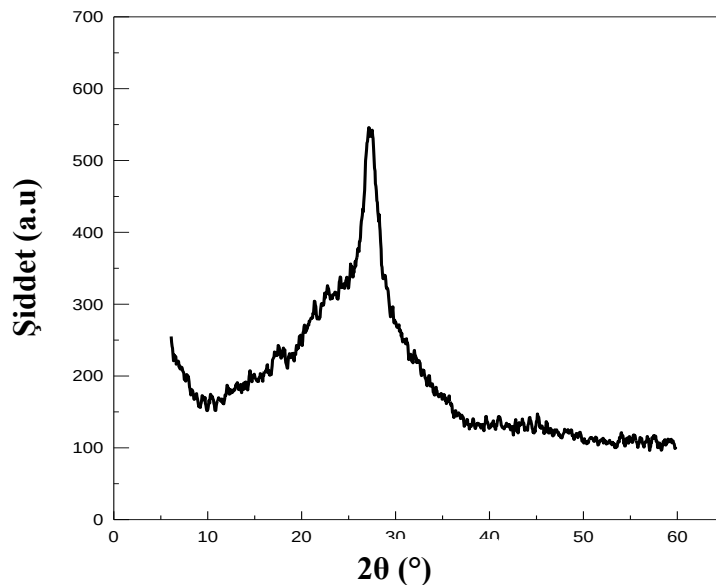
mpg-C₃N₄ C, H ve N atomlarından oluşan 2 boyutlu, porlu bir yarı iletken polimer malzemedir. Metal atomlarıyla olan etkileşimleri sebebiyle son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir (Li *et al.* 2014; Fan *et al.* 2014). mpg-C₃N₄ güneş ışığına duyarlı 454 nm uyarma dalga boyuna, 2,7 eV band aralığına sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle diğer karbon malzemelere oranla metal/metal oksitler için daha uygun bir destekleyici malzeme konumundadır (Cai *et al.* 2013).

Mezoporlu grafitik karbon nitrür (mpg-C₃N₄) polimer nanokompozit malzemesi Ludox HS40 kolloidal silika ile GndCl (guanidine Hydrochloride) tuzunun termal polikondensasyonu ile elde edildi. mpg-C₃N₄ nanokompozitinin sentezleme metodu Erdogan *at al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada ayrıntılı bir şekilde belirtilmiştir. Bu metotta 4,0 g GndCl tuzu ($\geq$ %99, Sigma-Aldrich), cam şişede 4 ml deiyonize su ile çözüldü ve 10 g Ludox HS40 kolloidal silika (%40 SiO₂ sulu çözeltisi, Sigma-Aldrich) karışmakta olan GndCl çözeltisinin içerisine damla damla ilave edildi. Elde edilen karışımın reaksiyon gerçekleştirmesi için 50°C de 12 saat boyunca sürekli karışması sağlandı. Daha sonra elde edilen beyaz katı karışım oda sıcaklığında soğutuldu ve havanda ezilerek tavlama için kuartz tüp içerisine aktarıldı. Tavlama sıcaklığı artışı dakikada 4-5°C olmak üzere Argon gazı ortamında 550°C de tüp fırın içerisinde 2 saat tavlandı. Elde edilen sarı renkli katı toz 4 M, 200 ml amonyum hidrojen difluorür (NH₄HF₂ %95, Sigma-Aldrich) ile 2 gün boyunca reaksiyona tabi tutuldu. Böylece yapıdaki silika uzaklaştırılmış oldu. Son olarak, elde edilen toz yapıdaki malzeme içinde barındırdığı safsızlıklardan temizlemek için su ve etanol ile yıkandı ve 50°C de bir gece boyunca vakum etüvünde kurutuldu. Sentezleme elde edilen mpg-C₃N₄ nanokompozitinin spesifik yüzey alanı BET ile ölçülerek 200 m²/g olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen mpg-C₃N₄ polimerik nanokompoziti cam yüzeyine film yapılarak SEM görüntüsü alındı. mpg-C₃N₄'in SEM görüntüsü Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. mpg-C₃N₄ nanokompozitinin SEM görüntüsü

Şekil 3.8’de mpg-C₃N₄’in XRD ölçümü verilmiştir. mpg-C₃N₄ polimerinin XRD ölçümü incelendiğinde yaklaşık 2θ da 27,5° civarında keskin XRD pikleri görülmektedir. Bu pikler (2 0 0) düzlemine karşılık gelir (Erdogan *at al.* 2016). Sentezlenen mpg-C₃N₄ nanokompozit malzemesinin kırınım piklerinin bağıl yoğunluğu ve pozisyonunu Le *at al.* (2016) tarafında yapılan çalışmadaki mpg-C₃N₄ ile uyumludur.



Şekil 3.8. mpg-C₃N₄ nanokompozitinin XRD modeli

Yukarıda özellikleri ve sentezleme metodu belirtilen katı mpg-C₃N₄ nanokompoziti atanol ile çözülerek 1mg/1ml çözelti hazırlandı. Elde edilen mpg-C₃N₄ çözeltisi hacimce %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %10 ve %12 oranında P3HT:PCBM çözeltisine katılarak mpg-C₃N₄ nanokompozitin organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi.

3.3. Organik Güneş Pillerinin Fabrikasyon ve Karakterizasyon Aşamaları

Organik güneş pilleri ile ilgili çalışmalar; hazırlık, fabrikasyon ve karakterizasyon olmak üzere üç aşamada gerçekleştirildi.

3.3.1. ITO'nun temizlik prosesi

Yukarıda özellikleri belirtilen ITO kaplı cam ticari olarak satın alındı ve 15x15 mm² ebatında kesildi. Bu işleminden sonra aşağıda belirtildiği gibi kimyasal temizleme yapıldı.

- 1- 15 dakika %2 Decon 90 çözeltisi ile ultrasonik yıkama,
- 2- 15 dakika deiyonize su (DI) ile ultrasonik yıkama ve bol suda durulama,
- 3- N₂ (Azot) gazı ile kurutma,
- 4- 15 dakika aseton ile ultrasonik yıkama,
- 5- N₂ (Azot) gazı ile kurutma,
- 6- 15 dakika propanol ile ultrasonik yıkama,
- 7- Deiyonize su (DI) ile durulama,
- 8- 15 dakika deiyonize su (DI) ile ultrasonik yıkama ve durulama,
- 9- N₂ (Azot) gazı ile kurutma.

3.2.2. PEDOT:PSS'in hazırlanması

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) %1.1 H₂O, ticari olarak satın alındı. Satın alınan PEDOT:PSS 0,45 µm gözenekli PVDF

(Polyvinylidene fluoride veya polyvinylidene difluoride), filitreden süzülerek kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.3. P3HT:PCBM aktif tabaka malzemelerinin hazırlanması

P3HT:PCBM aktif tabakası, *p*-tipi P3HT ve *n*-tipi PC₆₁BM organik malzemelerinin belirli oranlarda karıştırılması ile oluşur. Çalışmalarımızda P3HT:PCBM'in hazırlanması üç adımda tamamlandı;

- 1- 1 mg P3HT 0,1ml kloroform ile çözelti hazırlayarak 60 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmesi sağlandı.
- 2- 1 mg PCBM 0,1ml kloroform ile çözelti hazırlayarak 60 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmesi sağlandı.
- 3- Farklı kaplardaki P3HT ve PCBM aynı kaba aktararak kütlece 1:1 oranında P3HT:PCBM 12 saat manyetik karıştırıcıda bekletildikten sonra kullanıma hazır hale getirildi. P3HT:PCBM'in hazırlanması ile ilgili tüm işlemler eldivenli kabinde gerçekleştirildi.

Bu işlemler kütlece 1:0,8 ve 1.0,6 oranlarında P3HT:PCBM çözeltisi hazırlamak için de kullanıldı. Her çalışmada 1 mg katı malzeme için 0,1 ml kloroform kullanıldı.

3.2.4. P3HT:PCBM tabanlı Fe₃O₄ ve mpg-C₃N₄ katkılı organik güneş pilinin fabrikasyonu

Kimyasal temizliği yapılmış ITO kaplanmış cam yüzeyine sırası ile aşağıdaki işlemler yapılarak birincil referans anot/hol taşıma tabakası/**aktif tabaka**/katot ve ikincil referans anot/hol taşıma tabakası/**aktif tabaka**/elektron difüzyon tabakası/katot organik güneş pili yapıları elde edildi.

1. Aşama: PEDOT:PSS Kaplanması

Döner kaplama yöntemi ile 4000 rpm de 50 s'de azot ortamında ITO yüzeyine PEDOT:PSS kaplandı. Kaplama bittikten sonra elektriksel ölçümler için numunenin kenarı PEDOT:PSS çözücüsü olan su ile silindi. Numune 150°C'de 5 dakika boyunca sıcak tabla üzerinde tavlansak PEDOT:PSS kaplama işlemi tamamlandı. PEDOT:PSS kaplama işlemi Laurell marka WS-650MZ-23NPPB model döner kaplama sistemi ile gerçekleştirildi.

2. Aşama: P3HT:PCBM Kaplanması

P3HT:PCBM aktif tabakasının kaplama işlemi için dört farklı seri numune hazırlandı ve PEDOT:PSS kaplanmış ITO eldivenli kabine aktarıldı. Tüm numunelerin P3HT:PCBM aktif tabakasının kaplaması aynı prosedür ile gerçekleştirildi.

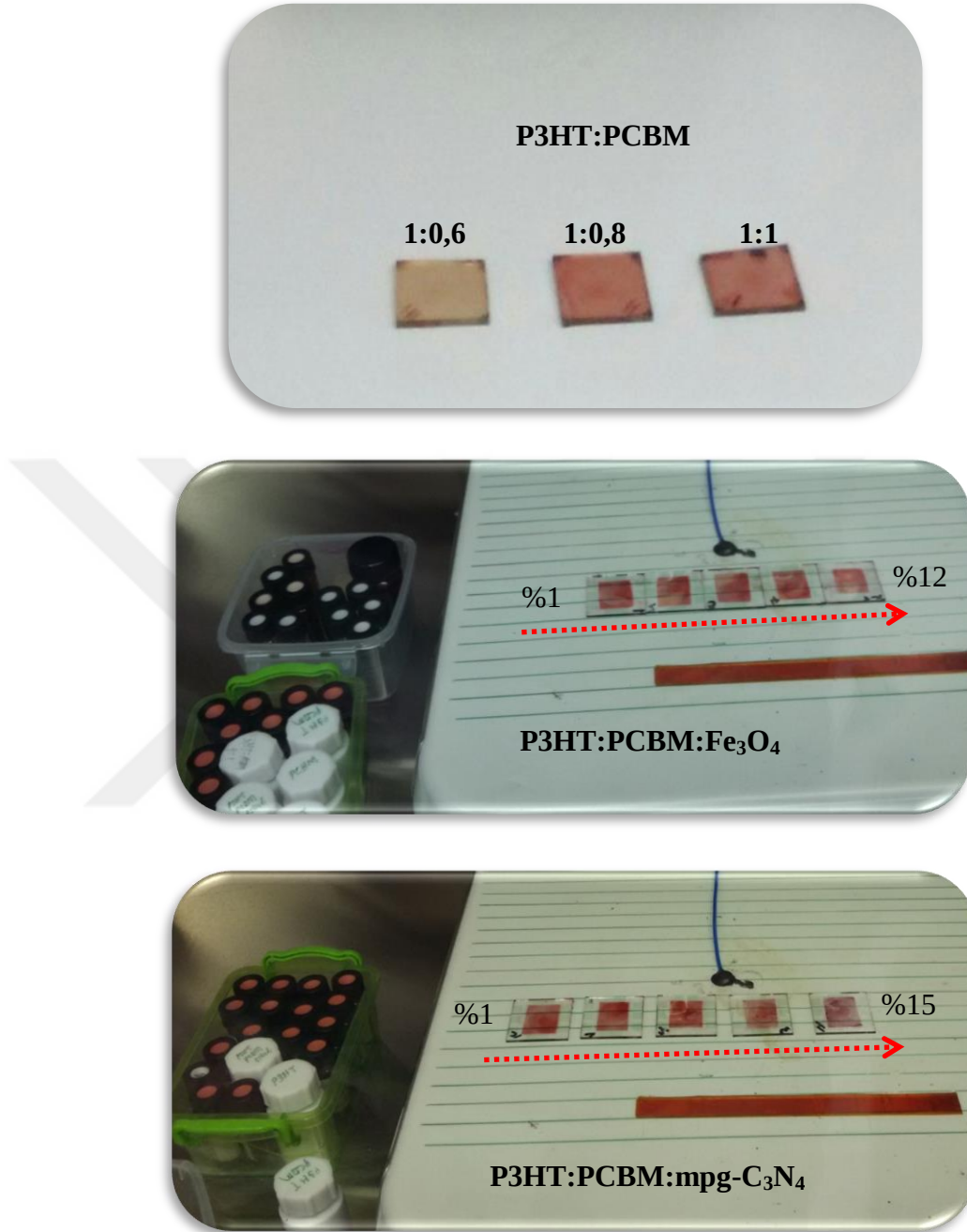
1.Seri: Kütlece 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında P3HT:PCBM oluşturularak yüksek güç dönüşüm verimi için ideal P3HT:PCBM oranı tespit edildi. Aygıt yapısı tamamlandıktan sonra elektriksel ölçümler yapıldı ve ölçüm sonuçlarından P3HT:PCBM'in en ideal oranının 1:0,8 olduğu görüldü.

2.Seri: İdeal P3HT:PCBM oranı kullanılarak bu tabaka üzerine LiF kaplandı. Ayrıca 1:1 ve 1:0,6 oranındaki aktif tabaka için de bu işlem gerçekleştirildi. Böylece yüksek güç dönüşüm verimi elde etmek için ideal karışım oranı teyit edilmiş oldu.

3.Seri: İdeal P3HT:PCBM oranı kullanılarak P3HT:PCBM çözeltisine hacimce farklı oranlarda Fe₃O₄ nanoparçacıkları katkılındı.

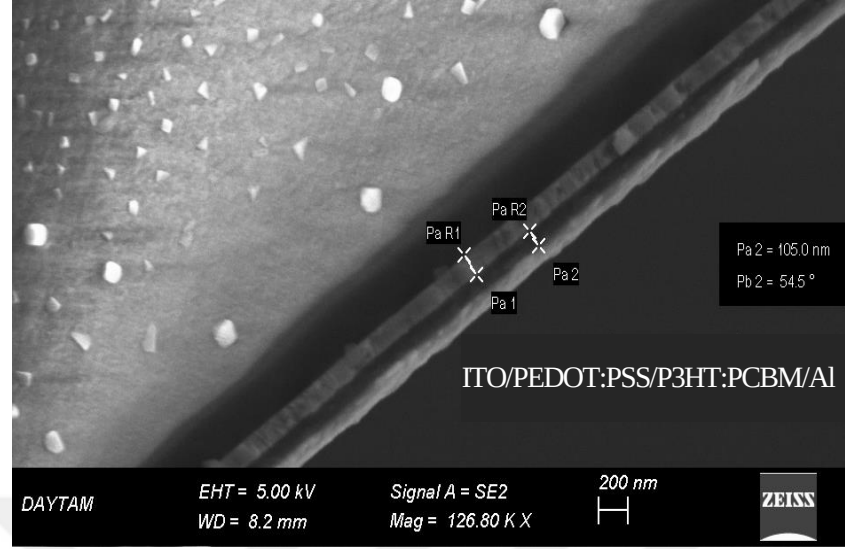
4.Seri: Benzer şekilde ideal P3HT:PCBM oranı kullanılarak P3HT:PCBM çözeltisine hacimce farklı oranlarda mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılındı.

Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ çözeltisi döner kaplama yöntemi ile 800 rpm de ve 60 s de PEDOT:PSS yüzeyine kaplandı. Kaplama bittikten sonra elektriksel ölçümler için numunenin bir kısmı kloroform ile silindi ve numune 115°C de 5 dakika boyunca sıcak tabla üzerinde tavlandı. Böylece döner kaplama yöntemi ile yapılan kaplama işlemleri tamamlandı. Metal kaplama ve diğer buharlaştırma işlemleri için numuneler termal buharlaştırma ünitesine aktarıldı. Şekil 3.9'da aynı şartlarda kaplanmış 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında P3HT:PCBM, farklı oranlarda Fe₃O₄ katkılanmış P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve farklı oranlarda mpg-C₃N₄ katkılanmış P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin sıcak tablada tavlamaadan sonra görüntüsü verilmiştir. Bu görüntülerde 1:0,6 oranında P3HT:PCBM'in daha şeffaf olduğu görülmektedir. Alınan soğurma ölçümleri de 1:0,6 oranındaki soğurma şiddetinin düşük olması bu durumu desteklemektedir. Diğer taraftan katkılama oranı arttıkça P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin renginde de bozulmalar gözlenmektedir. Film görüntüsünde meydana gelen bu değişim elde edilen fotovoltailerin güç dönüşüm verimi sonuçları ile uyumludur.



Şekil 3.9. Farklı özelliklere sahip P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin görüntüsü

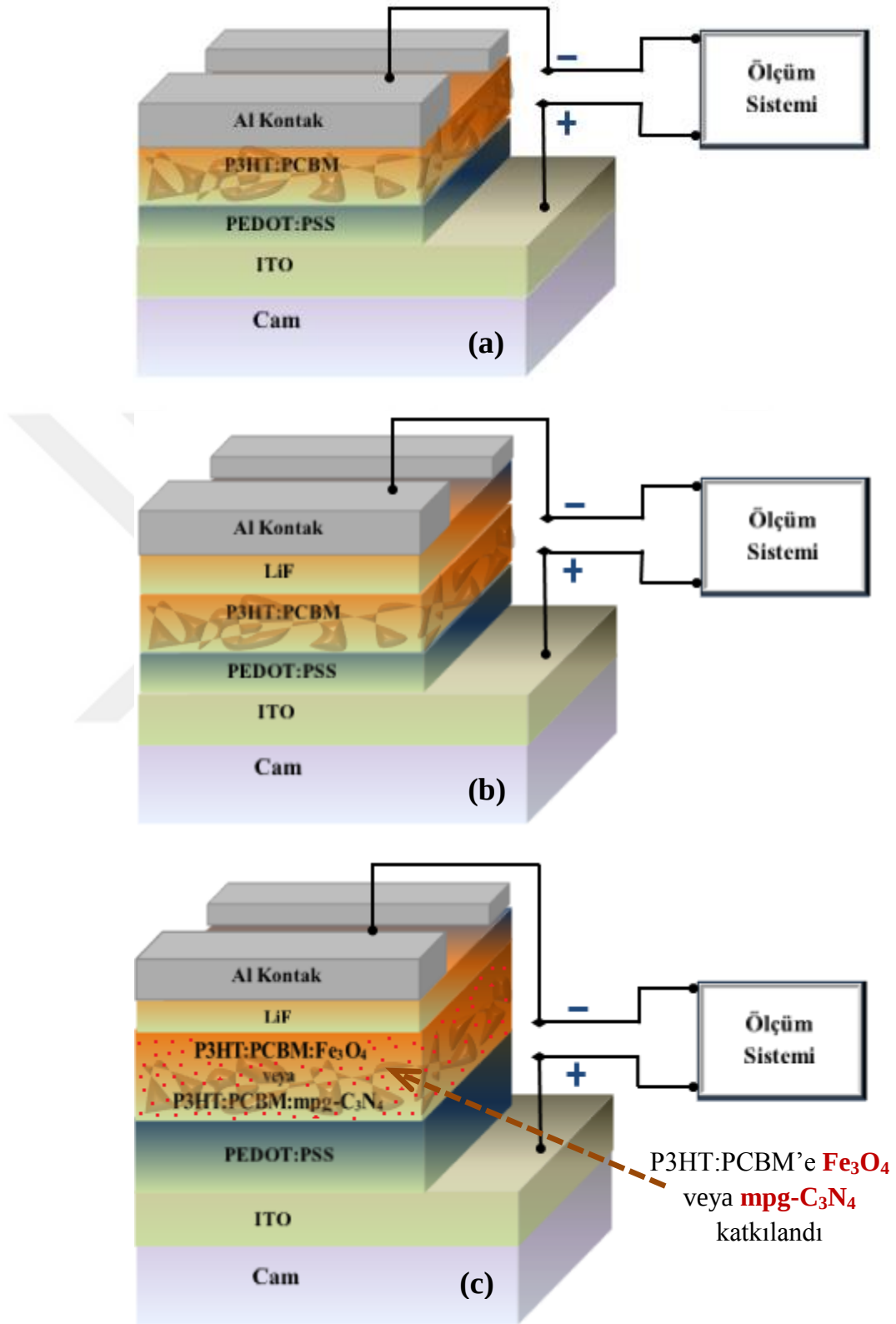
Şekil 3.10'da belirtilen şartlarda kaplanan PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM filmlerinin yanal SEM ölçümlerinden alınmış kalınlık ölçümleri verilmiştir. Buna göre P3HT:PCBM aktif tabakasının kalınlığı yaklaşık 105 nm dir.



Şekil 3.10. PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM filmlerinin yanal SEM görüntüsü ile alınmış kalınlık ölçümleri

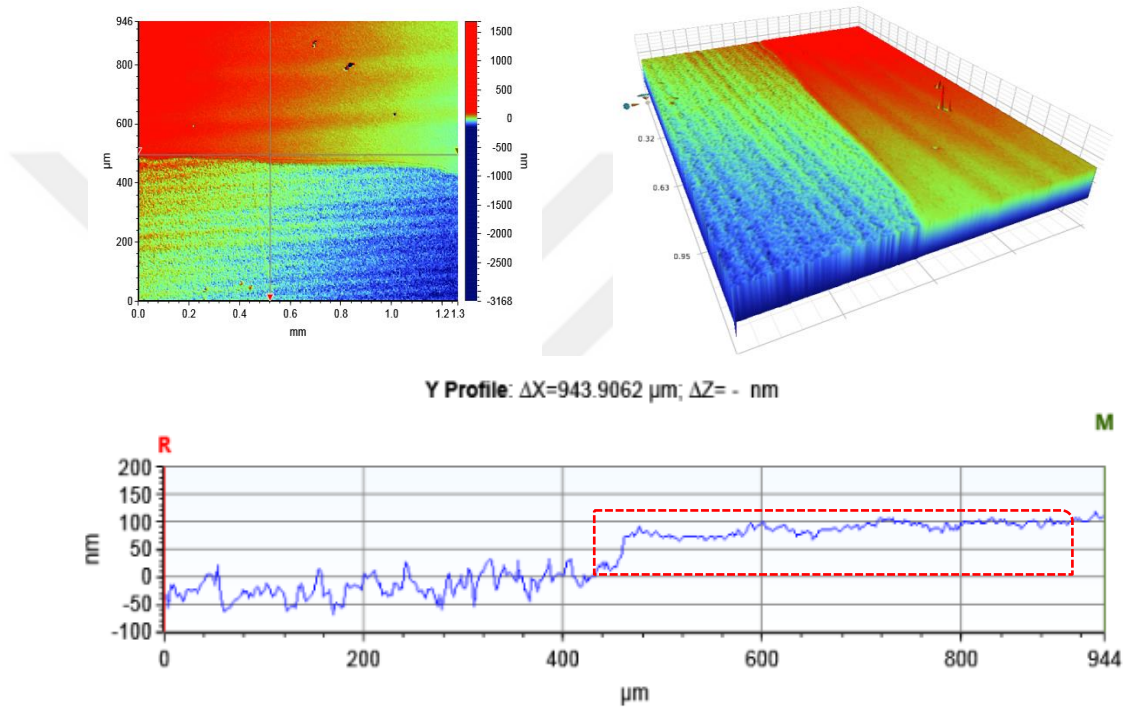
3. Aşama: LiF ve Al Metal Kaplama

Eldivenli kabine entegre edilen termal buharlaştırma ünitesinde 2. seride belirtildiği şekilde P3HT:PCBM üzerine elektron enjeksiyon tabakası olarak 1×10^{-7} Torr basınç değerinde 1 Å/s oranında 2 nm LiF kaplandı. Daha sonra elektriksel ölçümler için kontrollü olarak LiF tabakası üzerine 100 nm Al metali kaplandı ve $2 \times 4 \text{ mm}^2$ alana sahip kesit görüntüsü sırasıyla 3.11 (a)'da verilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, 3.11 (b)'de verilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, 3.11 (c)'de verilen Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve mpg- C_3N_4 nanokopozit katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al güneş pilleri elde edildi. LiF tabakası kaplanmayan çalışmalarda direkt Al kaplama işlemi yapıldı. Termal buharlaştırma işlemleri için NANOVAK marka Glove Box Adapted Coating System model termal buharlaştırma ünitesi kullanıldı.



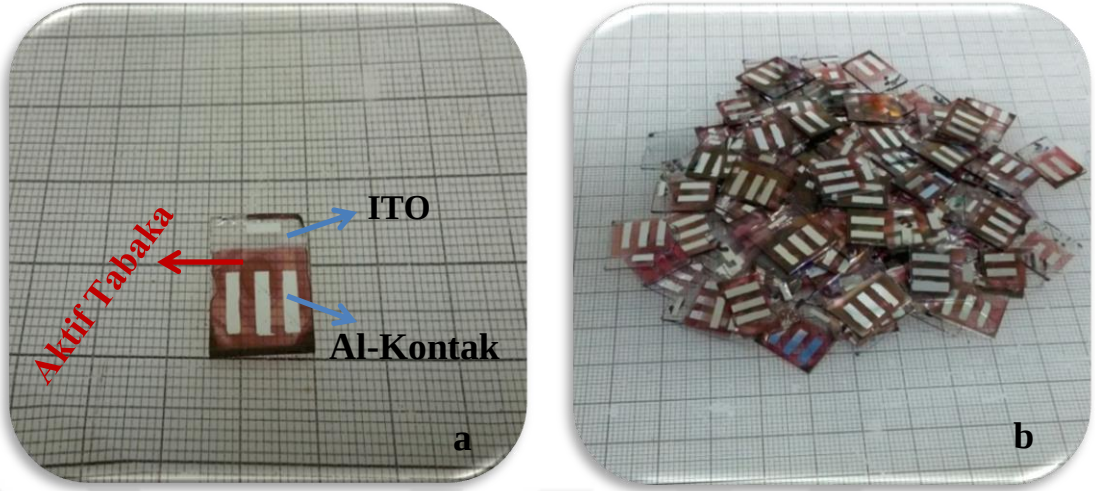
Şekil 3.11. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe₃O₄/LiF/Al veya ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al güneş pillerinin kesit görüntüleri

LiF ve Al kaplama kalınlıkları termal buharlaştırma ünitesi içerisinde bulunan kristal sensörler ile belirlendi. Ayrıca elipsometre ölçümü ile bu değerler doğrulandı. Şekil 3.12’de cam yüzeyine kaplanmış 100 nm Al metalinin kalınlık ölçümünün tek ve üç boyutlu görüntüsü verilmiştir. Elde edilen kalınlık ölçümü sonucu kaplama ünitesi sensörlerinin kaplanan esnasında belirlediği kalınlık ile uyumludur.



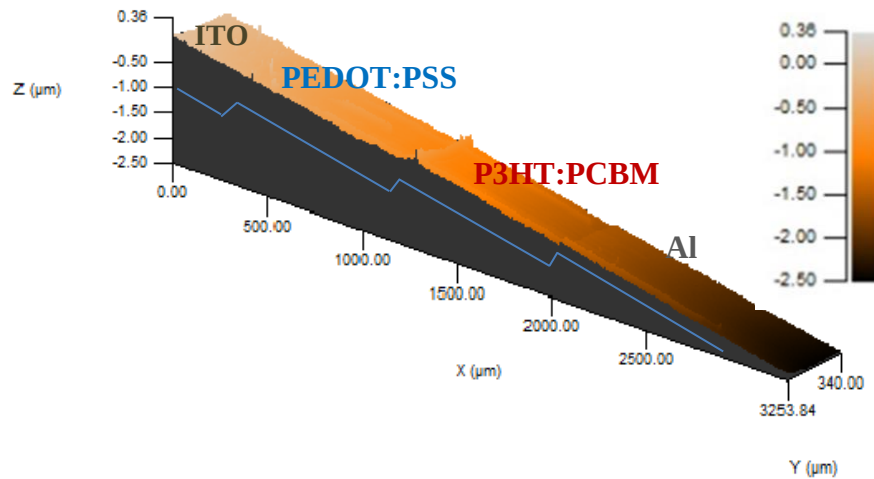
Şekil 3.12. Al kalınlık ölçümünün tek ve üç boyutlu görüntüsü

Organik güneş pilinin yukarıda anlatılan deneysel aşamaları tamamlandığında Şekil 3.13.(a)’da belirtilen aygıt görüntüsü elde edildi. Resimdeki açık renkli kısımlar birer güneş pili hücrelerini temsil etmektedir. Şekil 3.13. (b)’de deneysel aşamaları tamamlanmış numuneler verilmiştir. Yüksek verimde çalışan organik güneş pili elde etmek için onlarca deneme yapıldı. Ayrıca yüksek verimde çalışan aygıt elde edildikten sonra aynı aygıt yapısı tekrarlanarak verimlerin tekrarlanabilirliği tespit edildi.



Şekil 3.13. a) Deneysel olarak elde ettiğimiz güneş pili hücresi **b)** Optimum şartları elde etmek için yapılan deneme numuneleri

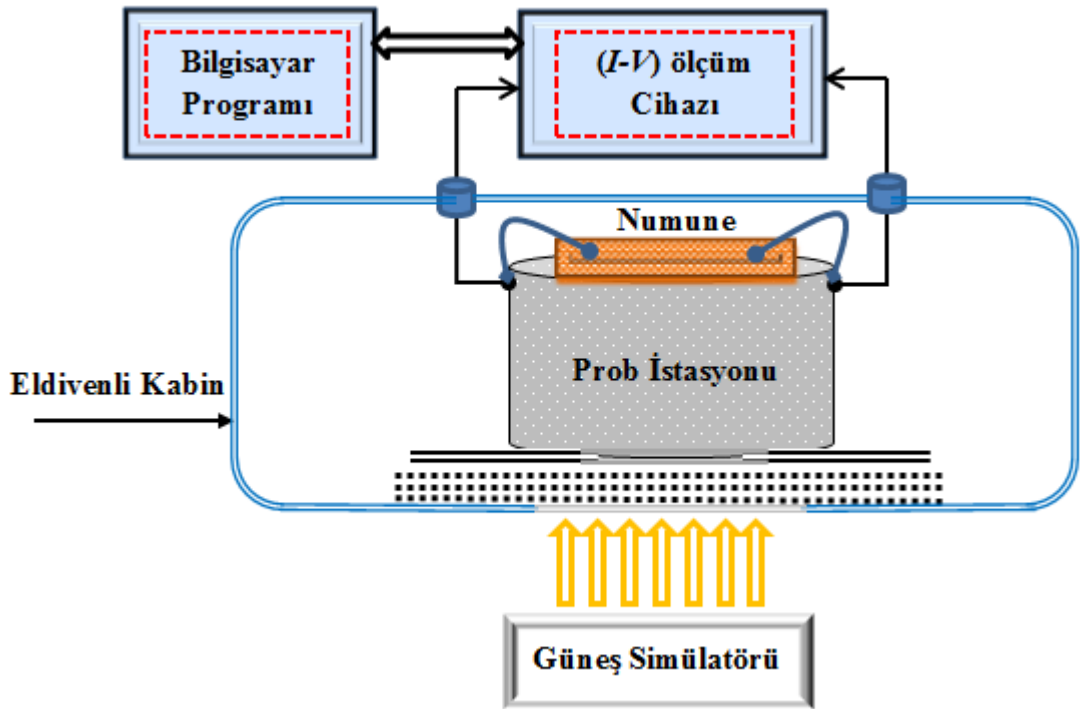
Kaplama aşamaları tamamlanmış PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al tabakalarının kalınlık ölçümü ayrıca profilometre ile de yapıldı. Buna göre toplam aygıt kalınlığı yaklaşık 360 nm dir. Bu sonuç daha önce ayrı ayrı yapılan kalınlık ölçümleri sonucu ile uyumludur. Her bir tabakanın profilometre görüntüsü Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3.14. Al, P3HT:PCBM ve PEDOT:PSS tabakalarının profilometre görüntüsü

3.2.5. Organik güneş pillerinin elektriksel karakterizasyonu

Üretilen organik güneş pillerinin karakteristik güneş pili parametrelerinin tayin edilebilmesi için karanlıkta ve 1000 W/m^2 ışık (1 güneş ışığı) altında I - V (akım-voltaj) ölçümleri yapıldı. Aygıtların I - V ölçümleri eldivenli kabine entegre edilmiş bilgisayar programı ile kontrol edilebilen KEITHLEY 4200 ölçüm cihazı ve Sciencetec marka güneş simülatörü yardımıyla yapıldı. I - V karakterizasyon sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.15'te verilmiştir. Sonuç olarak, üretilen aygıtların I - V ölçümlerinden elde edilen kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve açık devre voltajı (V_{OC}) kullanılarak doluluk oranı (FF) ve güç dönüşüm verimi (PCE) hesaplandı.



Şekil 3.15. Güneş pili I - V (akım-voltaj) karakterizasyon sisteminin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Giriş

Bu bölümde materyal ve yöntem bölümünde hazırlık, fabrikasyon ve karakterizasyon süreci ayrıntılarıyla anlatılmış olan farklı özellikteki ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, elektron toplayıcı tabakası (LiF) eklenmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve mpg- C_3N_4 nanokopozit katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin *J-V* (Akım Yoğunluğu–Voltaj) ölçümleri ve bu ölçümlerden elde edilen temel güneş pili parametreleri yer almaktadır. Aygıt tasarımında kullanılan elektron engelleyici ve hol taşıma tabakası PEDOT:PSS'in ve P3HT:PCBM taban malzemesinin optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyon sonuçlarına da bu bölümde yer verildi. P3HT:PCBM'e farklı malzemeler katkılanmadan önce yüksek güç dönüşüm verimi elde etmek için ideal aygıt tasarımı için deneysel çalışmalar yapıldı. Bu kapsamda ağırlıkça farklı oranlarda P3HT:PCBM aktif tabakası kullanılarak yapılan aygıtların güç dönüşüm verimine göre optimum P3HT:PCBM oranı belirlendi. Her bir karışım oranı için optik, morfolojik, yapısal ve elektriksel karakterizasyon yapıldı. Bununla beraber aygıt tasarımında LiF tabakası denenerek aygıt performansına etkisi tespit edildi. Daha sonra optimum P3HT:PCBM aktif tabakasına hacimce farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve mpg- C_3N_4 nanokopozit malzemeleri katkılanarak bu malzemelerin organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. En yüksek güç dönüşüm verimine sahip organik güneş pili yapısı dikkate alarak yapıdaki her bir tabakanın optik, morfolojik ve yapısal ölçümleri gerçekleştirildi. Değiştirilen her bir parametre için elde edilen sonuçlar bu bölümde değerlendirildi. Ayrıca P3HT:PCBM taban malzemesine nanoparçacık ve nanokopozit katkılanmanın organik güneş pillerin temel karakteristik parametrelerinde yaptığı değişimi gösteren çizelge ve grafiklere bu bölümün ilgili kısımlarında yer verilmiştir.

4.2. Organik Güneş Pillerinin Üretiminde Kullanılan Tabakaların Optik, Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyonu

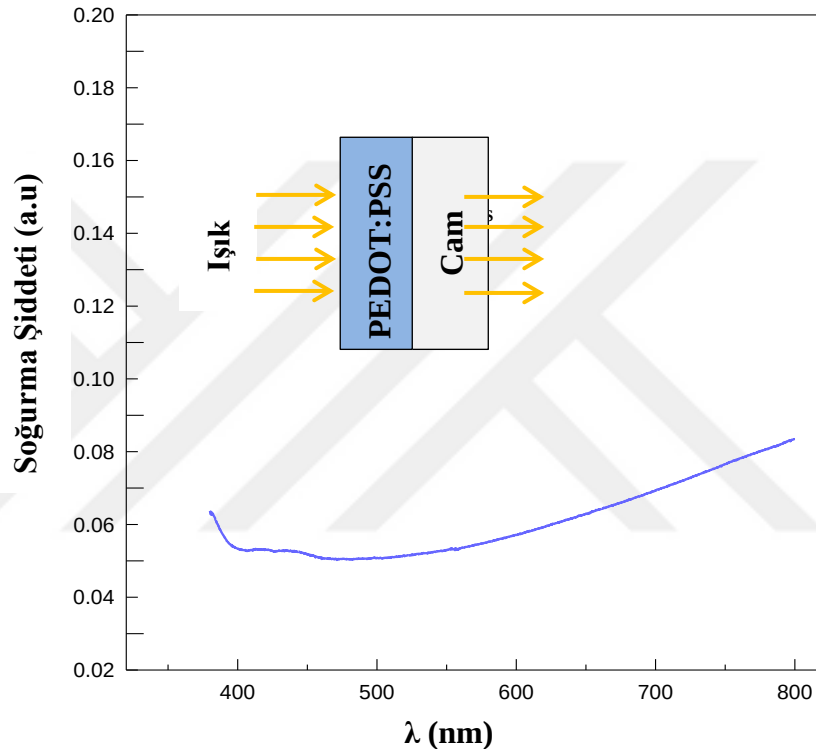
Organik güneş pili mimarisinde kullanılan PEDOT:PSS organik malzemesi, ikili (binary) P3HT:PCBM, üçlü (ternary) P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ taban malzemeleri bir önceki bölümde ayrıntılarıyla anlatılan kaplama metodu ile cam yüzeyine ince film olarak kaplandı. P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinde, kütlece 1;0,8 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM'e Fe₃O₄ nanoparçacıkları hacimce %6 oranında ve mpg-C₃N₄ nanokopoziti hacimce %4 oranında katkılanmıştır. Bu değerler yapılan aygıtların güç dönüşüm veriminin en yüksek olduğu değerlerdir. Elde edilen ince filmin soğurma, AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), EDAX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi), XRD (X-Işını Kırınımı), Raman Spektroskopisi ve XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) ölçümleri alındı. Tüm bu ölçümler Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji ve Araştırma Merkezindeki (DAYTAM) cihazlar ile yapıldı.

4.2.1. Soğurma ölçümleri

Organik güneş pili yapısında kullanılan PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, P3HT:PCBM, Fe₃O₄ nanoparçacıkları katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ malzemeleri ayrı ayrı cam yüzeyine kaplanarak soğurma ölçümleri alındı. Tüm ölçümler laboratuvar şartlarında, 350 nm ile 800 nm dalga boyu arasında Perkin-Elmer UV-visible spectrometry (Lambda 2S) ile gerçekleştirildi.

Şekil 4.1'de hol taşıyıcı tabakası PEDOT:PSS'in soğurma ölçümü verilmiştir. Şekilde PEDOT:PSS'in 400 nm dalga boyundan sonra (≈ 350 nm) daha fazla soğurma gerçekleştirdiği görülmektedir. Bu değer görünür bölge sınırlarının (400 nm-700 nm) dışındadır. PEDOT:PSS'in iş fonksiyonu yaklaşık 5,1 eV ve yasak enerji aralığı yaklaşık 3 eV olarak kabul edilir (Nardes *et al.* 2008; Silva *et al.* 2015). Bu değer dikkate alındığında görünür bölgede soğurma gerçekleştirmesi beklenen bir durum değildir. UV ve IR (Morötesi ve Kızılötesi) bölgesindeki karakteristik özellikler

PEDOT'un temel bileşeni PSS'nin elektronik yapısındaki optik geçişlerin bu bölgede gerçekleştiğini gösterir. Bu sebeple PEDOT:PSS'in serbest yük taşıyıcı absorpsiyonu kızılötesi (IR) spektrumunda bulunabilir. Şeffaf olması ve güneş ışığını soğurmaması PEDOT:PSS'in organik güneş pillerinde ITO ile aktif tabaka arasında kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Pietsch *et al.* 2013).



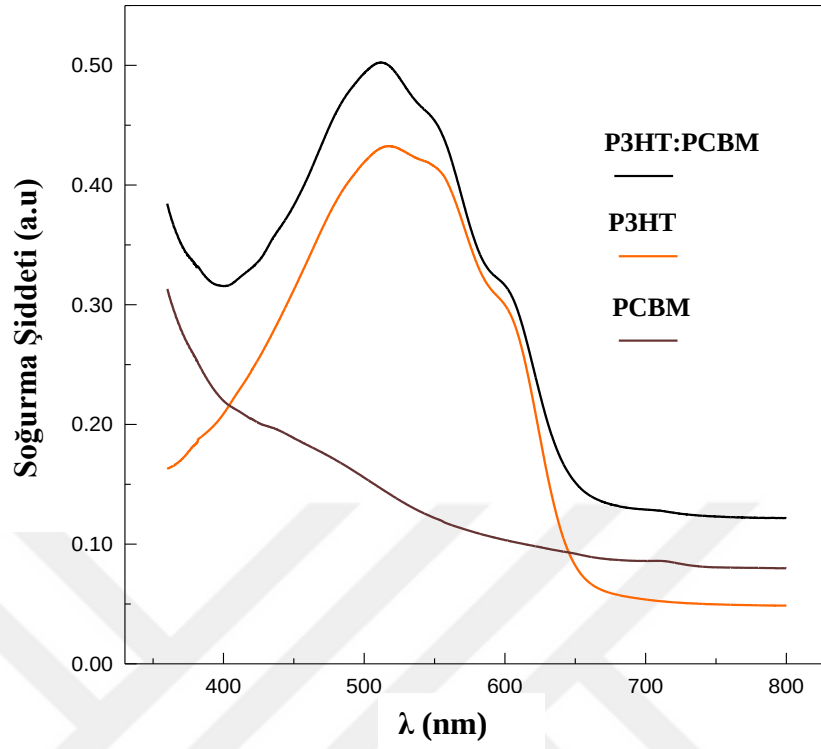
Şekil 4.1. PEDOT:PSS'in soğurma ölçümü

Şekil 4.2'de aktif tabakayı oluşturan P3HT ve PCBM organik malzemelerinin ve bu malzemelerin aynı oranda karıştırılması ile elde edilmiş P3HT:PCBM taban malzemesinin dalga boyuna karşılık soğurma şiddeti grafiği verilmiştir. P3HT'nin 500 nm ile 600 nm dalga boyu aralığında maksimum soğurma gerçekleştirdiği ve PCBM'in bu bölgede daha zayıf bir soğurma gerçekleştirdiği görülmektedir. P3HT:PCBM'in görünür bölgenin içerisinde geniş bir dalga boyu aralığında (450 nm ile 650 nm) soğurma gerçekleştirdiği ve 503 nm de soğurmanın maksimum olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu sonuçlar Gong *et al.* (2009) ve Yue *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmalarda

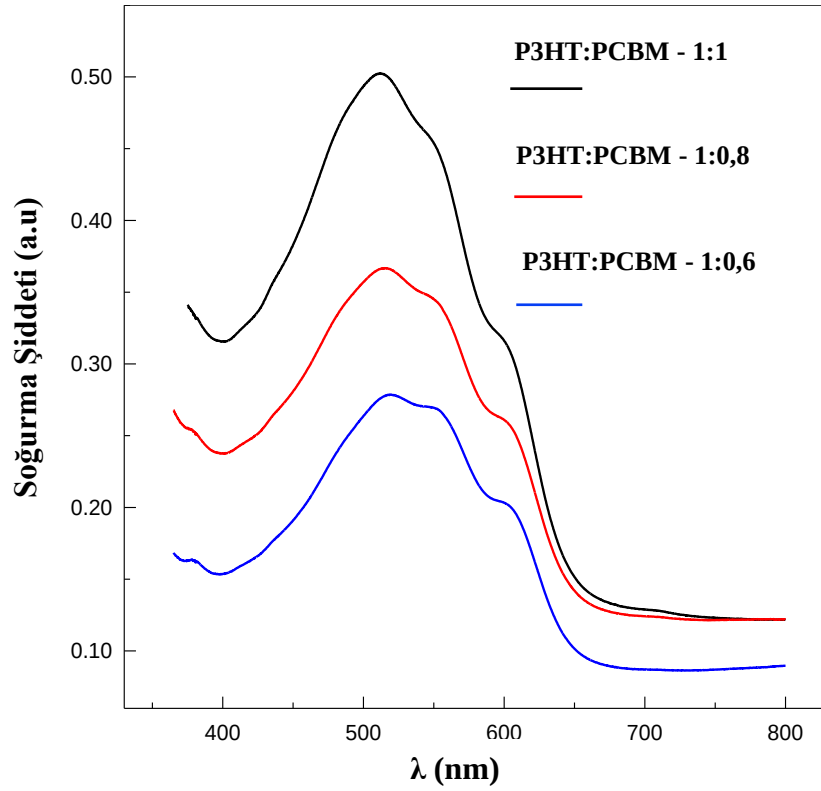
bulunan sonuçlar ile uyum içerisinde. Grafikten anlaşılabileceği üzere P3HT:PCBM'in yapısında P3HT organik malzemesi daha geniş bir soğurma gerçekleştirilmektedir.

Şekil 4.3'de farklı oranlarda P3HT ve PCBM organik malzemelerin karıştırılması ile elde edilen P3HT:PCBM organik malzemesinin soğurma grafikleri verilmiştir. Karışımındaki P3HT oranı arttıkça maksimum soğurma piklerinde yüksek dalga boyuna doğru kaymalar olduğu görülmektedir. 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranındaki P3HT:PCBM malzemesi (P3HT oranı %50, %55, %62) sırası ile 511,1 nm, 514,8 nm ve 516 nm dalga boyunda maksimum soğurma gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlar Baek *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada bulunduğu sonuçlar ile uyumludur. Yüksek soğurma bölgesinde bu tür kaymalar konformasyon kusurların artan yoğunluğu ve yapıdaki konjugasyon kayıpları ile açıklanmıştır (Baek *et al.* 2010).

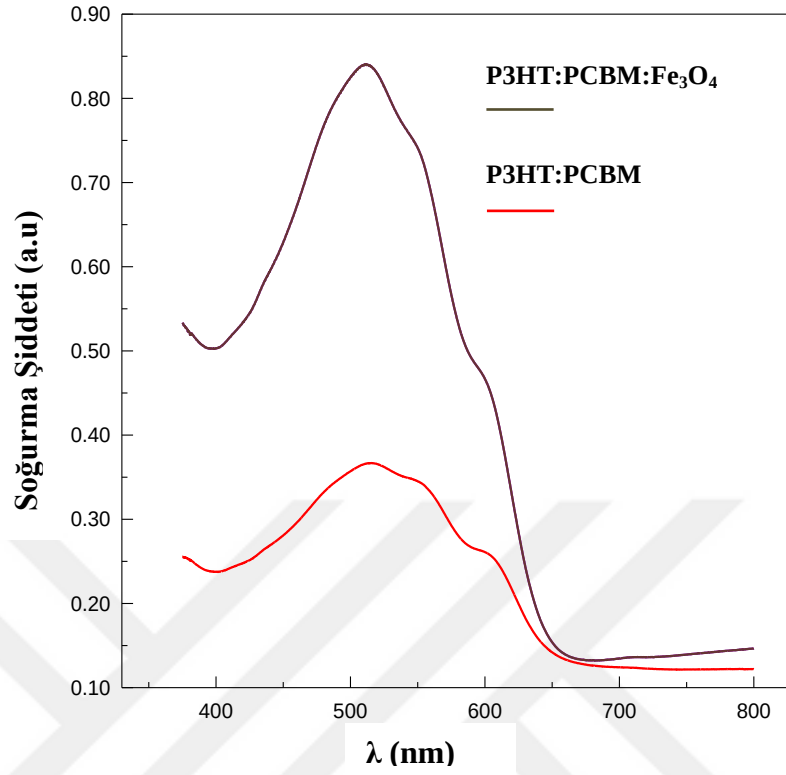
Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de sırası ile Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokompoziti katkılanmış P3HT:PCBM filminin soğurma ölçümleri verilmiştir. P3HT:PCBM organik malzemesine Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılanarak elde edilen P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin soğurma şiddetleri referans numuneye göre artmıştır. Nanoparçacık morfolojisi ve parçacıkların yüzeye kaplanması soğurma şiddetini değiştirebilir (Zhu *et al.* 2010). Bu sebeple mpg- C_3N_4 nanokompozitinin partikül boyutunun küçük ve katkı oranının Fe_3O_4 nanoparçacıklarına göre daha düşük olduğundan P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filminin soğurma şiddeti P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminine göre daha az değişmiştir. Ayrıca nanoparçacık ve nanokompozitlerin sebep olduğu pürüzlülük ışığı tuzaklayarak film yüzeyine düşen ışıkların saçılımını ve emilimini arttırabilir (Li *et al.* 2005; Aydoğan 2015). Her iki grafikte de P3HT:PCBM organik malzemesine katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokompoziti 450 nm ile 650 nm dalga boyu aralığında P3HT:PCBM'in soğurma şiddetini arttırmıştır. Ayrıca P3HT:PCBM'e nanoparçacık ve nanokompozit katkılандığında maksimum soğurma piklerinde kaymalar olduğu görülmektedir. P3HT:PCBM malzemesinin maksimum soğurma pikin 514,8 nm de görülmektedir. Organik malzemeye Fe_3O_4 nanoparçacık ve mpg- C_3N_4 nanokompoziti katkılандığında bu pik 512,2 nm'ye kaydığı görülmektedir.



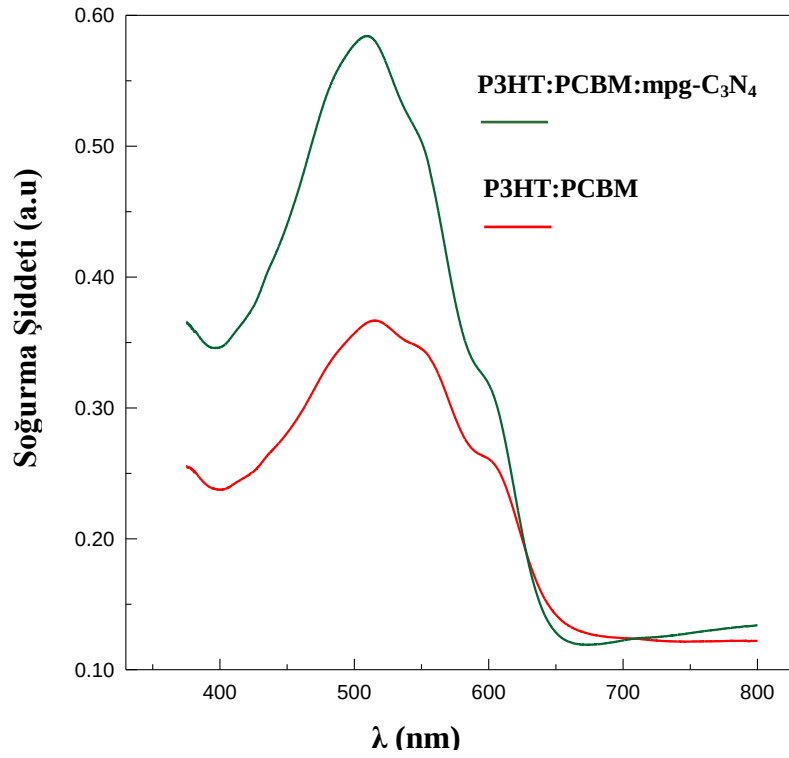
Şekil 4.2. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM'in soğurma ölçümleri



Şekil 4.3. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM'in soğurma ölçümleri



Şekil 4.4. P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM:Fe₃O₄'ün soğurma ölçümleri

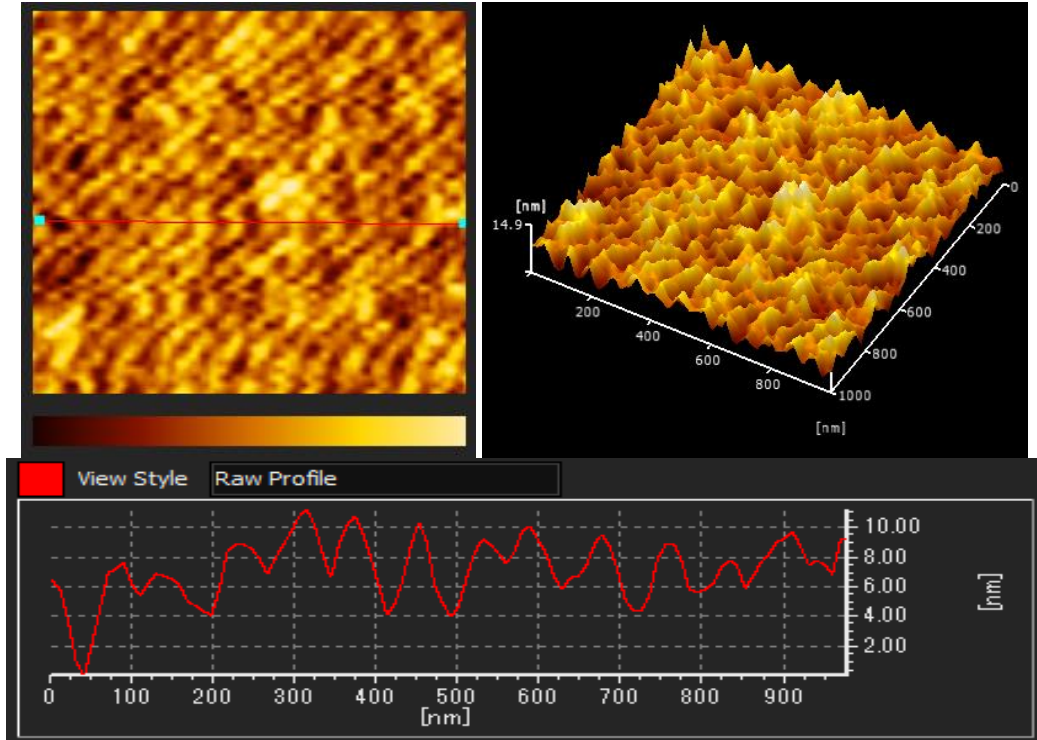


Şekil 4.5. P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'ün soğurma ölçümleri

4.2.2. AFM görüntüleri

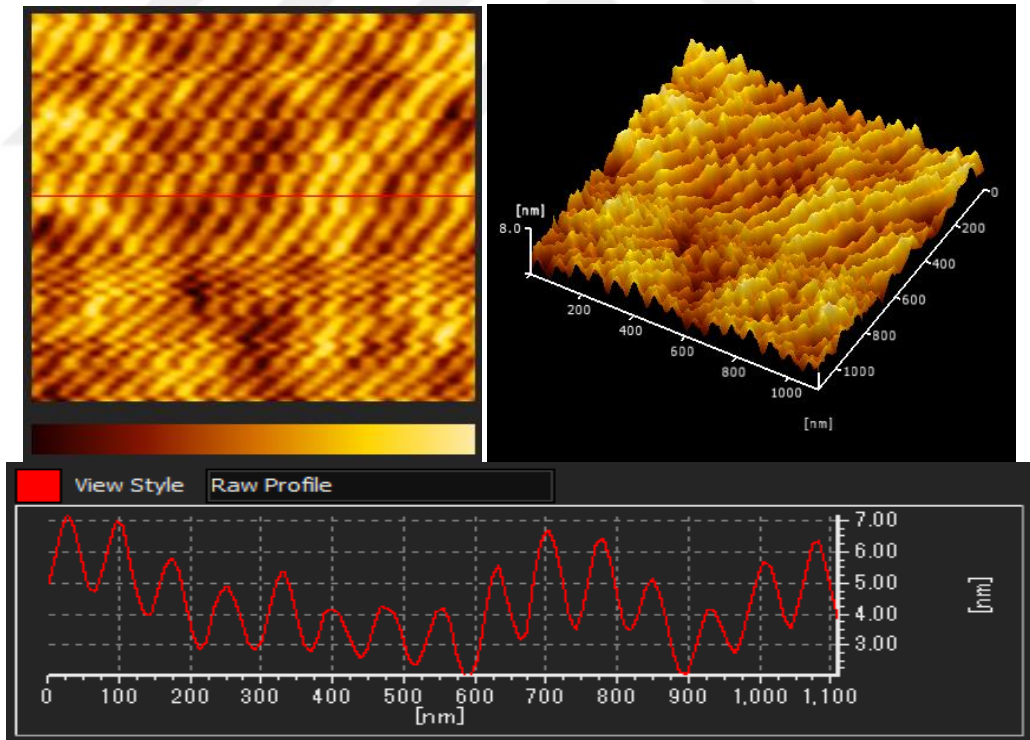
Organik tabakaların morfolojik özelliklerinin bilinmesi fotovoltaiik aygıt performansı açısından önemlidir. Cam yüzeyine PEDOT:PSS kaplanarak AFM görüntüsü alındı. Organik güneş pillerinin aygıt tasarımına uygun şekilde PEDOT:PSS yüzeyine 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM, Fe_3O_4 katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzeme aynı şartlarda kaplanarak Hitachi 5100N cihazı ile AFM görüntüleri alındı.

Şekil 4.6'da PEDOT:PSS filminin AFM görüntüsü verilmiştir. PEDOT:PSS filminin tipik bir faz görüntüsüne sahip olduğu, parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) faz kaymalarının sırasıyla PEDOT açısından zengin taneler ve PSS açısından zengin tanelere karşılık geldiğini göstermektedir (Kim *et al.* 2011). PEDOT:PSS'in gayet homojen kaplandığı, yüzey pürüzlülüğünün maksimum yükseklik ve derinlikler dikkate alındığında yaklaşık 6 nm olduğu görülmektedir (Yagci *et al.* 2016).

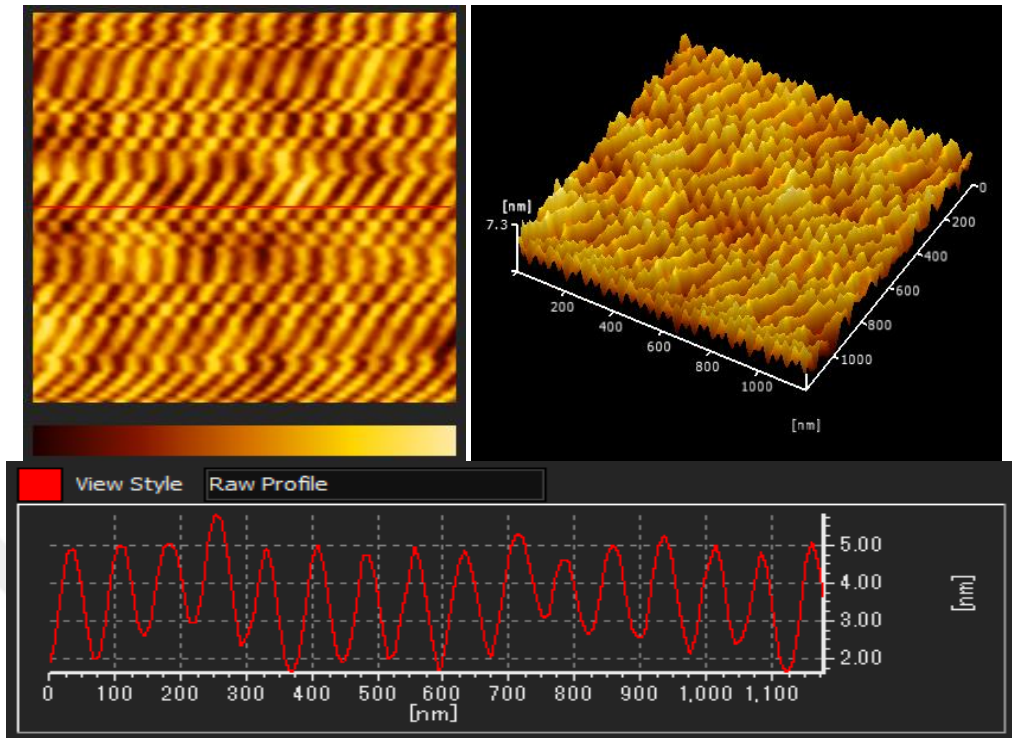


Şekil 4.6. PEDOT:PSS'in AFM görüntüsü

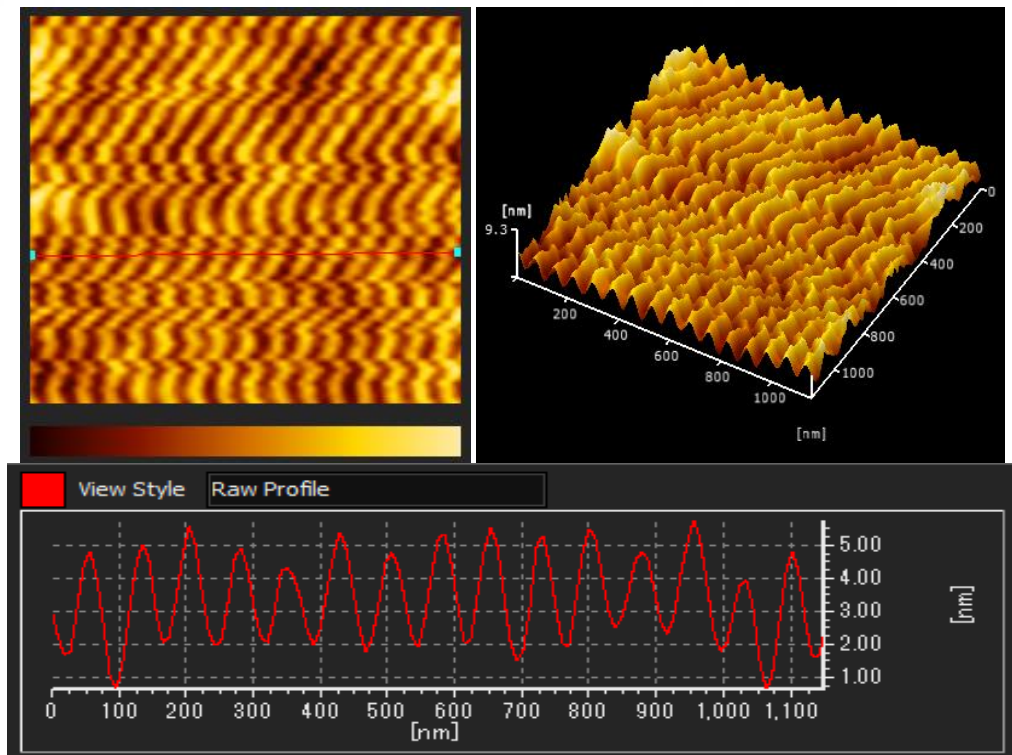
Şekil 4.7, 4.8, 4.9’da sırası ile 1:1, 1:0,8, 1;6 oranında ikili P3HT:PCBM karışımının AFM görüntüleri verilmiştir. Karışımdaki PCBM oranı arttıkça PCBM’in lokal difüzyonu ve kristalleşmesi sonucu film yüzeyinde aşırı büyümüş kümeler oluşabilir (Baek *et al.* 2010). Bu sebeple parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) fazlar dikkate alındığında 1:1 oranındaki P3HT:PCBM’in yüzey pürüzlülüğü 1:0,8 ve 1;0,6 oranına göre fazladır. 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM filminin yüzey pürüzlülüğü ≈ 3 nm olduğu ve film yüzeyinde birbirine yakın yükseltilerin olduğu görülmektedir. Daha iyi bir film oluşturmak organik güneş pillerinin dolum faktörünü arttırabilir (Yagci *et al.* 2016). Farklı oranlarda ikili P3HT:PCBM ile yapılan organik güneş pillerinin elektriksel ölçümleri de incelendiğinde 1:1 oranına göre 1:0,8 ve 1;0,6 oranındaki aygıtların dolum faktörü ve güç dönüşüm veriminde iyileşmeler gözlenmektedir. Bu durum P3HT:PCBM karışımı için 1:0,8 oranının daha iyi bir film yapısına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. P3HT:PCBM’in 1:1 oranındaki AFM görüntüsü

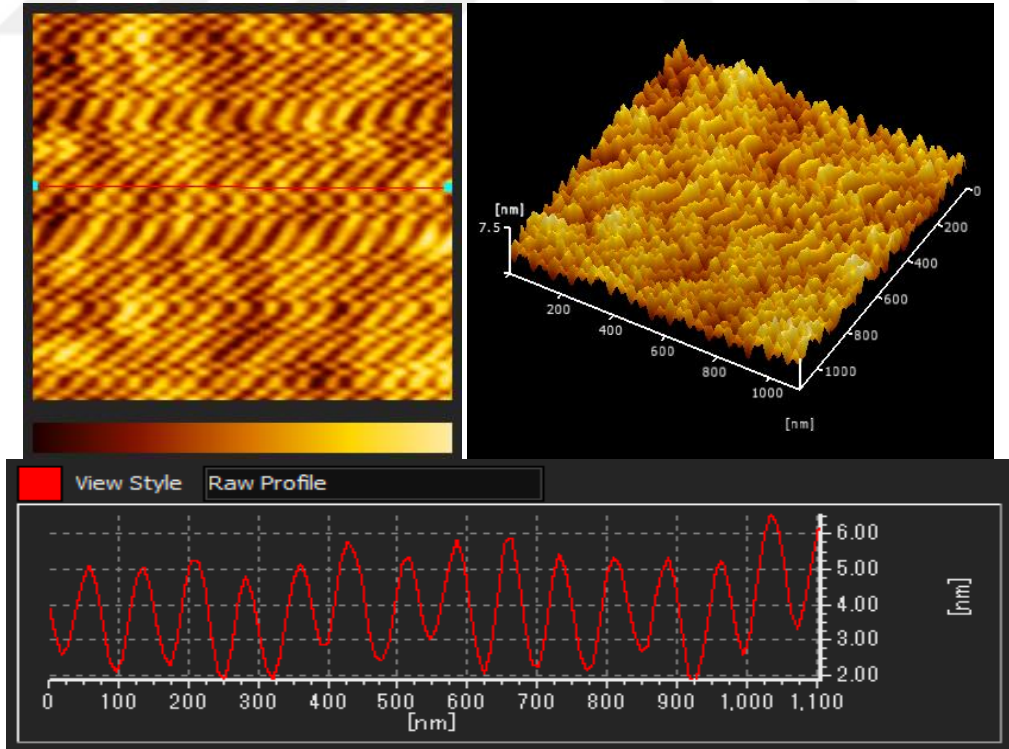


Şekil 4.8. P3HT:PCBM'in 1:0,8 oranındaki AFM görüntüsü



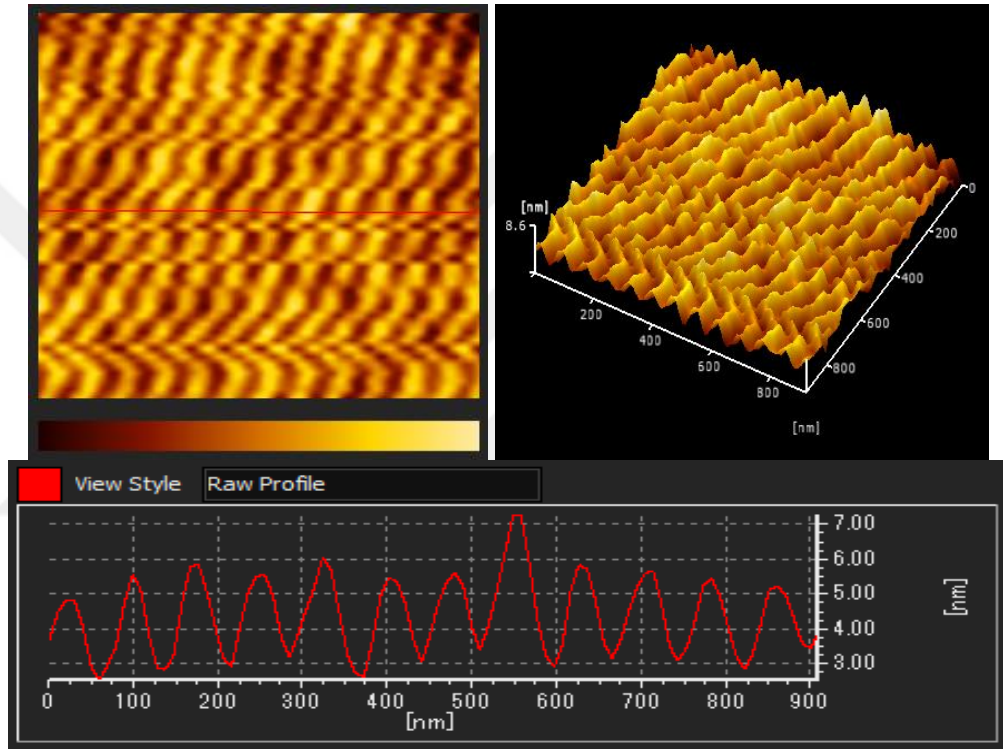
Şekil 4.9. P3HT:PCBM'in 1:0,6 oranındaki AFM görüntüsü

Şekil 4.10 ve 4.11’de Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı üçlü P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. P3HT:PCBM’e göre Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzey pürüzlülüğü daha fazladır. P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzeye homojen kaplandığını ve maksimum yükselteler ile derinliklerin 6 nm ile 2 nm arasında değiştiği görülmektedir. P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzeyindeki pürüzlülük P3HT:PCBM’e katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarından kaynaklanabilir. Bu sonuçlar üretilen organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimlerine göre değerlendirildiğinde yüzeydeki yükseltelerin artması yük taşıma mesafesini etkili bir şekilde azaltabilir ancak ışığı daha verimli kullanarak kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) ve güneş pillerinin güç dönüşüm verimini arttırabilir. Ayrıca Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sebep olduğu pürüzlülük aygıt yüzeyine düşen ışıkların saçılımını ve emilimini arttırarak ışığın aktif bölgede daha fazla kalmasını sağlayabilir (Li *et al.* 2005; Bliznyuk *et al.* 2016). AFM görüntülerinden elde edilen bu sonuç soğurma ölçümlerinden alınan sonuç ile örtüşmektedir.



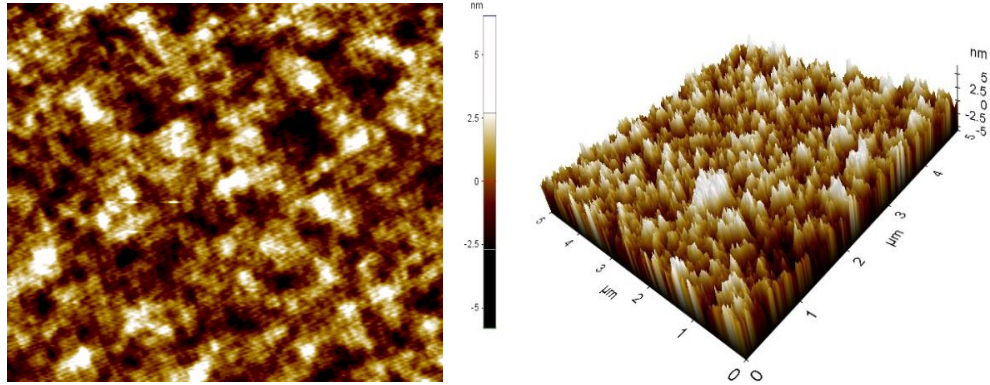
Şekil 4.10. P3HT:PCBM: Fe_3O_4 'in AFM görüntüsü

Benzer şekilde mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı üçlü P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filminin AFM görüntüsü incelendiğinde parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) fazlarının 1:0,8 oranındaki ikili P3HT:PCBM karışımının faz görüntüsüne yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum mpg-C₃N₄ nanokopozitinin P3HT:PCBM'in film yapısını bozmadığı uyumlu bir bileşik oluşturduğunu gösterir (Bliznyuk *et al.* 2016).

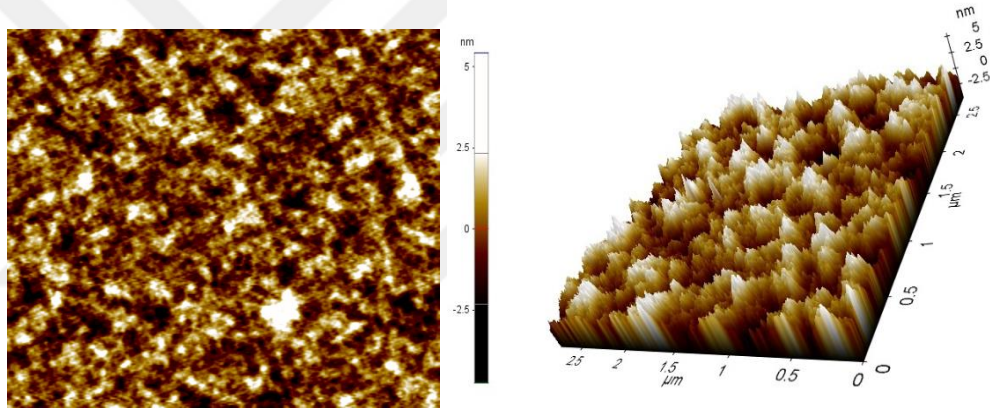


Şekil 4.11. P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'in AFM görüntüsü

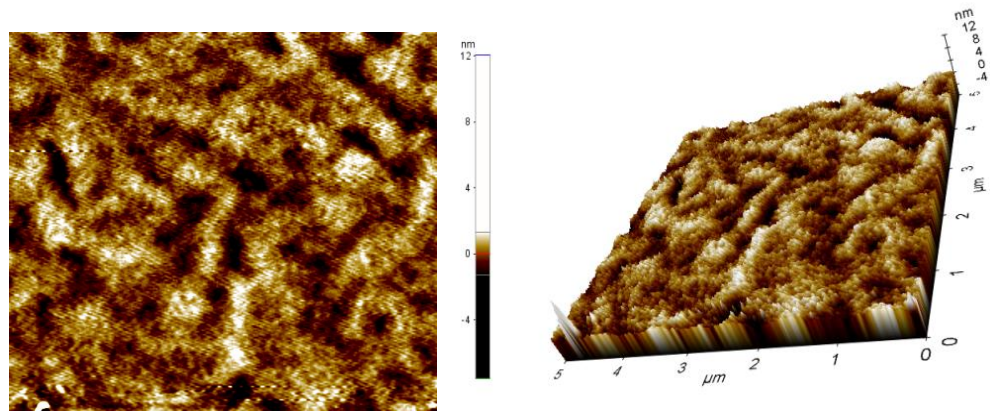
Ayrıca Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de İstanbul Medeniyet Üniversitesi temel bilimler araştırma laboratuvarında ve eldivenli kabin içerisinde yukarıda analizi yapılmış filmlerin kaplama metodu ile hazırlanmış 1:1, 1:0,8 ve 1:6 oranındaki P3HT:PCBM filmlerinin AFM görüntüleri verilmiştir. Farklı bir AFM ile (Park Systems XE marka 100E model) alınan görüntüler incelendiğinde karışımdaki P3HT oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü azalmıştır. 1:1 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM filminin maksimum yükseltileri 2,5 nm olarak görülürken 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM filmlerinin maksimum yükseltileri 2,5 nm den daha az görülmektedir.



Şekil 4.12. P3HT:PCBM'in 1:1 oranındaki AFM görüntüsü



Şekil 4.13. P3HT:PCBM'in 1:0,8 oranındaki AFM görüntüsü

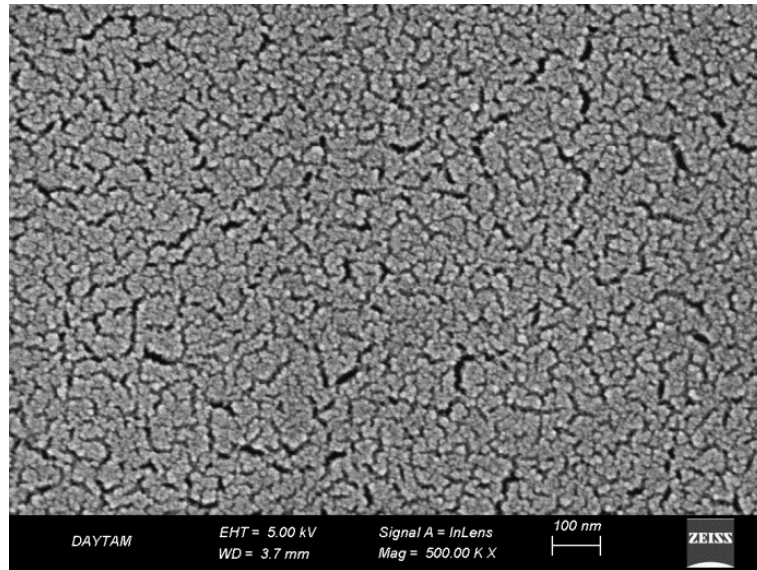


Şekil 4.14. P3HT:PCBM'in 1:0,6 oranındaki AFM görüntüsü

4.1.3. SEM görüntüleri

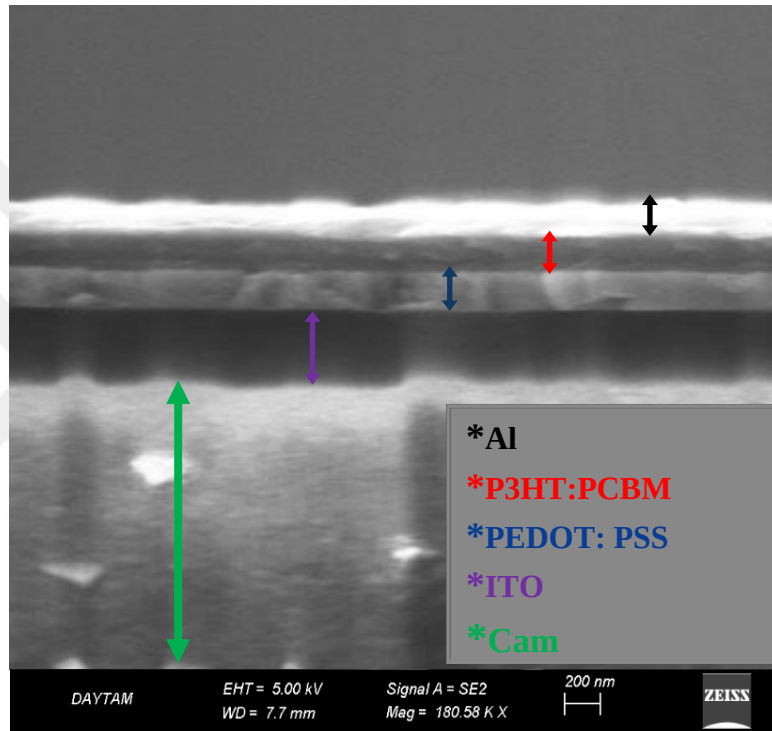
Cam yüzeyine sadece PEDOT:PSS kaplandı ve SEM görüntüsü alındı. Benzer şekilde cam yüzeyine kaplanmış PEDOT:PSS organik malzemesinin üzerine P3HT:PCBM, Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzemeleri aynı şartlarda kaplanarak SEM görüntüleri alındı. Ayrıca bir önceki bölümde fabrikasyon aşamaları ayrıntıları ile verilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin yanal SEM görüntüsü alındı. Tüm filmlerin SEM karakterizasyonunda Zeiss marka, Sigma 300 model cihaz kullanıldı.

Şekil 4.15’de PEDOT:PSS’in SEM görüntüsü verilmiştir. PEDOT:PSS filmi organik güneş pili tasarımında olduğu gibi kaplanmış ve kaplamadan sonra tavlansmıştır. PEDOT:PSS’in SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde çatlakların olduğu görülmektedir. PEDOT:PSS yüzeye gayet düzgün kaplanmıştır ancak tavlamadan sonra buharlaşan çözücülerin yüzeyde çatlakların oluşturmalarına neden olabilir. Bu durum yüzeyin düzgün yapısının bozulmasına ve yüzey direncinin artmasına sebep olabilir (Demir 2011).



Şekil 4.15. PEDOT:PSS’in SEM görüntüsü

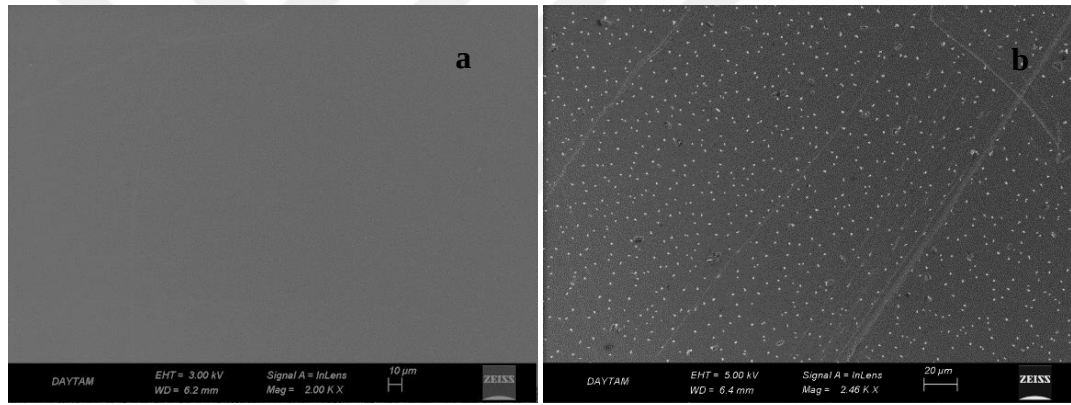
Şekil 4.16’da ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının yanal (cross-section) alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilde PEDOT:PSS’in ITO yüzeyine gayet düzgün kaplandığı ve homojen bir tabaka oluşturduğu görülmektedir. P3HT:PCBM organik malzemesinin PEDOT:PSS’in yüzeyine homojen tutunduğu dolayısıyla P3HT:PCBM yüzeyine kaplanan Al metalinin ITO ile kontak oluşturmadığı görülmektedir.



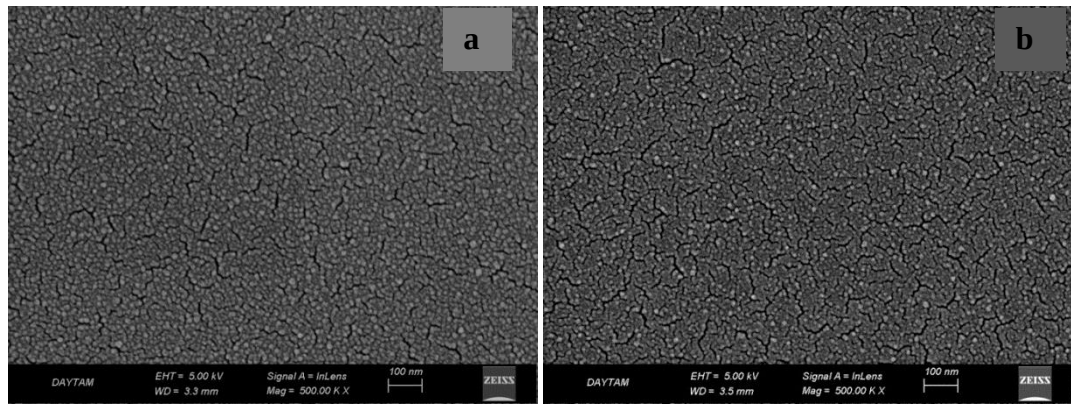
Şekil 4.16. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının yanal SEM görüntüsü

Şekil 4.17’de P3HT:PCBM ve Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 aktif tabakalarının SEM görüntüsü verilmiştir. P3HT:PCBM eldivenli kabinin dışında iletkenliğini kaybettiğinden yüzeyden belirgin görüntü tespit edilemedi. Buna rağmen P3HT ve PCBM’in düzgün dağıldığı söylenebilir (Moore *et al.* 2013; Veerender *et al.* 2014). Ancak P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin SEM görüntüsünde Fe_3O_4 nanoparçacıklarının gayet belirgin olduğu, P3HT:PCBM içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve lokalize olmadığı anlaşılmaktadır (Zhang *et al.* 2011).

Şekil 4.18’de üzerine saçtırma (sputter) tekniği ile 10 nm Au metali kaplanmış P3HT:PCBM ve Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filmlerinin SEM görüntüsü verilmiştir. Aygıt tasarımında Au metali kullanılmamıştır ancak yüzeyin iletken olmasını ve SEM görüntüsü almayı sağlamak için bu işlem yapılmıştır. P3HT:PCBM’in PEDOT:PSS yüzeyine homojen kaplandığı ve filmde çatlaklar oluştuğu görülmektedir. Bu çatlaklar alt katmandaki PEDOT:PSS’den ve tavlama sonras buharlaşan çözeltilerden kaynaklanabilir. Şekil 4.18’de Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filmlerinin yüzeyine 10 nm Au kaplandığından ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının parçacık boyutu küçük olduğundan Şekil 4.17’deki gibi Fe_3O_4 nanoparçacıkları belirgin görülmemektedir.

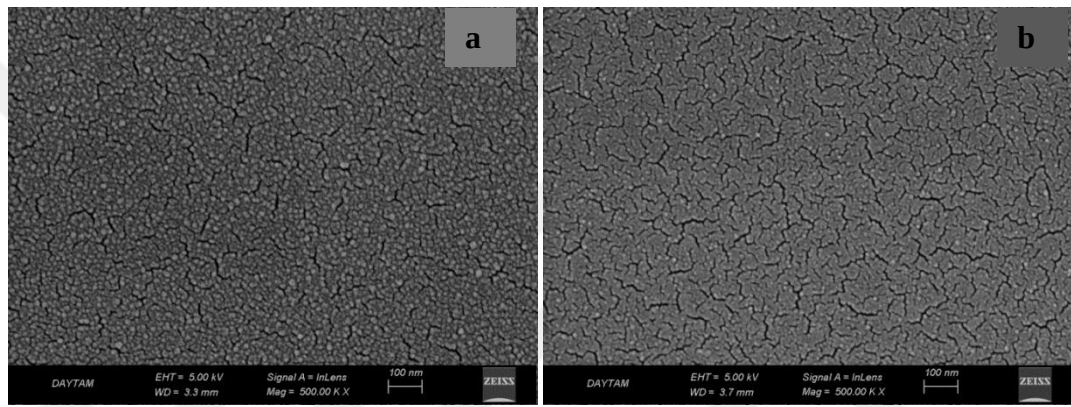


Şekil 4.17. P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ’ün (b) SEM görüntüsü



Şekil 4.18. Üzeri Au ile kaplanmış P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ’ün (b) SEM görüntüsü

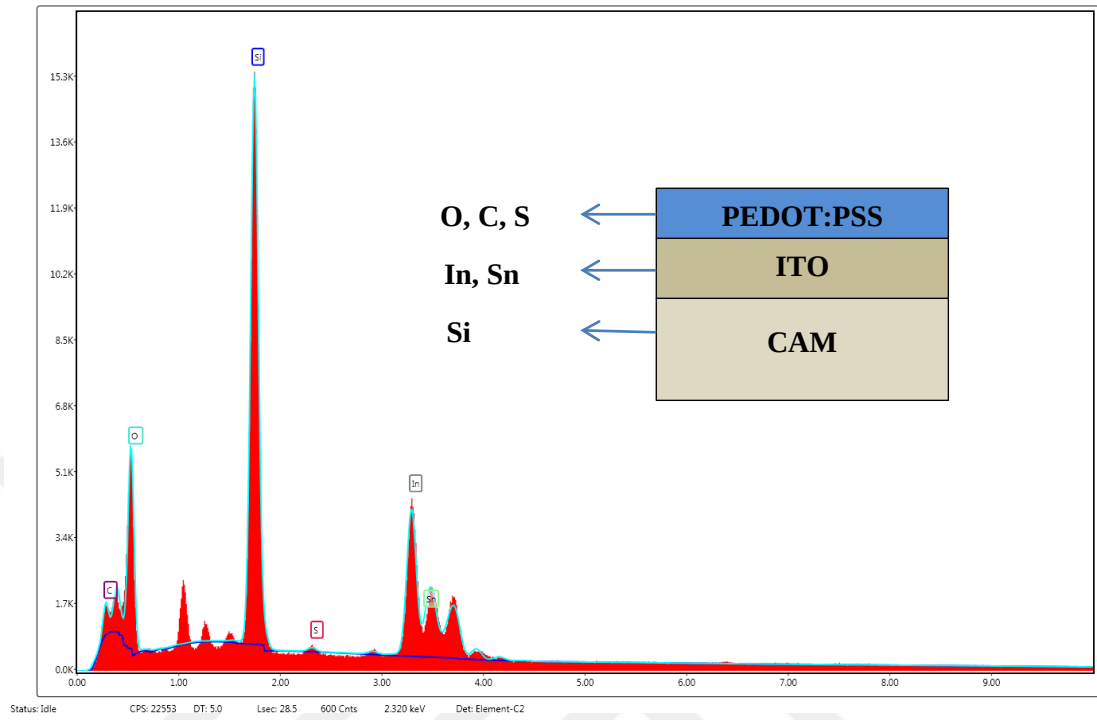
Şekil 4.19’da benzer şekilde üzerine sputter ile 10 nm Au metali kaplanmış ve mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filminin SEM görüntüsü verilmiştir. Film üzerindeki 10 nm lik Au tabakası göz önüne alındığında mpg-C₃N₄ nanokompozitinin varlığı belirgin değildir. Ancak bir önceki bölümde Şekil 3.7.’deki mpg-C₃N₄ nanokompozitinin SEM görüntüsü de dikkate alındığında mpg-C₃N₄ nanokompozitinin P3HT:PCBM içerisinde lokalize olmadığı ve homojen dağıldığı görülmektedir (Zhang *et al.* 2011).



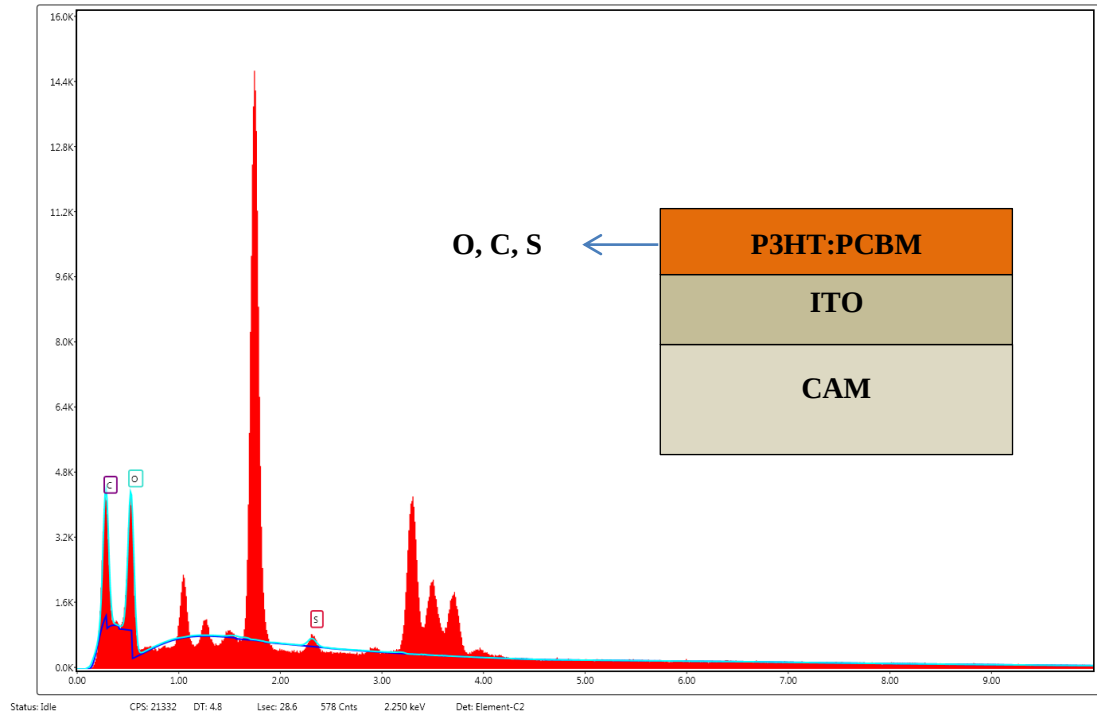
Şekil 4.19. Üzeri Au ile kaplanmış P3HT:PCBM (a) ve P3HT:PCBM: mpg-C₃N₄’ün (b) SEM görüntüsü

4.2.4. EDAX ölçümleri

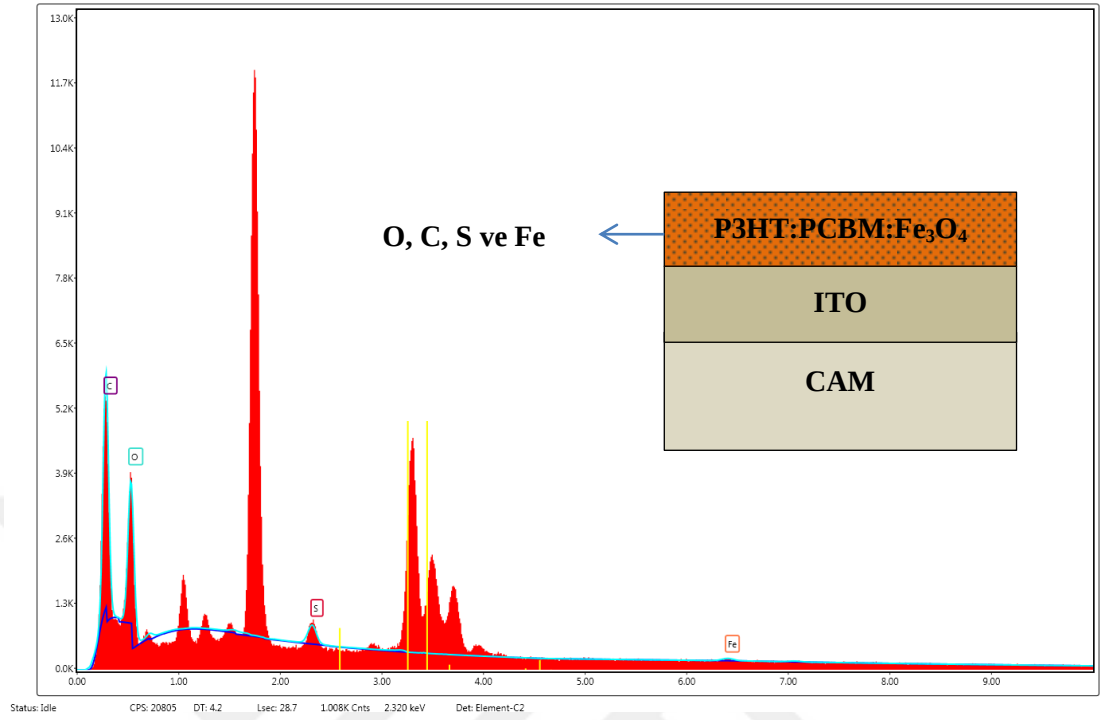
Numunelerin nicel elementel analizi için enerji dağılımlı X ışınları spektroskopisi yaygın olarak kullanılan bir metottur. Şekil 4.20’de PEDOT:PSS’in, Şekil 4.21’de P3HT:PCBM aktif tabakasının, Şekil 4.22’de Fe₃O₄ nanoparçak katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄’in ve Şekil 4.23’de mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ malzemelerinin elementel analizini gösteren EDAX spektrumu verilmiştir. Filmlerin hepsinde yoğun O, C ve S pikleri görülmektedir. P3HT:PCBM’e katkılanan Fe₃O₄ oranı az olduğundan Fe pikleri zayıf ancak literatürde belirtildiği enerji değerlerinde görülmektedir. Ölçüm yapmak için filmler ITO kaplı cam yüzeylerine kaplandığından yapıda Si, In ve Sn pikleri görülmektedir (Singh *et al.* 2016; Esfahani *et al.* 2016).



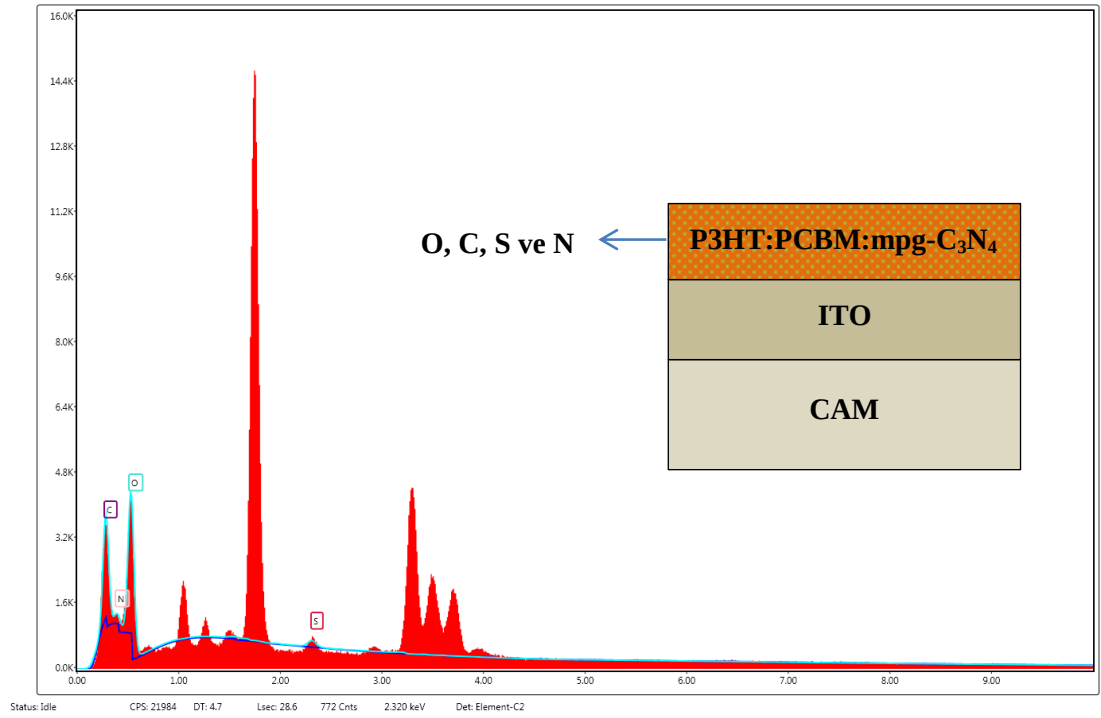
Şekil 4.20. PEDOT:PSS'in EDAX spektrumu



Şekil 4.21. P3HT:PCBM'in EDAX spektrumu



Şekil 4.22. P3HT:PCBM:Fe₃O₄'ün EDAX spektrumu

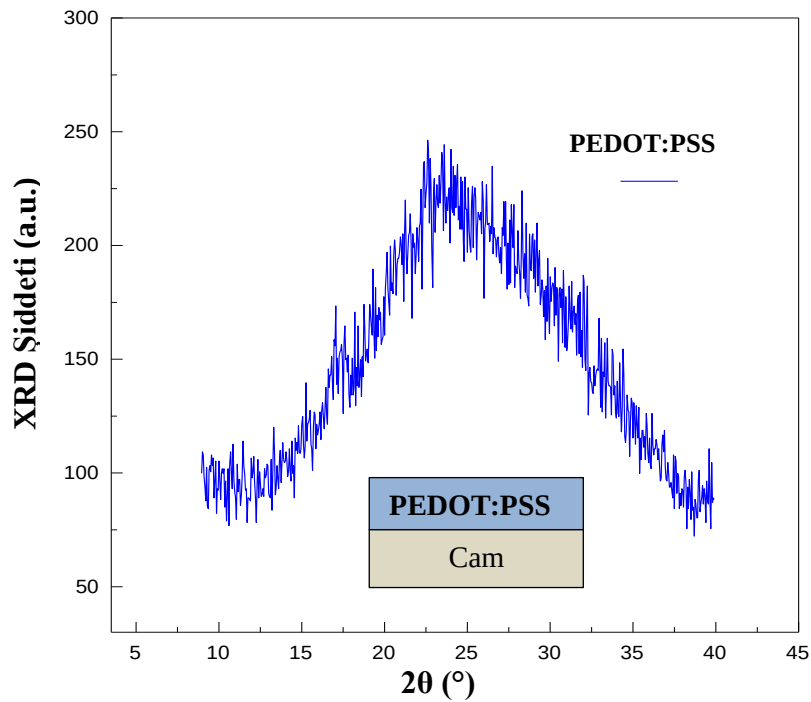


Şekil 4.23. P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'ün EDAX spektrumu

4.2.5. XRD ölçümleri

XRD ölçümleri malzemelerin kristal yapıları ile ilgili bilgiler verir (Li *et al.* 2014). PEDOT:PSS yüzeyine 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM, Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzeme aynı şartlarda kaplanarak XRD (X-ışını kırınımı) ölçümleri alındı. Ayrıca cam yüzeyine PEDOT:PSS kaplandı ve XRD ölçümleri alındı. Organik güneş pili yapısında kullanılan malzemelerin kristal bilgilerini kaydetmek için elde edilen XRD ölçümleri, PANalytical marka Empyrean model kırınım ölçer cihazı ile elde edildi.

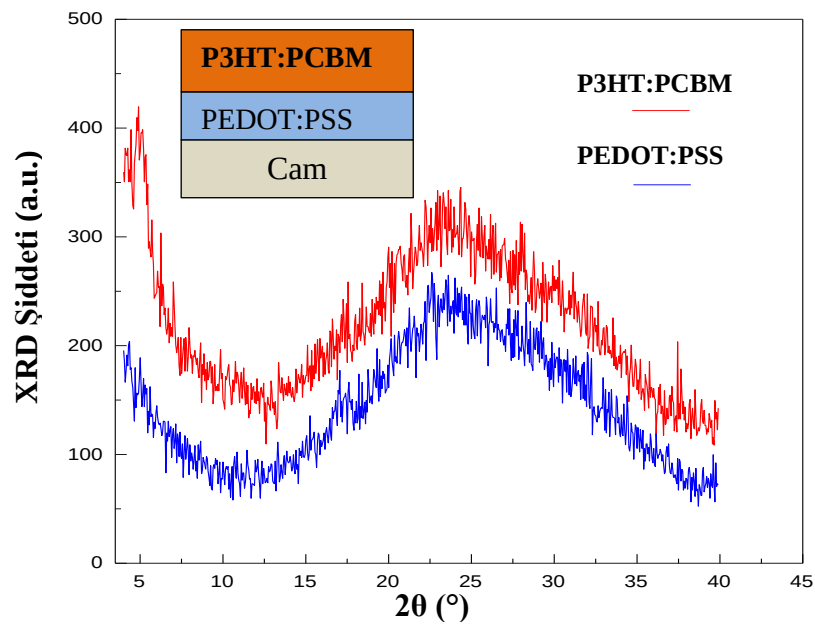
Şekil 4.24'de PEDOT:PSS'in 15° ile 40° arasındaki XRD ölçümleri verilmiştir. Tüm kırınım piklerinin yoğunluğu ve pozisyonu Singh *et al.* (2014) ve Yan *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmalarda PEDOT:PSS'in XRD modeli ile tutarlıdır. Polyblend liflerindeki bileşenleri meydana getiren her bir bileşen arasında çok zayıf bir etkileşim varsa her bir bileşen için farklı pikler görülebilir (Kara and Frey 2014).



Şekil 4.24. PEDOT:PSS'in XRD ölçümleri

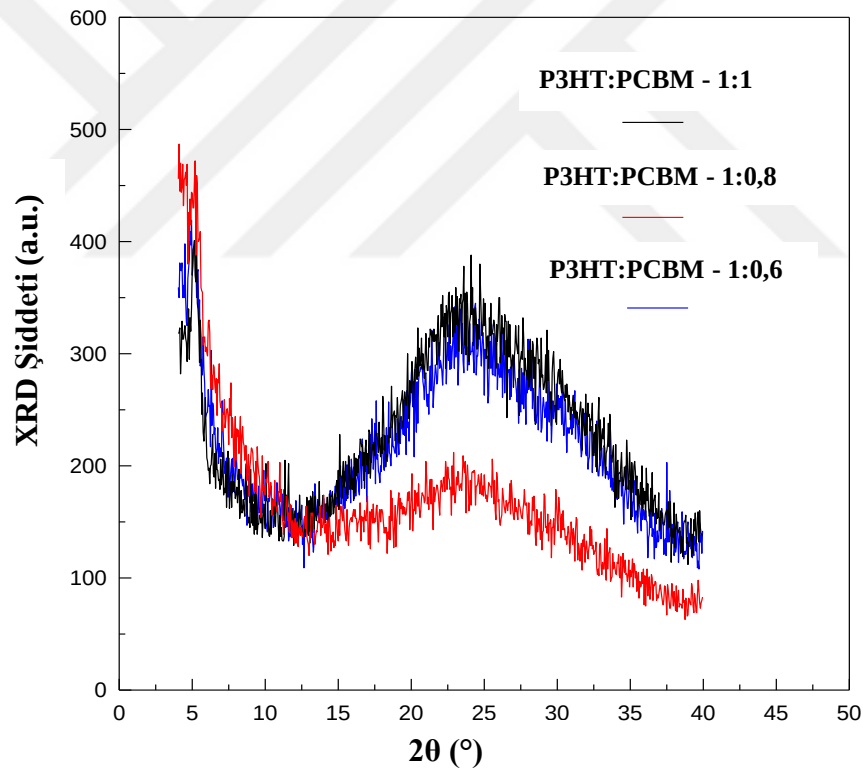
PEDOT:PSS'in yaklaşık 25° de ve (0 2 0) düzleminde geniş bir kırınım piki görülebilir (Kara and Frey 2014; Li *et al.* 2014; Singh *et al.* 2014). Çalışmamızda, PEDOT:PSS arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle 2θ da 25° civarında sadece bir tane kırınım piki görülmektedir.

Şekil 4.25'de cam yüzeyine kaplanmış PEDOT:PSS'in ve aygıt mimarisinde olduğu gibi PEDOT:PSS yüzeyine kaplanmış P3HT:PCBM organik malzemelerin XRD modeli verilmiştir. P3HT:PCBM karışımının XRD ölçümü incelendiğinde yaklaşık 2θ da $5,5^\circ$ civarında keskin XRD pikleri görülmektedir. Bu pikler (1 0 0) düzlemine karşılık gelir (Lee *et al.* 2011). (2 0 0) ve (3 0 0) düzlemine karşılık 10° ve 15° civarında da çok zayıf P3HT:PCBM XRD pikleri görülebilir (Murali *et al.* 2015). Ancak bu çalışmada 10° ve 15° civarında XRD pikleri belirgin değildir. P3HT:PCBM'in XRD ölçümünde 25° civarındaki geniş pikler alt katmanda bulunan PEDOT:PSS'in ve amorf PCBM'i karakterize eden XRD pikleri olduğu düşünülmektedir. Kristalleşebilme özelliğine sahip P3HT organik malzemesi amorf PCBM ile birbirine bağlanarak ve katı heteroeklem morfolojisi üzerinde dengeleyici bir etkiye sahiptir (Sahare *et al.* 2015). Sonuç olarak P3HT:PCBM'in kırınım piklerinin pozisyonu Lim *et al.* (2010) ve Murali *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmalardaki P3HT:PCBM'in XRD ölçümleri ile tutarlıdır.



Şekil 4.25. P3HT:PCBM ve PEDOT:PSS'in XRD ölçümü

Şekil 4.26'de 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM'in XRD ölçümü verilmiştir. Her bir oranda 2θ da $5,5^\circ$ civarında (1 00) düzleminde keskin XRD pikleri görülmektedir. P3HT:PCBM karışımında artan P3HT oranı ile P3HT:PCBM'in kristalleşme özelliği artar ancak bu oranın çok fazla olması kristalleşmeyi de yavaş yavaş bozulabilir (Baek *et al.* 2010). 1:1 ve 1:0,6 oranına göre 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM karışımının (%55 P3HT) daha güçlü XRD piklerin olduğu görülmektedir. Bu sonuç P3HT'in p-konjuge yüzeylerinin normal yönelimde olduğunu ve P3HT:PCBM yapısında P3HT'in daha etkin olduğunu gösterir (Baek *et al.* 2010; Oku *et al.* 2014). Ayrıca P3HT daha iyi kristalleşebilme özelliğine sahiptir ve P3HT:PCBM'in karışım morfolojisi üzerinde dengeleyici bir etki yapar (Sahare *et al.* 2015).

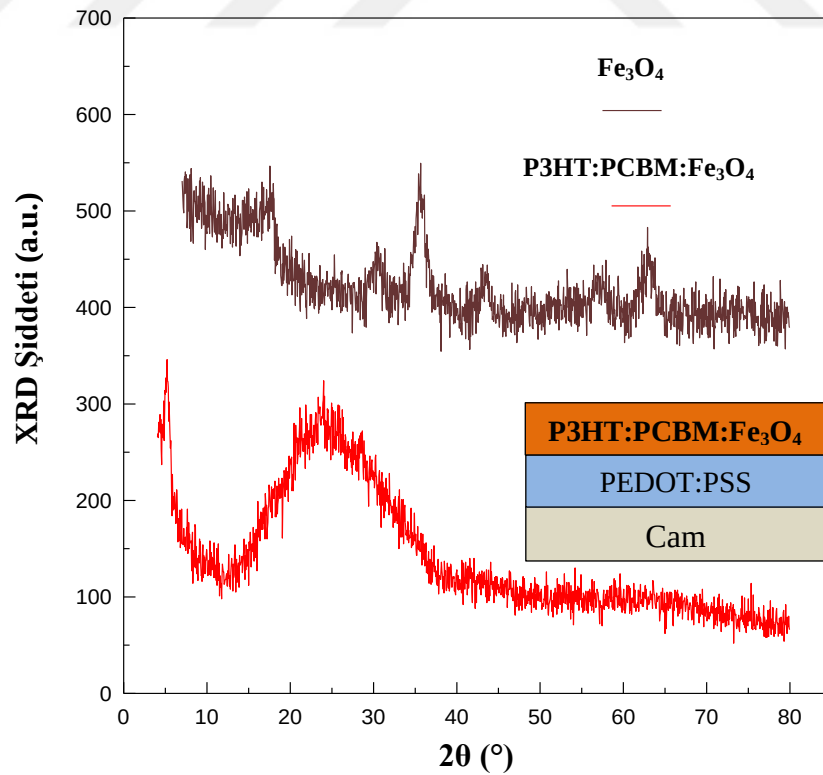


Şekil 4.26. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM'in XRD ölçümü

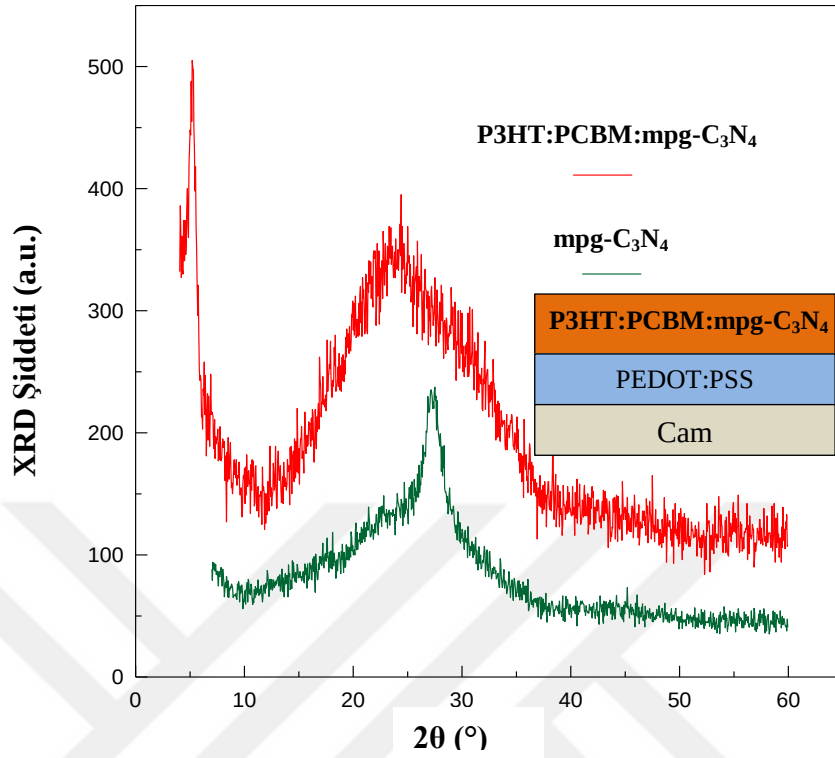
Şekil 4.27 ve 4.28'de Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin XRD ölçümü verilmiştir. Ayrıca aynı grafiklerde cam yüzeyine film olarak kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve mpg- C_3N_4 nanokopozitinin XRD ölçümleri verilmiştir. Nanoparçacık ve nanokopozit

katkılı P3HT:PCBM organik malzemesinin 2θ da $5,5^\circ$ civarında (1 0 0) düzleminde belirgin XRD pikleri görülmektedir. XRD ölçümlerinde Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokopozitine ait XRD pikleri görülmemektedir. Bu durum P3HT:PCBM'e katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokopozitinin miktarının az olmasından kaynaklanabilir (Gollu *et al.* 2016). Ayrıca XRD ölçümlerinden Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 malzemeleri P3HT:PCBM'in kristal yapısını önemli derecede bozmadığı anlaşılmaktadır. Bu karışımda P3HT ile amorf PCBM ile birbirine bağlanarak güçlü bir kristal yapısı oluşturmuştur. Yapıda Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 'nin varlığı yük taşıyıcılarının molekül içi transferini kolaylaştırarak moleküller arası yük taşıyıcının daha fazla aktarımına neden olabilir (Sahare *et al.* 2015).

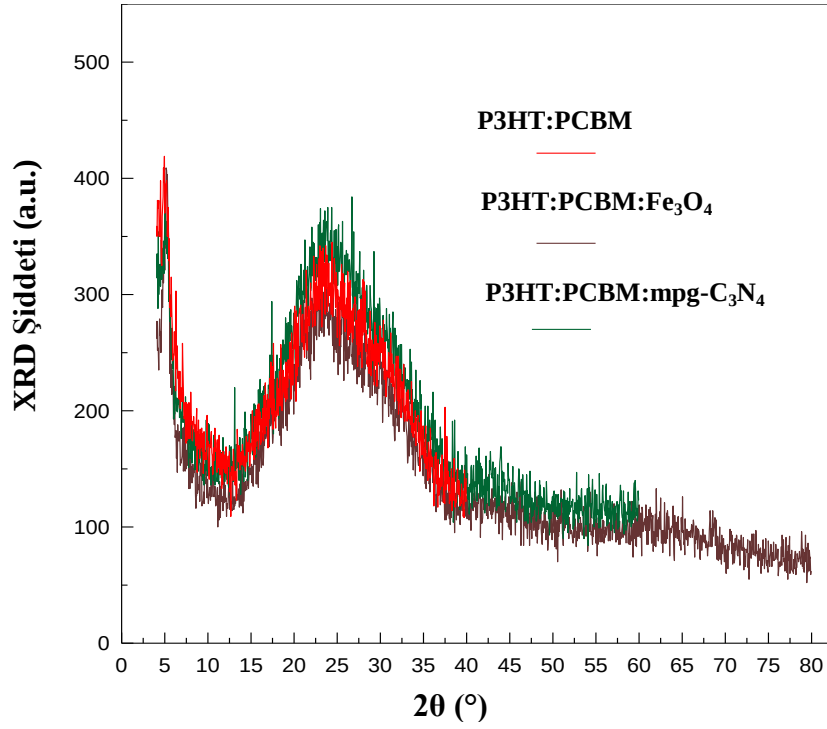
P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 , P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin XRD ölçümlerinin karşılaştırılması Şekil 4.29'da verilmiştir. Her malzemenin kırınım piklerinin yoğunluğu ve açısı uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27. Fe_3O_4 katkılanmış P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 'ün XRD ölçümü



Şekil 4.28. mpg-C₃N₄ katkılanmış P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ ve mpg-C₃N₄'ün XRD ölçümü

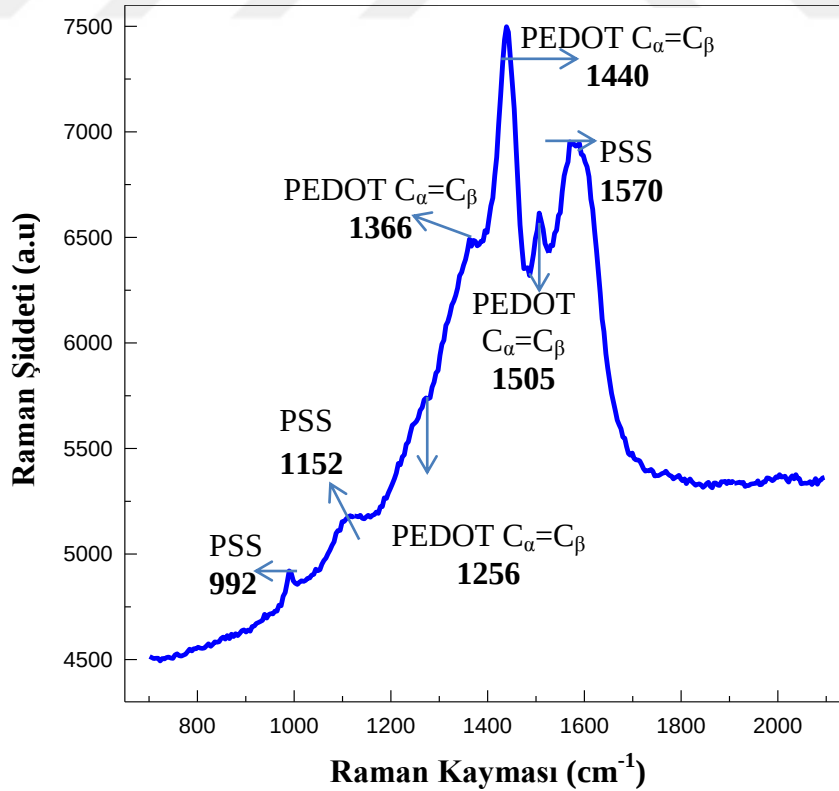


Şekil 4.29. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'ün XRD ölçümü

4.2.6. Raman ölçümleri

P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pilinde kullanılan PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM, Fe_3O_4 katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzemelerin Raman ölçümleri alındı. Tüm ölçümler oda şartlarında, 532 nm dalga boylu WITec alpha300-R cihazı ile gerçekleştirildi. Ayrıca P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin yüzey haritalaması (mapping) yapıldı.

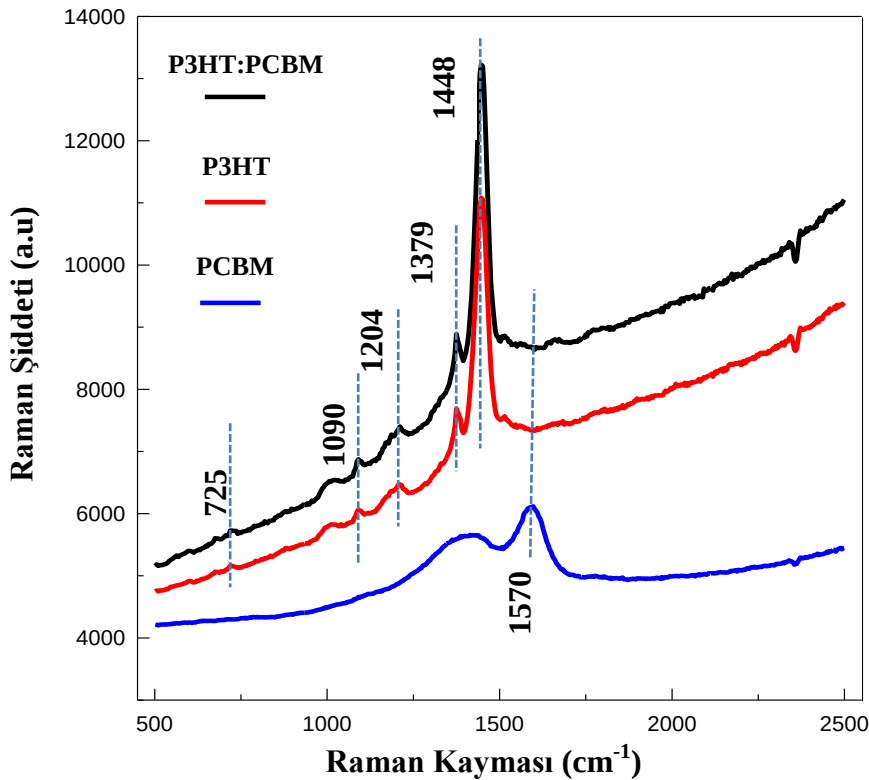
Şekil 4.30'da PEDOT:PSS'in 800 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasındaki Raman spektrumu verilmiştir. PEDOT'un 1440 cm^{-1} de şiddetli bir bandı görülmektedir. Bu durum C-C halkalarının güçlü gerilme titreşimlerine atfedilebilir (Ji *et al.* 2015). PSS'nin 992 cm^{-1} ve 1152 cm^{-1} de görülen pikleri oksietilen halkalarının deformasyonlarına karşılık gelen bandların varlığına atfedilir (Pathak *et al.* 2015).



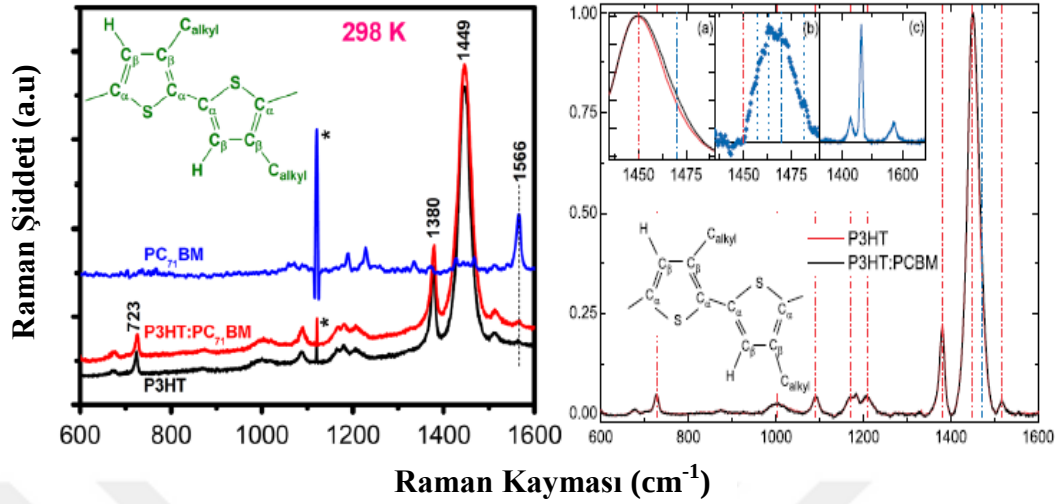
Şekil 4.30. PEDOT:PSS'in Raman spektrumu

Benzer şekilde 1256 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} ve 1505 cm^{-1} bandlarında da PEDOT'un tiyofen'e uygun saçılmaları görülmektedir ancak daha düşük şiddettedir. PEDOT:PSS'in Raman spektrumunda elde edilen sonuçlar Park *et al.* (2014), Ji *et al.* (2015) ve Pathak *et al.* (2015) tarafından elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Şekil 4.31'de P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM karışımının 500 cm^{-1} ile 2500 cm^{-1} arasında elde edilen Raman spektrumu verilmiştir. P3HT filminin çeşitli modlarda spektrumu gözlemlendi. En şiddetli saçılma 1448 cm^{-1} de C=C simetrik gerilme modundaki (symmetric C=C stretch mode) spektrumda tespit edildi. Bununla beraber 1379 cm^{-1} de C-C intrarasyon gerilme modunda (C-C intraring stretch mode), 725 cm^{-1} de C-S-C simetrik olmayan tiyofenin halka deformasyon modunda (C-S-C ring deformation), 1204 cm^{-1} de C-C ara halka gerilme modunda (inter-ring C-C stretch mode), 1090 cm^{-1} da C-H bükme modu ile birlikte C-C ara halka gerilme modunda (C-H bending mode with C-C inter-ring stretch mode) çeşitli spektrumlar tespit edildi. Bu modların dışında spektrumda zayıf modlar da görülebilir.



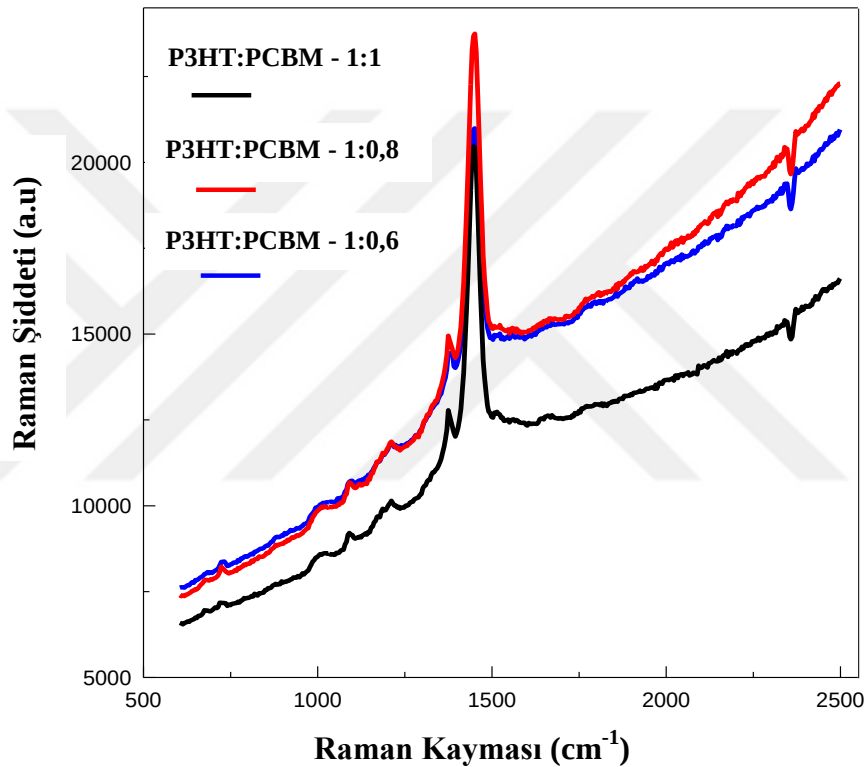
Şekil 4.31. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM'in Raman spektrumu



Şekil 4.32. Veerender *et al.* (2014) ve Falke *et al.* (2011) tarafından yapılmış çalışmaların Raman spektrumu

Alınan Raman ölçümlerinin literatür ile uyumu Şekil 4.32’de verilmiştir. Raman ölçümlerinden elde edilmiş modlar arasında 1448 cm^{-1} de C=C ve 1379 cm^{-1} deki C-C modları önem arz etmektedir. Çünkü bu modlar π elektron delokalizasyona yani konjugasyon uzunluğuna duyarlıdır. Bu sonuçlara göre P3HT ve P3HT:PCBM filmlerinin Raman spektrumlarında hem rezonans (örneğin 785 and 633 nm deki uyarılar) hem de rezonans olmayan uyarıların (Örneğin 514 nm, 488 nm veya 496,5 nm deki uyarılar) meydana geldiği anlaşılmaktadır (Veerender *et al.* 2014). 1379 cm^{-1} de görülen C-C pikleri sadece moleküller dizilimin derecesine bağlı değildir aynı zamanda uyarma dalga boyuna yani rezonans ve rezonans olmayan uyarılara bağlıdır. Öte yandan, C=C modu için pik konumu, çizgi genişliği ve yoğunluğunun, uyarma dalga boyuna ve moleküllerin sıralamasına güçlü bir şekilde bağımlı olduğu söylenebilir. Yani rezonans uyarım rezonanssız uyarılma ile karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar verir. Bu sebeple P3HT’in C=C modunda Raman kayması konjugasyon uzunluğunun ve yöneliminin bir ölçüsü olabilir. PCBM filmleri söz konusu olduğunda 1570 cm^{-1} de gözlenen büyük ve geniş pik, A1 moduna karşılık gelir. Sonuç olarak P3HT:PCBM filmleri için hem baskın P3HT hem de PCBM’ye karşılık gelen tepe noktaları gözlemlendi, bu durum P3HT:PCBM’de P3HT ve PCBM’nin varlığını gösterir (Falke *et al.* 2011; Barba *et al.* 2011; Lee *et al.* 2012; Kim and Park 2012; Veerender *et al.* 2014; Celic *et al.* 2016).

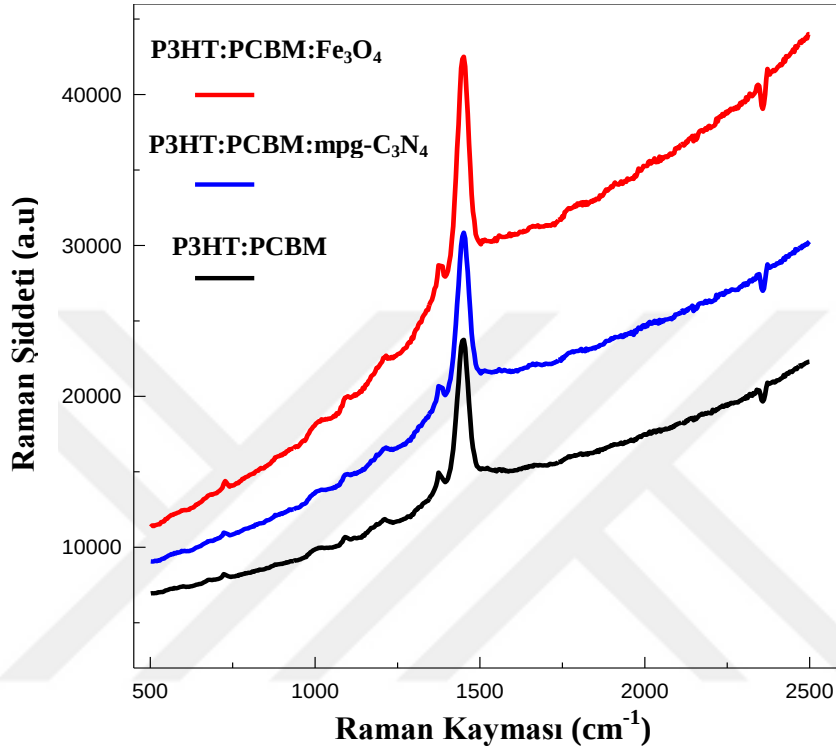
Şekil 4.33’de 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM’in 500 cm^{-1} ile 2500 cm^{-1} arasında oda sıcaklığında elde edilen Raman spektrumu verilmiştir. 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM filminin aynı modlarda bir biri ile uyumlu Raman spektrumu verdiği gözlemlendi. Her oranda en şiddetli spektrumun 1448 cm^{-1} de C=C modundaki spektrumda olduğu ve en güçlü spektrumun 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM filminde olduğu tespit edildi.



Şekil 4.33. Farklı oranlardaki P3HT:PCBM’in Raman spektrumu

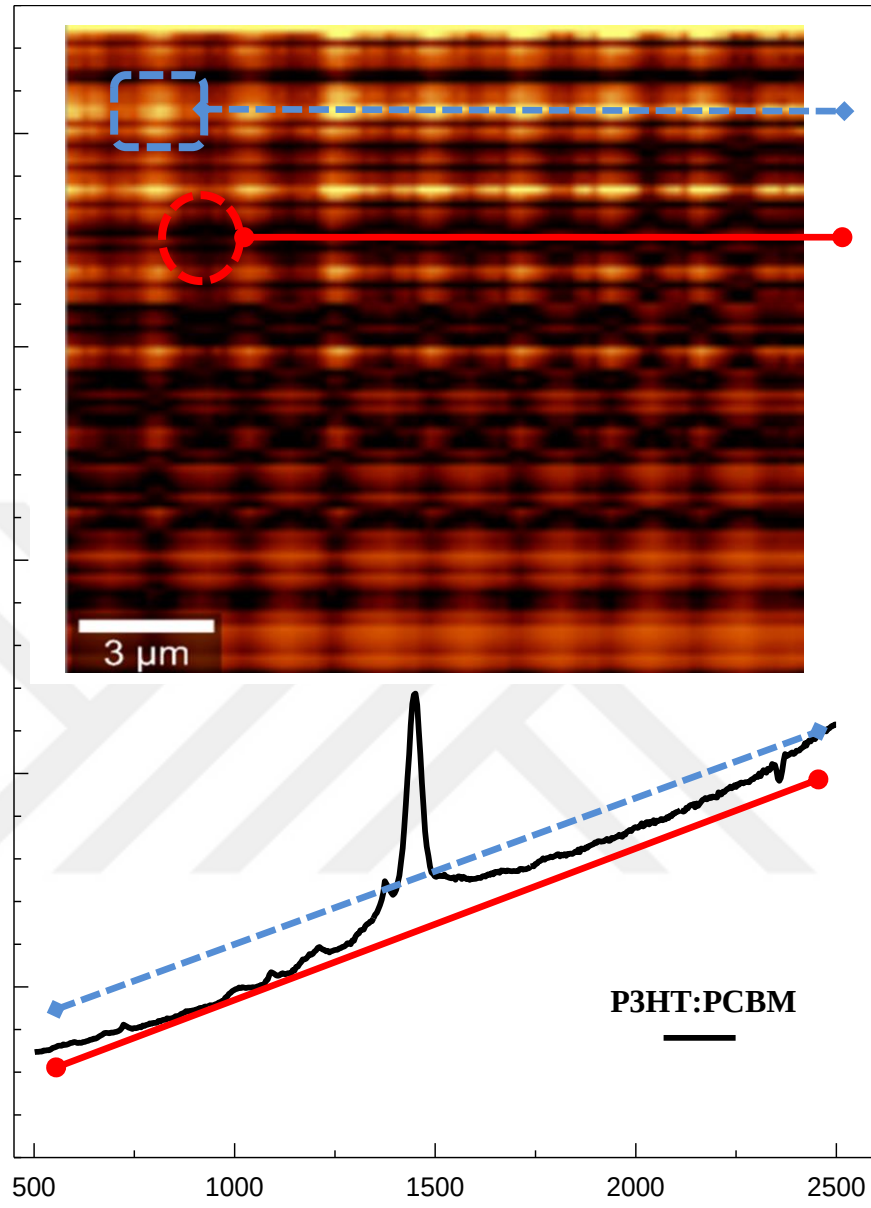
Şekil 4.34’de Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 , mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 ve referans P3HT:PCBM filmlerinin Raman spektrumları verilmiştir. P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin saçılma modları yukarıda ayrıntıları ile anlatılan referans P3HT:PCBM filminin saçılma modları ile uyumlu olduğu, katkılanan nanoparçacık ve nanokopozitin spektrumunda bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir (Barba *et al.* 2011). Bu durum Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 malzemelerinin P3HT:PCBM karışımı içerisinde yapısını koruduğu sonucuna atfedilebilir (Gollu *et al.* 2016). Ancak Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti

katkılı P3HT:PCBM filmlerinin pik noktalarının referans P3HT:PCBM filmine göre daha şiddetli olduğu görülmektedir.

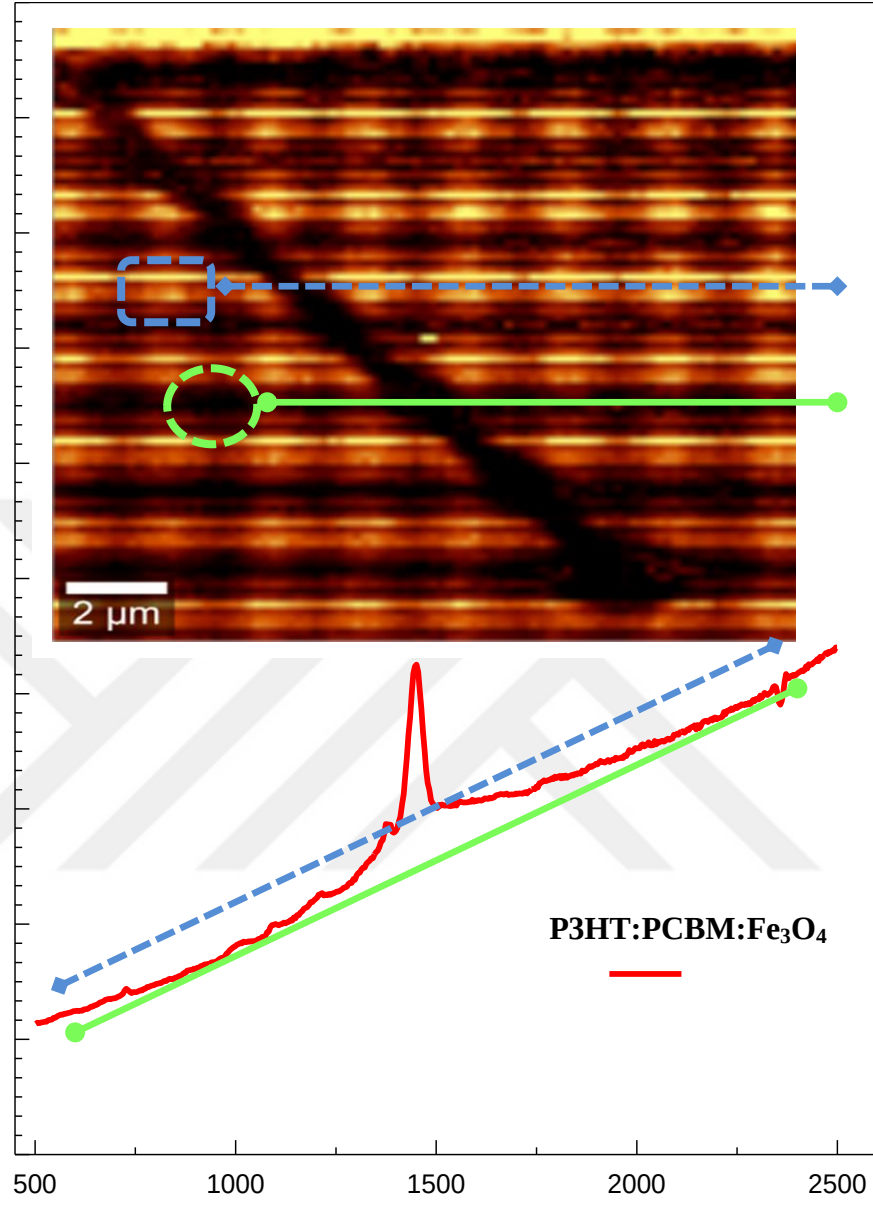


Şekil 4.34. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'in Raman spektrumu

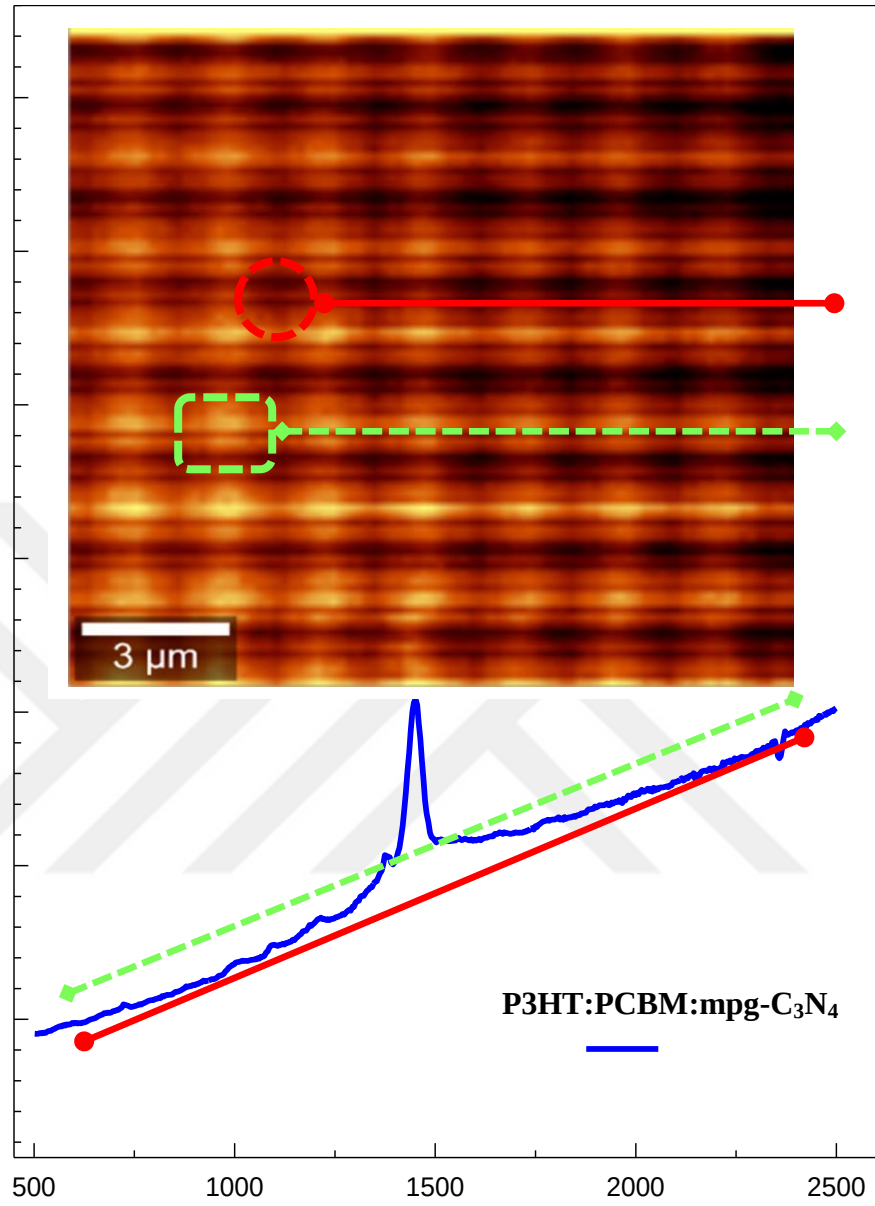
Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de sırası ile P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin Raman spektrumundan elde edilmiş yüzey haritalanması (Raman mapping) verilmiştir. Şekiller incelendiğinde parlak ve mat simetrik bölgeler görülmektedir. Parlak bölgeler saçılma şiddetinin daha fazla olduğu mat bölgeler ise daha zayıf saçılmaların olduğu pikleri karakterize etmektedir. Şekil 4.36'daki Fe₃O₄ nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ filminin yüzey haritalaması incelendiğinde referans P3HT:PCBM filmine göre parlak bölgelerin daha fazla ve daha canlı olduğu görülmektedir. Bu sonuç Şekil 4.34'deki P3HT:PCBM:Fe₃O₄ filminin spektrumu ile de uyumludur. Ayrıca P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'ün spektrumunda P3HT:PCBM filmine göre aynı modlardaki saçılma şiddetinin daha yoğun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.35. P3HT:PCBM'in yüzey haritası (Raman mapping)



Şekil 4.36. P3HT:PCBM:Fe₃O₄'ün yüzey haritası (Raman mapping)



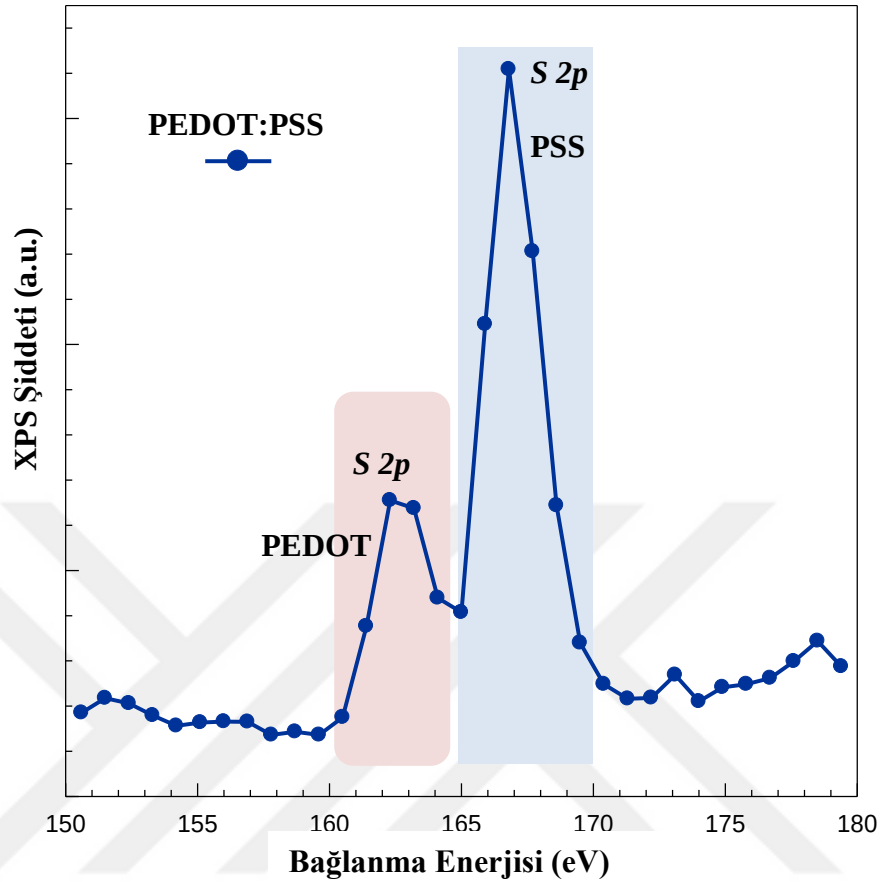
Şekil 4.37. P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'ün yüzey haritası (Raman mapping)

4.2.7. XPS Ölçümleri

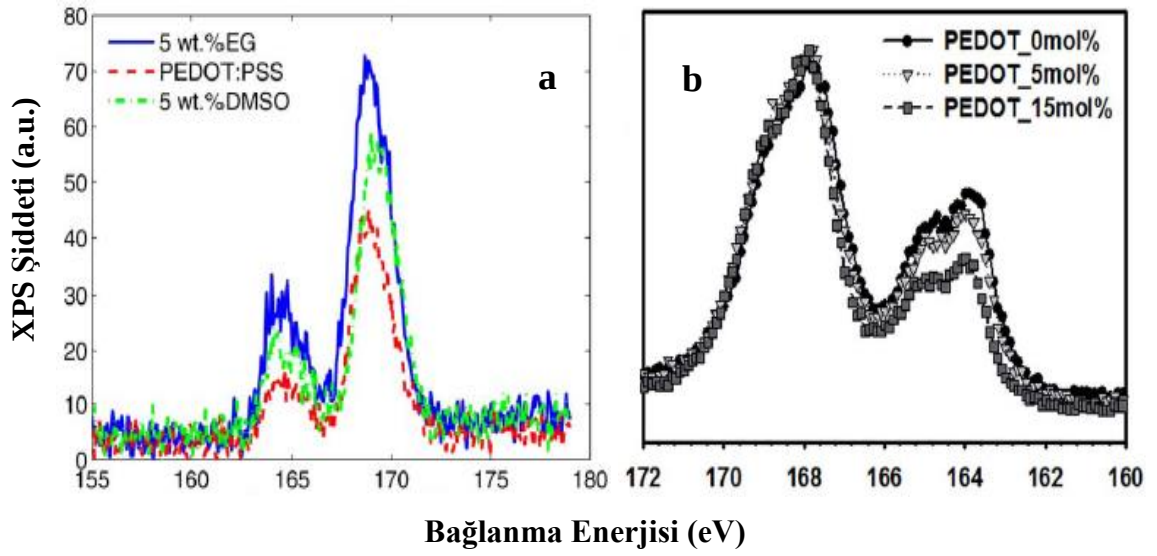
Organik güneş pili tasarımında kullanılan PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, P3HT:PCBM, Fe₃O₄ katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve mpg-C₃N₄ katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ malzemelerin XPS ölçümleri PHOIBOS enerji analizörü ile donatılmış SPECS XP spectrometer (Germany) cihazı ile alındı. XPS veri toplama işleminde monokromatik Al K α X-ışını uyarımı ($h\nu = 1486,74$ eV, 350 W) kaynağı kullanılmıştır.

PEDOT ile PSS oranlarındaki solventlerin etkisini araştırmak için XPS ölçüm yapıldı (Kara and Frey 2013). Şekil 4.38’de aygıt fabrikasyonunda belirtildiği gibi cam yüzeyine kaplanan PEDOT:PSS’in 150 eV ile 180 eV enerji aralığında alınmış XPS ölçümü verilmiştir. PEDOT:PSS zincirinde, PEDOT ve PSS’in birer kükürt atomu vardır. PEDOT:PSS karışımında PEDOT’dan gelen sülfür atomu, PSS’den gelen sülfür atomundan farklı bir kimyasal duruma sahiptir. Bu durum XPS analizinde farklı S (2p) bağlanma enerjisine neden olur, böylece çeşitli derinliklerdeki PEDOT:PSS’in bileşimi analiz edilebilir (Wang *et al.* 2009). 163,4 eV ile 166,8 eV’ da görülen S (2p) piki sırasıyla PEDOT ve PSS’in sülfür atomlarından kaynaklanan bağlanma enerji pikleridir (Ji *et al.* 2015; Cho *et al.* 2016). Elde edilen XPS karakteristiği Şekil 4.39’da verilen ve literatürde yapılan çalışmadaki XPS karakteristiği ile uyumludur. Bunun dışında PEDOT:PSS’in yapısında O (1s) ve C (1s) atomları bulunmaktadır ve XPS ölçümünde bu atomlara ait pikler O için 530 eV ve C için 282 eV’da görüldü (Wang *et al.* 2009). XPS tarama taraması ile sistematik olarak çeşitli elementlerin kimyasal bileşimi analiz edilebilir (Han *et al.* 2014). Bu çalışmada PEDOT:PSS’in XPS analizinde %21,057 oranında O, %69,635 oranında C ve %9,308 S tespit edilmiştir.

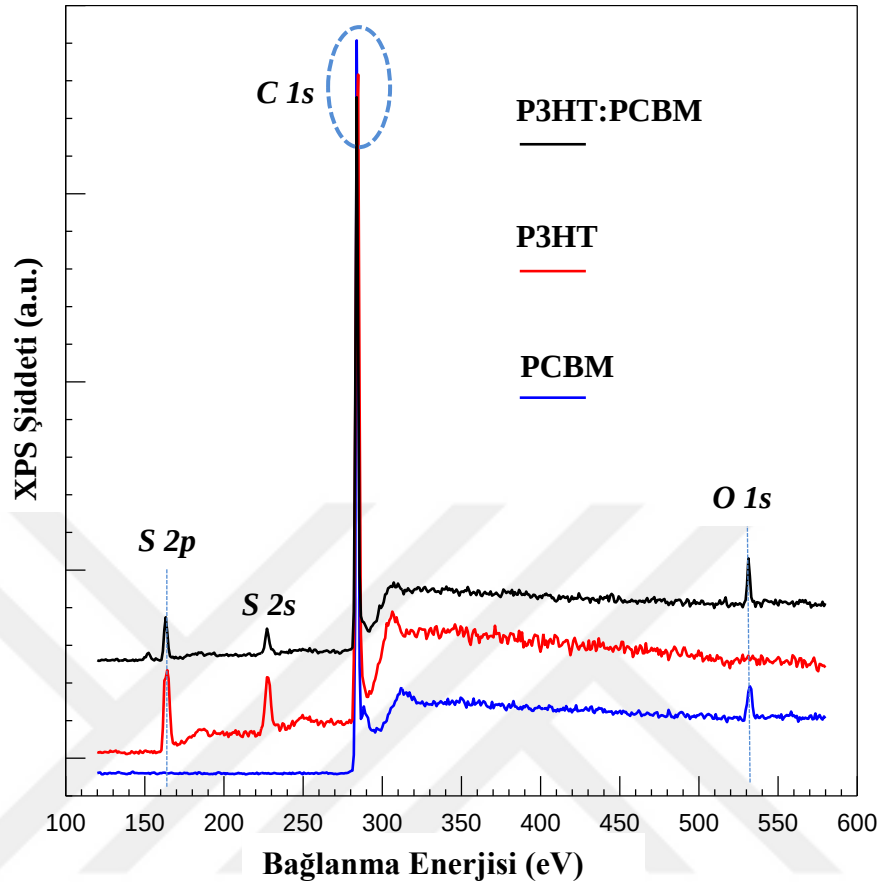
Şekil 4.40’da P3HT, PCBM ve ikisinin karışımı olan P3HT:PCBM ’in film yüzeyindeki element kompozisyonunun değişimini analiz etmek ve fotoaktif katmanın bileşimi hakkında daha fazla bilgi edinmek için alınmış XPS ölçümü verilmiştir (Moule *et al.* 2015). Hem P3HT içeriğinde hemde PCBM içeriğinde 283,8 eV bağlanma enerjisi bölgesinde C (1s) piki görülmektedir. P3HT’de oksijen piki gözlenmezken 163,2 eV bağlanma enerjisi bölgesinde S (2p) spektrumu ve PCBM filminin 531,3 eV bağlanma enerjisi bölgesinde O (1s) spektrumu görüldü. P3HT ve PCBM karışımından oluşan P3HT:PCBM’in filminin XPS ölçümünde aynı bağlanma enerjisi değerlerinde P3HT ve PCBM’deki piklerin tamamı görüldü. Elde edilen XPS karakteristiğinde P3HT:PCBM’in bağlanma enerji değerleri literatürde belirlenen bağlanma enerji değerleri ile uyum içerisindedir (Cheng *et al.* 2013; Scudiero *et al.* 2014). Bu uyum Şekil 4.41’de Cheng *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmadaki XPS karakteristiğinde açıkça görülmektedir. Bu çalışmada P3HT:PCBM’in XPS analizinde %3,502 oranında O, %91,414 oranında C ve %5,084 S tespit edilmiştir.



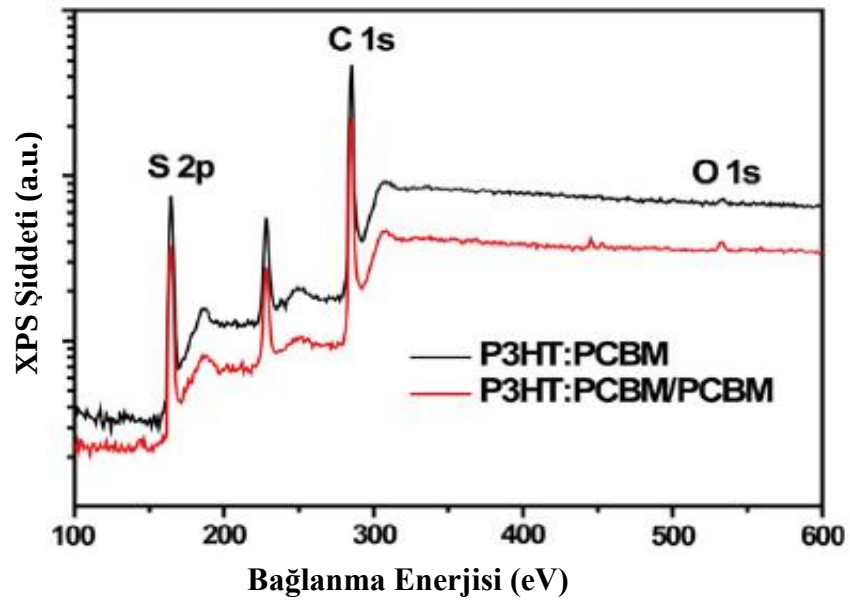
Şekil 4.38. PEDOT:PSS'in XPS ölçümü



Şekil 4.39. Kara and Frey (2013) (a) ve Cho *et al.* (2016) (b) tarafından yapılan çalışmada PEDOT:PSS'in XPS ölçümü

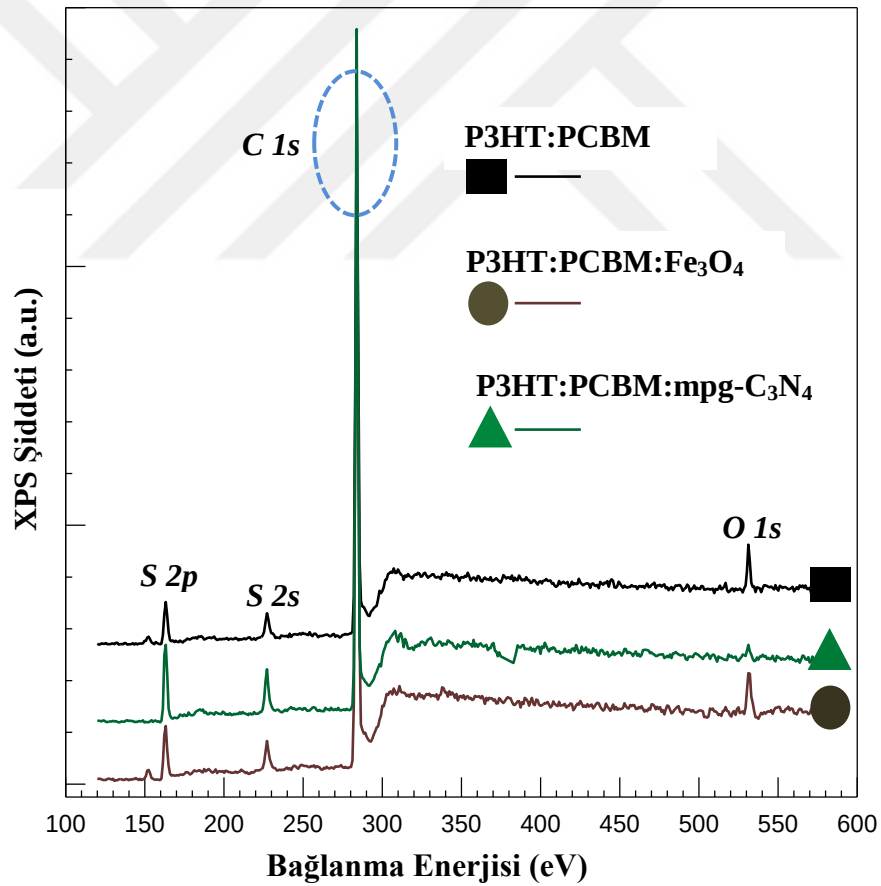


Şekil 4.40. P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM 'in XPS ölçümü



Şekil 4.41. Cheng *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada P3HT:PCBM 'in XPS ölçümü

Şekil 4.42’de P3HT:PCBM, Fe_3O_4 katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin XPS ölçümleri verilmiştir. P3HT:PCBM’e Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve mpg- C_3N_4 kompozitlerinin katkılanması organik fotoaktif malzemenin XPS karakteristiğinde bir değişikliğe sebep olmamıştır ancak daha şiddetli piklerin oluşmasına sebep olmuştur (Tsoi *et al.* 2011). İkili P3HT:PCBM yapısında olduğu gibi 283,8 eV bağlanma enerjisi bölgesinde C (1s) piki ile beraber 163,2 eV bağlanma enerjisi bölgesinde S (2p) spektrumu ve 531,3 eV bağlanma enerjisi bölgesinde O (1s) spektrumu görülmektedir. Ayrıca katkılanan malzemeler filmde ek oksijen oluşumuna sebep olmamıştır, bu durum verilen oksijen oranlarında açıkça görülmektedir (Seidler *et al.* 2013).



Şekil 4.42. P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 ’in XPS ölçümü

XPS analizinde elektronların ortalama serbest yolu çok kısadır dolayısıyla yaklaşık 2 nm kadar derinliğe inilebilir. Bu derinlik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının surfactant (surface active agent) kalınlığına yakındır. Bu nedenle XPS spektrumundaki demirden gelen sinyal minimaldir (Zhang *et al.* 2017). Organik güneş pillerinde fotoaktif tabaka olarak kullanılan P3HT:PCBM: Fe_3O_4 'in XPS analizinde %3,630 oranında O, %91,269 oranında C ve %5,368 S tespit edilmiştir. Benzer şekilde P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 'in XPS analizinde %1,776 oranında O, %91,407 oranında C ve %8,117 oranında S olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak XPS ölçümleri ile malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakıldı, yüzeydeki atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronlar oluşturuldu. Oluşan fotoelektronlar elektron analizöründe ölçülerek elektron bağlanma enerjileri belirlendi. Bağlanma enerjisi; elementin türüne, elektronun söküldüğü orbitale, elementin kimyasal durumuna bağlılık göstermektedir. PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, P3HT:PCBM, Fe_3O_4 katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzemelerin XPS ölçümlerinden alınmış O, C, S oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Organik güneş pili tasarımında kullanılan malzemelerin XPS analiz sonuçlarından elde edilmiş O, C ve S oranları

Organik Malzeme	Organik Malzeme İçerisindeki Oksijen, Carbon ve Sülfür Oranları		
	O (%)	C (%)	S (%)
P3HT	---	90,560	9,440
PCBM	2,944	97,056	---
P3HT:PCBM	3,502	91,414	5,084
P3HT:PCBM: Fe_3O_4	3,363	91,414	5,368
P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4	1,776	90,407	8,117
PEDOT:PSS	21,057	69,635	9,308

4.3. P3HT:PCBM Tabanlı Organik Güneş pillerinin J - V (Akım Yoğunluğu-Voltaj) Ölçümlerinden Temel Güneş Pili Parametrelerinin Elde Edilmesi

Fabrikasyon süreci tamamlanan referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve benzer metot ile mpg- C_3N_4 nanokopozit katkılanan ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pilinin karanlık ve 100 mW/cm^2 ışık altında I - V (akım – voltaj) ölçümleri eldivenli kabin içerisinde alındı. Işık altında alınan I - V ölçümlerinden edilen J - V (akım yoğunluğu-voltaj) grafiği kullanılarak temel güneş pili parametreleri hesaplandı. Elde edilen grafikten J_{SC} kısa devre akım yoğunluğu (Short Circuit Current Density), V_{OC} açık devre gerilimi (Open Circuit Voltage), J_{MP} maksimum akım yoğunluğu noktası (Maksimum Current Density Point), V_{MP} maksimum noktadaki akım yoğunluğuna karşılık gelen maksimum gerilim noktası (Maksimum Voltage Point) değerleri tespit edilebilir. Grafikten elde edilen veriler kullanılarak üretilen aygıtın seri direnci (R_s), paralel direnci (R_{SH}), dolum faktörü (FF - Fill Factor) ve maksimum güç dönüşüm verimi (η veya PCE) hesaplandı.

Güç dönüşüm verimi (Power Conversion Efficiency-PCE), laboratuvar şartlarında elde edilen fotovoltaiik aygıt tarafından üretilen maksimum güç değerinin (bu değer kısa devre akımı ve aygıtın açık devre geriliminden elde edilir) güneşten gelen ya da güneş simülatörü tarafından üretilen giriş gücüne oranı olarak hesaplanır. Güç dönüşüm verimi η ile gösterilir ve adım adım şu şekilde verilir;

$$FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (4.1)$$

Burada I_{MP} , üretilen güneş pilinin I - V grafiğinde gerilimin pozitif olduğu bölgede maksimum gerilime karşılık gelen akımı, V_{MP} ise akımın negatif olduğu bölgede maksimum lineer akıma karşılık gelen gerilimi ifade eder. I_{MP} ve V_{MP} nin doğru tespit edilmesi aygıtın dolum faktörünü (FF) tayin etmede önem arz eder. Dolum faktörünün

büyük olması ideal aygıt yapısını karakterize eder ve aygıtın güç dönüşüm veriminin yüksek olmasını sağlar.

Güneş pilinin I - V grafiğinde gerilim uygulamadan ($V=0$) aygıtın ürettiği akım I_{SC} (kısa devre akımı), aygıttan akım geçmeden ($I=0$) oluşan en büyük gerilim değeri V_{OC} (açık devre voltajı) olarak ifade edilir. I_{SC} ve V_{OC} güneş pillerinin en temel karakteristik parametrelerinden birisidir. Güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin yüksek olmasında bu parametreler etkilidir.

Dolum faktörü ve güç dönüşüm veriminin hesaplanmasında akım (I) yerine akım yoğunluğu (J) kullanılır. Dolayısıyla I - V (akım-voltaj) ölçümlerinden elde edilen veriler J - V (akım yoğunluğu-voltaj) formuna dönüştürüldü ve hesaplamalar J - V verileri dikkate alınarak yapıldı. Akım yoğunluğu birim alan başına düşen akım değeridir. Bu değer aygıtın çektiği akım değerinin aygıtın yüzey alanına bölünmesi ile elde edilir. Deneysel çalışmalarda akım yoğunluğu (J), cm^2 başına mA olarak ifade edildi (mA/cm^2). Buna göre (1.1) ifadesi;

$$FF = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (4.2)$$

olarak düzenlenebilir. Bu ifadeye göre aygıtın güç dönüşüm verimi (η)

$$\eta = \% \frac{P_{Çıkan}}{P_{Giren}} \quad (4.3)$$

$$\eta = \% \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{Giren}} \times 100 \quad (4.4)$$

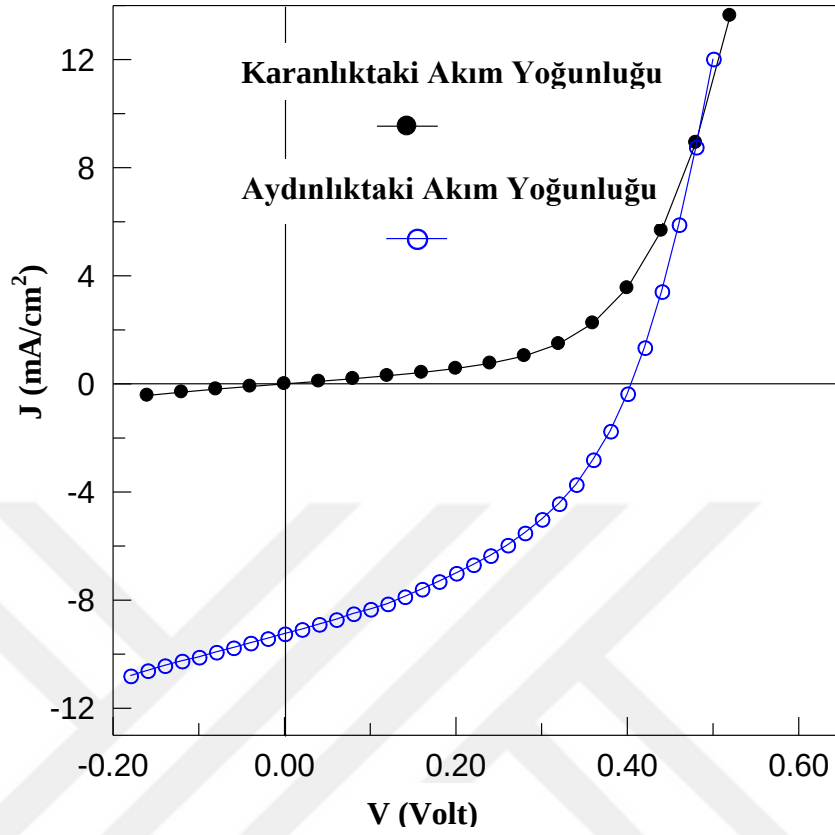
şeklinde hesaplanır (Kymakis *et al.* 2008). Deneysel çalışmalarda üretilen aygıtların yüzey alanı $0,08 \text{ cm}^2$ dir. Giriş gücü ise AM 1.5 şartlarında 100 mW/cm^2 dir. Fill faktörü % olarak verilebilir.

Buna göre (1.4) ifadesi

$$\eta = \% \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{100} \quad (4.5)$$

olarak düzenlenebilir.

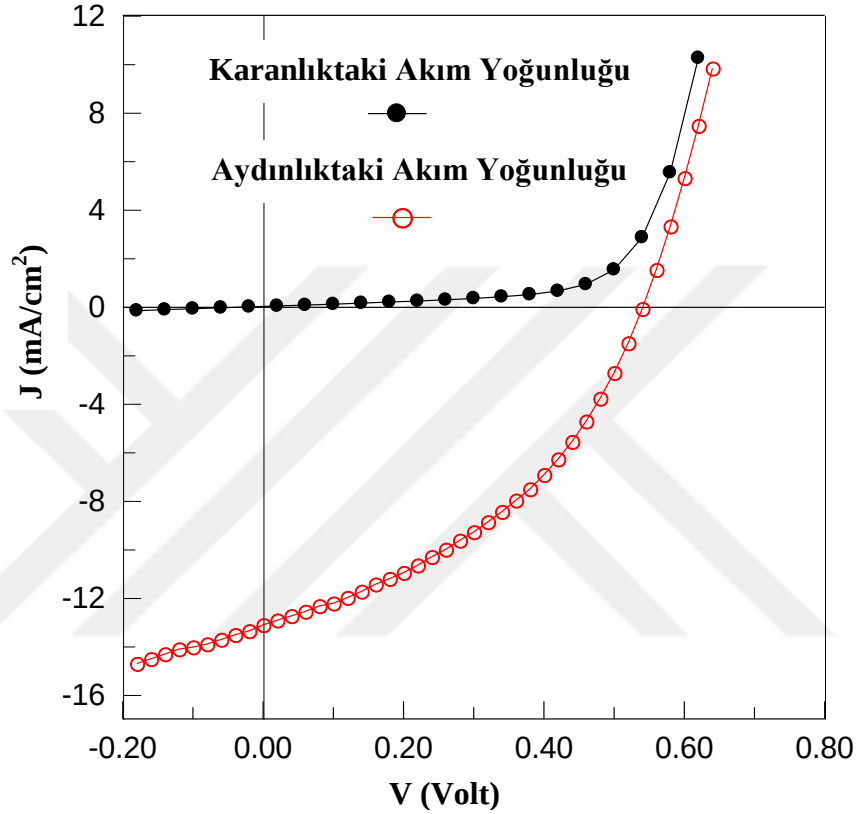
Deneysel çalışmalarda bir önceki bölümde ayrıntıları ile anlatılan P3HT ve PCBM organik malzemeleri 1:1 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılarak ikili P3HT:PCBM karışımı elde edildi. Şekil 4.43’de 1:0,8 oranında organik P3HT:PCBM aktif tabakası kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altında J - V grafiği verilmiştir. J - V ölçümü -0,5 V ile +1 V aralığında, karanlık ölçümler 0,04 Voltluk adımlar ile ışık altında ölçümler 0,02 Voltluk adımlar ile alındı. J - V grafiklerinde aygıtın performansına göre ters ve düz beslem değerlerinin bir kısmı verilmiştir. 1:1 1:0,8 ve 1:0,6 oranında P3HT:PCBM kullanılarak üretilen güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) açık devre voltajı (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimi (η) gibi temel karakteristik parametreleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde 1:0,8 oranında P3HT:PCBM ile elde edilmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}) $9,16 \text{ mA/cm}^2$, açık devre voltajı (V_{oc}) 0,4 V ve dolum faktörü (FF) %42 olarak tespit edilmiştir. (4.5) eşitliği kullanılarak organik güneş pilinin güç dönüşüm verimi (η) %1.54 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının ışık altında fotovoltaiik özellik gösterdiği ve en yüksek verimin 1:0,8 oranında P3HT:PCBM ile elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.43. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki J - V karakteristiği

Fotovoltaik aygıtlarda yüksek güç dönüşüm verimi elde edebilmek için elektron ve hol enjeksiyonunun yüksek verimlilikte gerçekleşmesi gerekmektedir. Fotovoltaik aygıt tasarımında, lityum florür/alüminyum (LiF/Al), sodyum fluorür/Al, sezyum karbonat/Al ve alkali toprak metalleri/Al gibi eklemler, iş fonksiyonunu azaltmada önemli derecede etkiye sahiptirler (Kim *et al.* 2013). LiF (lityum florür) tabakasının varlığı fotovoltaik aygıtın özelliğini değiştirmede etkili olduğundan klasik organik güneş pillerinin mimarisinde yaygın kullanılmaktadır (Hsu *et al.* 2014; Aydoğan *et al.* 2016). LiF organik güneş pillerinin aygıt yapısında elektron toplayıcı tabaka olarak görev yapar ve elektronların metale akmasını (elektronların enjeksiyonu) sağlar. Dolayısıyla organik güneş pillerinde LiF tabakasının varlığı aygıtın kısa devre akım yoğunluğunu ve açık devre voltajını artırarak güç dönüşüm veriminin artmasını sağlar (Kim *et al.* 2013; Hsu *et al.* 2014).

Al metalinden önce P3HT:PCBM filminin yüzeyine termal buharlaştırma ile LiF kaplanarak elde edilmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altında J - V grafiği Şekil 4.44’de verilmiştir.

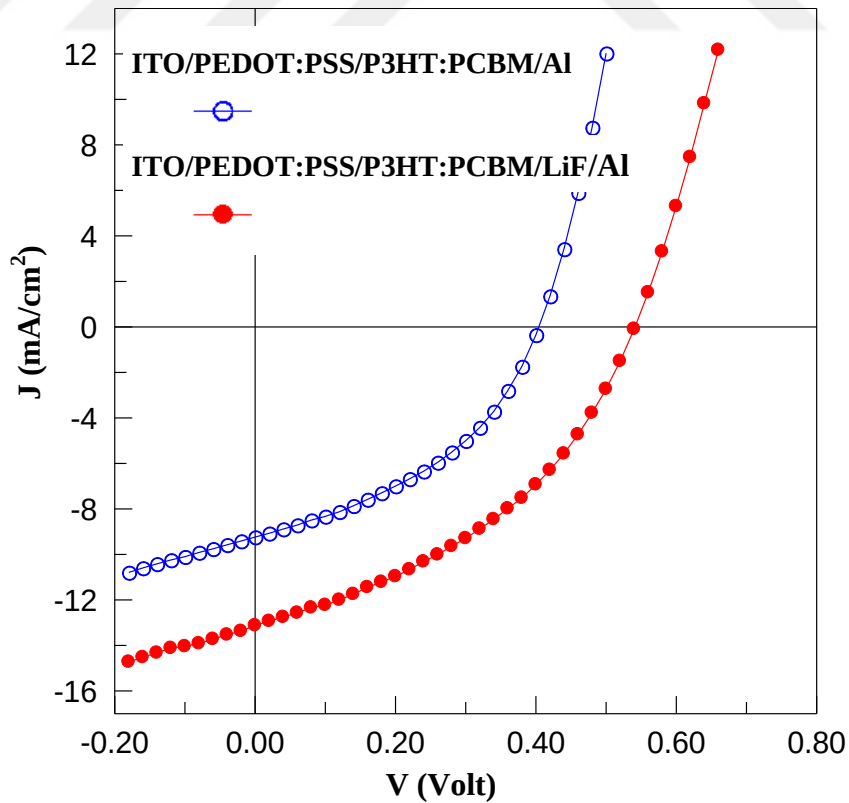


Şekil 4.44. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki J - V karakteristiği

1:0,8 oranında organik P3HT:PCBM aktif tabakası kullanılarak elde edilen bu yapıda LiF tabakasının organik güneş pillerinin karakteristik parametrelerine etkisi Çizelge 4.2’ de verilerden anlaşılabılır. Buna göre ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) $12,7 \text{ mA/cm}^2$, açık devre voltajı (V_{OC}) 0,54 V, dolum faktörü (FF) %40 ve güç dönüşüm verimi (η) %2,74 olarak tespit edilmiştir. Aygıt yapısından LiF’in varlığı karakteristik parametreleri olumlu bir şekilde değiştirmiştir. Aktif tabaka ile metal arasına kaplanan LiF’in Al metali ile oluşturduğu LiF/Al eklemi düşük iş fonksiyonuna sahip olduğundan, organik güneş pillerinde etkin bir elektron çekme tabakasının oluşmasını sağlamıştır. Bu durum aygıtın açık devre

voltajını (V_{oc}) yükselterek güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır. Özellikle LiF katmanını organik güneş pillerinde fotoaktif tabaka ve Al katodu arasındaki enerji bariyerini etkili bir şekilde azaltarak ara yüzeylerinde daha az taşıyıcı birikimine neden olur. Bu da J_{SC} 'yi arttırarak aygıtın güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır (Liu *et al.* 2013; Kim *et al.* 2013; Um *et al.* 2016). 1:1 ve 1:0,6 oranında P3HT:PCBM kullanılarak elde edilen aygıtlarda da benzer sonuçlar gözlemlenmiş ve LiF tabakasının varlığı aygıtın güç dönüşüm verimini arttırmıştır.

Sonuç olarak Şekil 4.45 ve Çizelge 4.2'de elde edilen aygıtlara ait veriler incelendiğinde ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pile göre elektron toplayıcı tabakanın (LiF) varlığı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilin J_{SC} , V_{OC} ve dolayısıyla güç dönüşüm verimini (η) arttırmıştır. Bu değişim göz önüne alınarak bundan sonra P3HT:PCBM tabanlı klasik organik güneş pili ile ilgili çalışmalarda P3HT:PCBM aktif tabakası ile Al metali arasında 2 nm LiF tabakası kullanılmıştır.



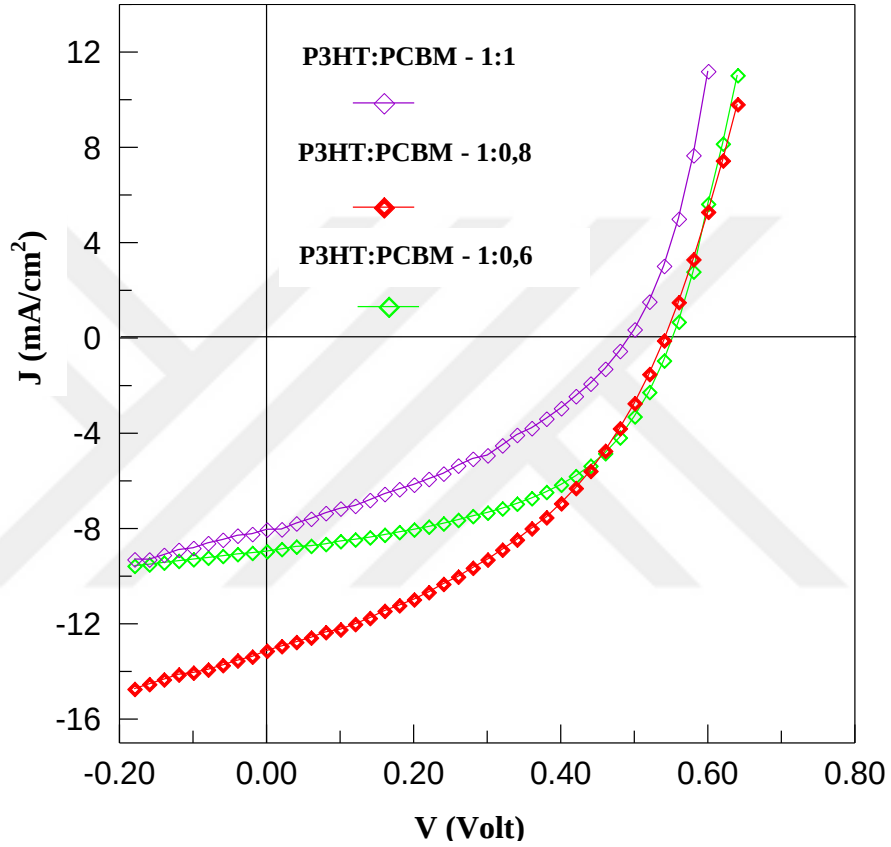
Şekil 4.45. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J-V karakteristiği

P3HT:PCBM tabanlı klasik organik güneş pili ile ilgili çalışmalarda P3HT ve PCBM organik yarıiletken malzemelerin belirli oranlarda bir araya gelmesi ile P3HT:PCBM aktif tabakası oluşturulur. Bu karışım aygıt yapısında p - n eklem işlevi görür. Bu sebeple P3HT ve PCBM karışım oranları organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin değişmesinde etkilidir (Baek *et al.* 2010; Hussein *et al.* 2014). Deneysel çalışmalarda farklı oranlarda PCBM organik malzemesi denenerek elde edilen güneş pillerinin güç dönüşüm verimine göre ideal P3HT:PCBM oranı tespit edildi. Şekil 4.46’de 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında P3HT:PCBM ile elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altında elde edilmiş J - V karakteristiği verilmiştir. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin karakteristik parametrelerine P3HT ve PCBM oranının etkisi Çizelge 4.2’ deki verilerden anlaşılabilir. P3HT ve PCBM 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen organik güneş pilinin güç dönüşüm verimi (η) %1,48, 1:0,8 oranında karıştırılması ile %2,74 ve 1:0,6 oranında karıştırılması ile %2,45 olarak hesaplanmıştır. Buna göre karışımdaki P3HT oranının artması (%50, %55 ve %62) organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır.

Bu çalışma ile ilgili çok sayıda deneme yapılarak tekrarlanabilir bu değerler elde edilmiştir. P3HT organik yarıiletkenin kristalleşmesi, karışımdaki P3HT oranının artmasıyla iyileşir. Fakat yüksek oranda P3HT’nin kullanılması P3HT’nin fibril yapısı PCBM molekülleri tarafından çöktürülmekte ve P3HT nin kristalleşmesin bozulmasına sebep olmaktadır (Baek *et al.* 2010; Bavel *et al.* 2010; Ameri *et al.* 2012). Ayrıca PCBM azalması yük taşıyıcıların azalmasına sebep olabilir, bu durum aygıtın güç dönüşüm verimini azaltabilir (Hussein *et al.* 2014).

Çizelge 4.2’deki veriler incelendiğinde P3HT ve PCBM yarıiletken organik malzemelerinin 1:1 oranına göre 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılması ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}) ve güç dönüşüm veriminin (η) artmasını sağlamıştır. Ancak en yüksek güç dönüşüm verimi (%2,74) 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM aktif tabakası ile elde edilmiştir. LiF tabakası kullanılmadan farklı oranlarda P3HT:PCBM ile elde edilen

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıt yapısında da buna benzer değişim elde edilmiştir. Bu sonuçlar ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al klasik organik güneş pili yapısında kullanılan P3HT:PCBM taban malzemesinin ideal oranının 1:0,8 (%55 P3HT ve (%45 PCBM) olduğunu göstermektedir.



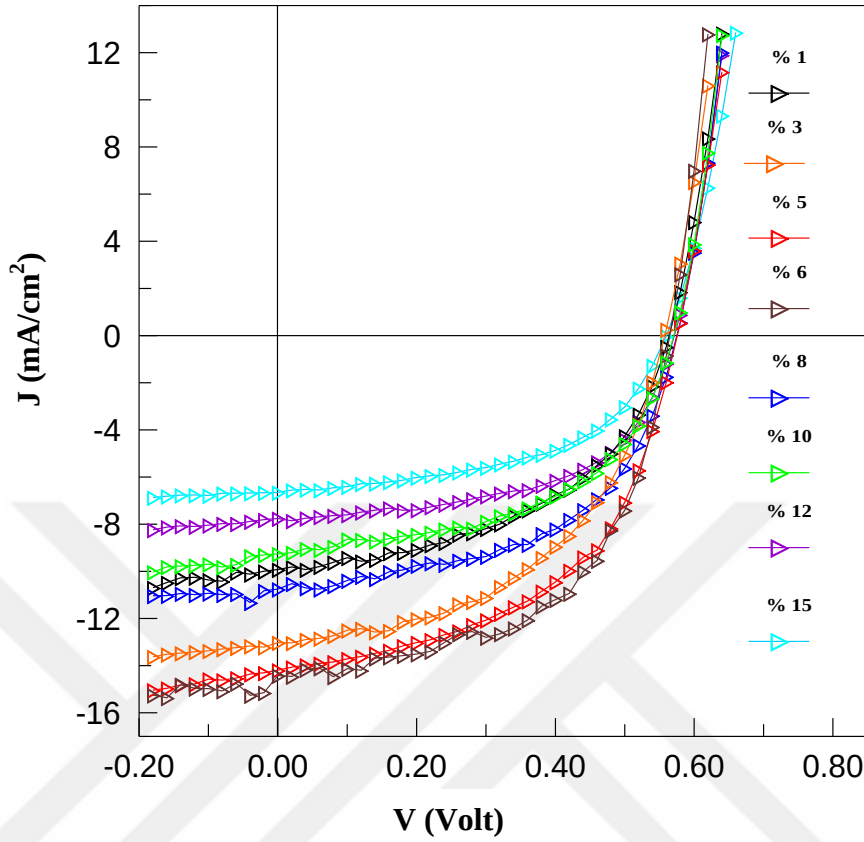
Şekil 4.46. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranındaki P3HT:PCBM için ışık altındaki J - V karakteristiği

Çizelge 4.2. Farklı oranlarda P3HT:PCBM organik malzemesi kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin temel güneş pili parametreleri

Aygıt Mimarisi	P3HT:PCBM Oranı	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (Volt)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω)	R_{SH} (Ω)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	1:1	5,83	0,36	41	0,86	1233	5640
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	1:1	7,91	0,48	39	1,48	1108	8158
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	1:0,8	9,16	0,40	42	1,54	600	5098
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	1:0,8	12,70	0,54	40	2,74	631	4494
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	1:0,6	7,91	0,32	44	1,11	768	3778
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	1:0,6	8,74	0,55	51	2,45	705	8467

Özetle farklı katkı oranına sahip ve LiF tabakası içeren/içermeyen aynı şartlarda elde edilen altı farklı aygıt tasarımından 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM ile yapılan ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillinden en yüksek verimin elde edildiği görülmektedir.

1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM organik aktif tabakaya bir önceki bölümde özellikleri verilen Fe_3O_4 nanoparçacıkları farklı oranlarda katkılanarak nanoparçacıkların P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. Şekil 4.47’de P3HT:PCBM yarıiletken organik tabakasına %1, %3, %5, %6, %8, %10, %12 ve %15 oranında Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J-V karakteristiği verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi katkı oranları değiştikçe ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin J-V karakteristiği de değişmektedir. Şöyle ki P3HT:PCBM fotoaktif tabakasına Fe_3O_4 nanoparçacıklarının katkı oranı arttıkça aygıtın güç dönüşüm verimi artmıştır. Yüksek katkılama oranını aygıtın güç dönüşüm verimini olumsuz etkilemiştir.



Şekil 4.47. Farklı oranlarda inorganik Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J-V karakteristiği

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al referans güneş pili (%0 katkılama) ile karşılaştırıldığında aktif tabakaya farklı oranlarda katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının organik güneş pillerinin karakteristik parametrelerinde gösterdiği değişim çizelge 4.3' de verilmiştir. P3HT:PCBM aktif tabakasına katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının her katkı oranının ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimini değiştirmiştir. P3HT:PCBM'e %1 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılıandığında güneş pilinin güç dönüşüm verimi %2,74'ten %2,78'e çıkmıştır. Katkılama oranı arttırıldığında aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) değişmezken (0,56), kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) ve güç dönüşüm verimi (η) artmıştır. Aktif tabakaya %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılıandığında kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 14,57 (mA/cm^2)'ye ve güç dönüşüm verimi (η) %4,49'a çıkmıştır.

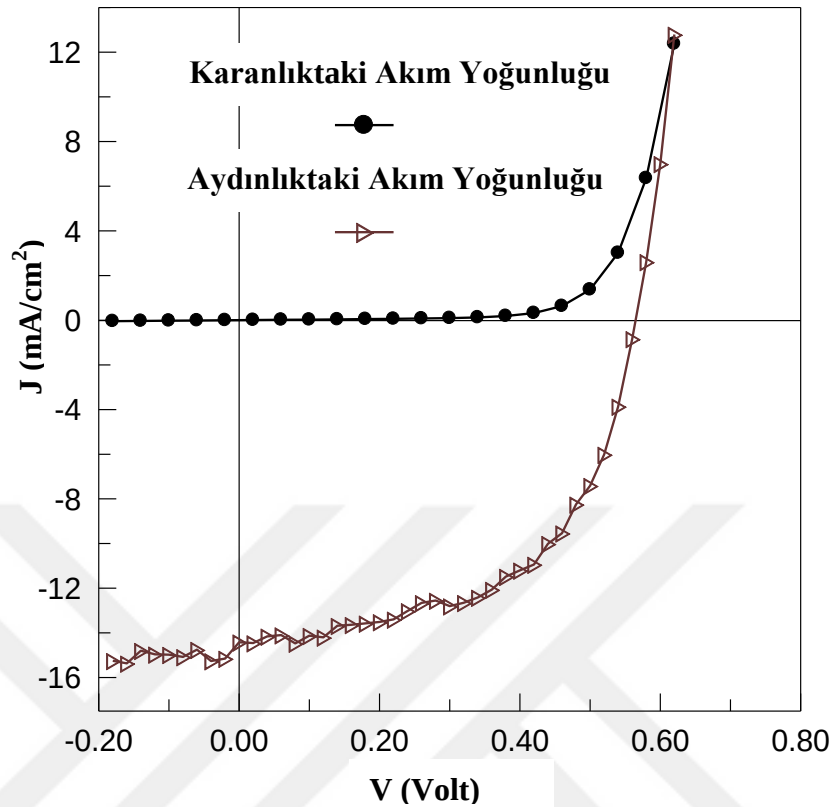
İnorganik Fe_3O_4 nanoparçacıklarının katkılama oranı %8'e çıkarıldığında referans güneş piline göre ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al aygıtının güç dönüşüm verimi artmıştır (%3,28) ancak %6 oranındaki katkılamada elde edilen verimin altına düşmüştür. Bu sonuçlara göre maksimum verim P3HT:PCBM'e %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacıklarının katkılanması ile elde edilmiştir. Aktif tabakaya %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanması ile elde edilen organik güneş pillerinin J - V karakteristiği Şekil 4.48'de verilmiştir.

Yukarıdaki sonuçlara göre aktif tabakaya katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının P3HT:PCBM'in iletkenliğini arttırdığı, saçılmalardan dolayı nanoparçacıkların bir ışık kaynağı gibi davranarak film üzerine düşen ışığı güçlendirdiği ve bu etkinin organik güneş pili verimi arttırdığı söylenebilir (Sahare *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016). Ayrıca Fe_3O_4 nanoparçacıklarının organik güneş pili yapısında zayıf bir manyetik alan kaynağı gibi davrandığı ve yapıda difüzyon işlemine katkıda bulunduğu söylenebilir. Diğer taraftan üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 yapısında bulunan Fe_3O_4 nanoparçacığının P3HT:PCBM'in eksiton difüzyon uzunluğunu ve eksitonun yaşam süresini arttırdığını buna bağlı olarak fotovoltaiik aygıtın güç dönüşüm verimini arttırdığı söylenebilir (Zhang *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016; Gao *et al.* 2016).

%10 oranındaki katkılamadan sonra aygıtın güç dönüşüm verimi azalmıştır. Bu durum organik aktif tabakaya yüksek oranda Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılандığında, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının organik yapıya olumsuz etki sağladığı ve yapıda yüksek direncin oluşmasına sebep olduğunu göstermektedir. Şöyleki yüksek oranda Fe_3O_4 yabancı inorganik nanoparçacıklar P3HT:PCBM filminde eksiton ayrışmasını ve yük taşınmasını engelleyebilir. Eğer Fe_3O_4 nanoparçacığının katkı konsantrasyonu %10'dan fazla olursa bu etki baskın olur ve güç dönüşüm veriminin azalmasına sebep olur (Zhang *et al.* 2011). Ayrıca Fe_3O_4 aktif tabakaya yüksek orandaki katkılanması ile nanoparçacıklar arasında oluşan manyetik çekim kuvveti ve dengesiz ozmotik basınca neden olana entropik kuvvetten dolayı kümelenme olabilir. Bu da yük taşınımını olumsuz etkileyerek verimini azaltabilir (Zhang *et al.* 2017).

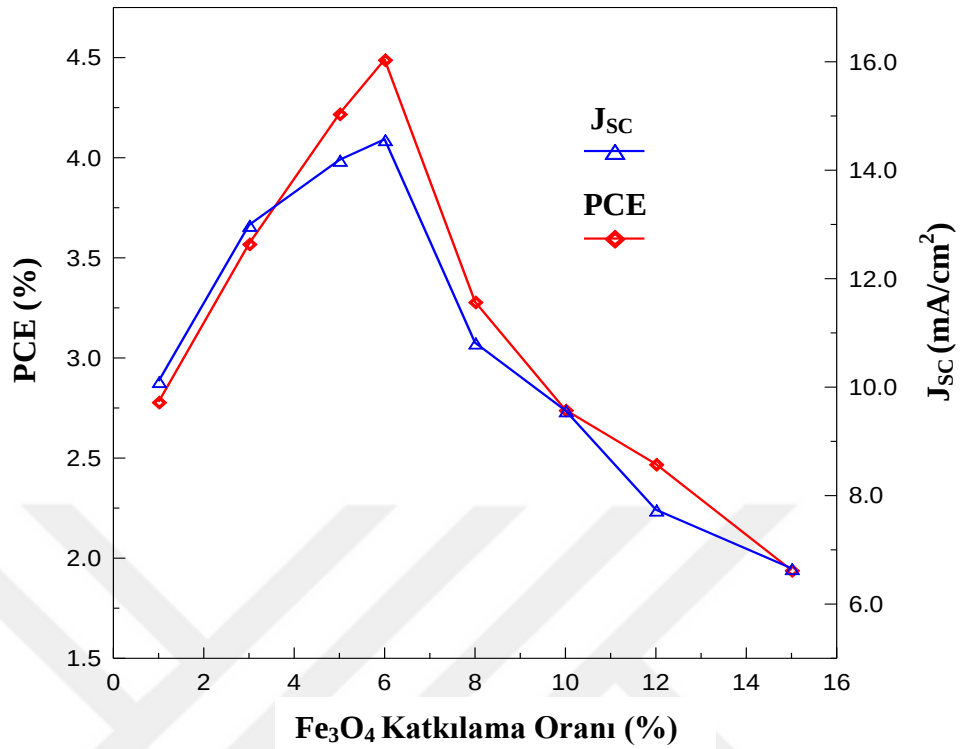
Çizelge 4.3. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al ve Farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri

Aygıt Mimarisi	Fe_3O_4 Katkılama Oranı (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (Volt)	FF (%)	PCE (%)	R_s (Ω)	R_{SH} (Ω)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al	Referans	12,70	0,54	40	2,74	631	4494
	1	10,11	0,56	49	2,78	576	44740
	3	12,99	0,55	49	3,57	532	12958
	5	14,19	0,56	53	4,22	444	60660
	6	14,57	0,56	55	4,49	318	63010
	8	10,82	0,56	54	3,28	568	31691
	10	9,57	0,56	51	2,74	618	77630
	12	7,74	0,56	57	2,47	671	24855
	15	6,66	0,56	52	1,94	747	13373



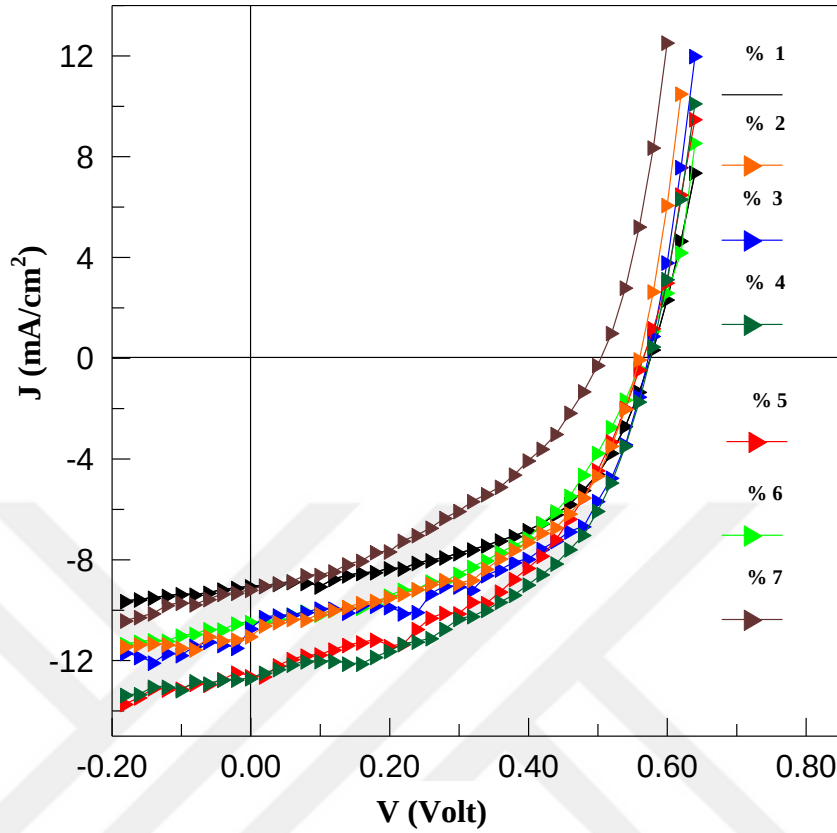
Şekil 4.48. P3HT:PCBM'e %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pilinin karanlıktaki ve ışık altındaki J-V karakteristiği

Sonuç olarak çizelgedeki parametreler incelendiğinde P3HT:PCBM aktif tabakasına katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıkları ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğunu ve güç dönüşüm verimini arttırmıştır. Fe_3O_4 nanoparçacıkları P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzey pürüzlülüğünü arttırarak ışığın tuzaklanmasını sağlamıştır. Bu da P3HT:PCBM filminin etkin bir soğurma gerçekleştirerek aygıtın güç dönüşüm veriminin artmasına sebep olmuştur. Ayrıca Fe_3O_4 nanoparçacıkları aktif tabakanın yük iletim mekanizmasına olumlu katkı sağlayarak güç dönüşüm verimini arttırmıştır (Zhang *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015; Aydoğan 2015; Gollu *et al.* 2016). Aktif tabakanın Fe_3O_4 'in katkılama oranına bağlı olarak organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğu ve güç dönüşüm veriminde sebep olduğu değişim Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe₃O₄/LiF/Al organik güneş pillerinin Fe₃O₄ ün katkılama oranına göre PCE ve J_{sc} değişimi grafiği

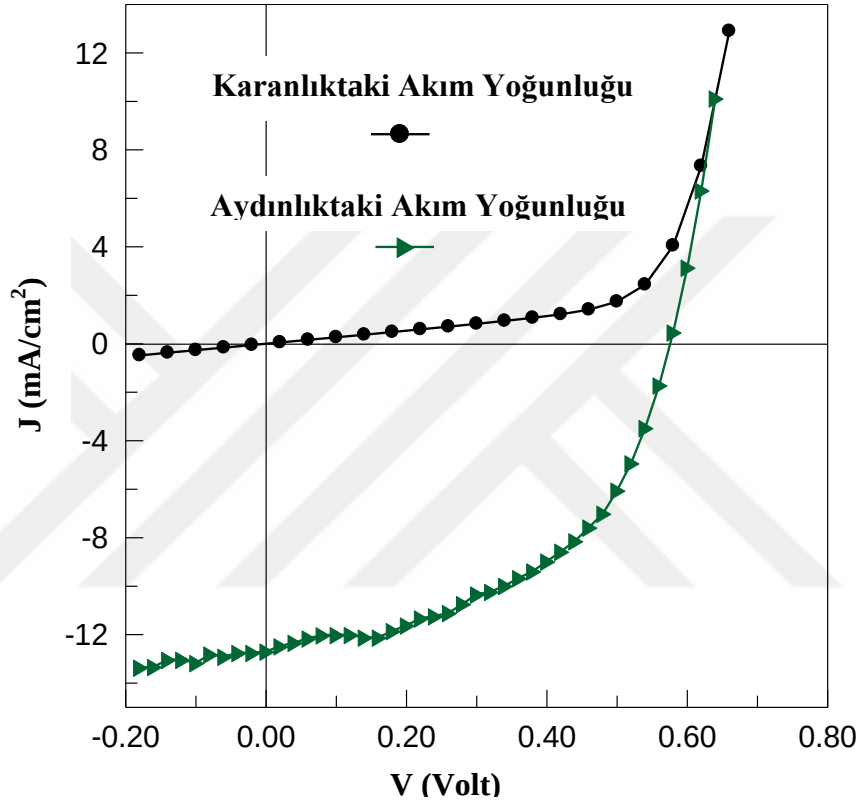
Fe₃O₄ nanoparçacıklarından farklı olarak özellikleri bir önceki bölümde verilen mezoporlu grafitik karbon nitrit (mpg-C₃N₄) nanokompozit malzemesi P3HT:PCBM aktif tabakaya farklı oranlarda katkılanarak organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. Şekil 4.50’de P3HT:PCBM’e farklı oranlarda mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J-V karakteristiği verilmiştir. Katkı oranları değiştikçe buna bağlı olarak mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı organik güneş pillerinin J-V karakteristiğinin de değiştiği grafikten görülmektedir. Şöyle ki %4 katkılama oranına kadar katkılama arttıkça organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimi de artmıştır. Aktif tabakaya %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %10 ve %12 oranlarında mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılananmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin karakteristik parametrelerinde gösterdiği değişim çizelge 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.50. Farklı oranlarda mpg-C₃N₄ nanokompozit katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J-V karakteristiği

Referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al aygıtı ile karşılaştırıldığında aktif tabakaya nanokompozit katkılanması optik karakteristiğinde olduğu gibi elektriksel parametrelerinde de katkı oranına bağlı olarak değişimler görülmektedir. mpg-C₃N₄ nanokompoziti ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin dolum faktörünü arttırarak daha etkin bir J-V karakteristiğinin oluşmasını sağlamıştır. P3HT:PCBM'e %1 oranında mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkıldığında güneş pilinin güç dönüşüm verimini referans aygıtı göre 0,04 birim arttırarak %2,74'ten %2,78'e çıkarmıştır. Katkılama oranı arttırıldığında katkısızdan bağımsız aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) değişmezken (0,56), kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm veriminin (η) arttığı görülmektedir. Karışımdaki mpg-C₃N₄ nanokompoziti oranı %4'e çıkarıldığında kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 12,70 mA/cm²'ye, dolum faktörü (FF) %52'ye ve güç dönüşüm verimi (η) %3,70'e çıkmıştır. P3HT:PCBM'e %5 ve %6 oranında mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkıldığında da

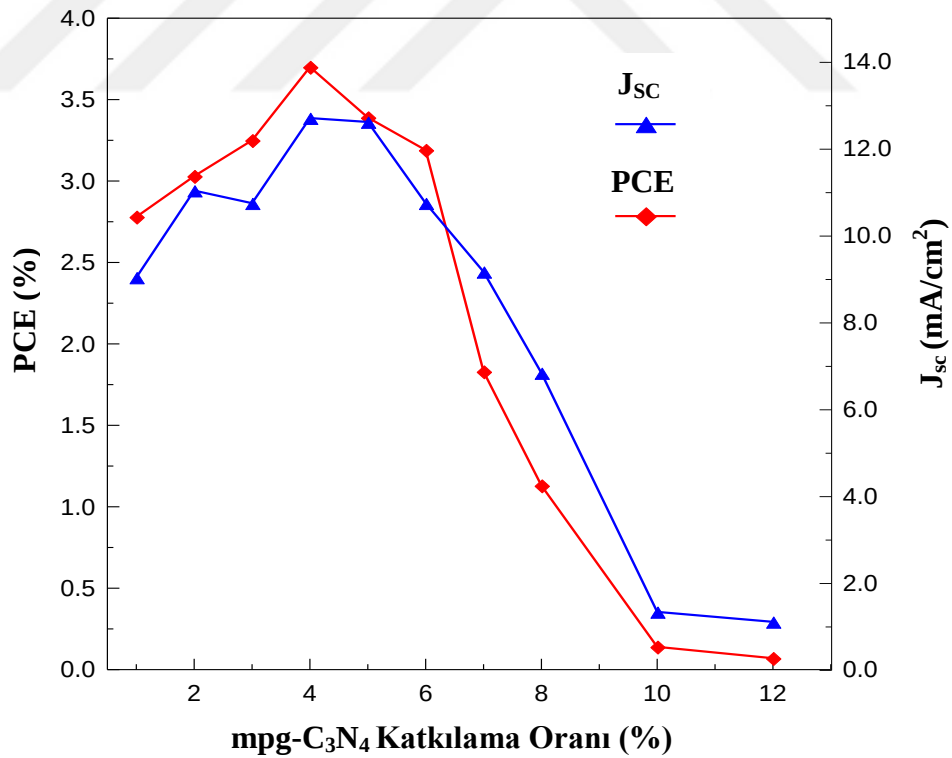
referans aygıta göre güç dönüşüm verimi artmıştır (%3,39 ve %3,19) ancak maksimum verim %4 oranındaki katkılamada tespit edilmiştir. P3HT:PCBM organik aktif tabakaya %4 oranında mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılanması ile elde edilen organik güneş pillerinin *J-V* karakteristiği Şekil 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.51. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altındaki *J-V* karakteristiği

Bu sonuçlara göre mpg-C₃N₄ nanokompoziti P3HT:PCBM organik aktif tabakaya katkılандığında soğurmayı arttırdığı, taşıyıcıların yoğunluğu, difüzyon uzunluğu ve yaşam süresinin arttığı buna bağlı olarak organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin arttığı söylenebilir. Buna benzer olarak mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimindeki artış, nanokompozitin aktif tabaka direncini düşürdüğü, taşıyıcı konsantrasyonunu arttırdığı ve iletkenliği arttırdığı sonucuna atfedilebilir (Li *et al.* 2011; Kymakis *et al.* 2008; Keru *et al.* 2015; Khan *et al.* 2015; Chang *et al.* 2016).

Nanokompozit malzemesi mpg-C₃N₄'in %7 ve daha büyük oranlarda P3HT:PCBM organik aktif tabakaya katkılanması aygıt yapısını olumsuz etkilemiş ve aygıtın güç dönüşüm verimi azalmıştır. Bu durum organik aktif tabakaya yüksek oranda porlu yapıdaki mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılандığında, organik yapının pürüzlülüğünü arttırmış ve yapıda yüksek direncin oluşmasına sebep olduğunu göstermektedir (Zhang *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015). Sonuç olarak çizelge 4.4'deki parametreler incelendiğinde P3HT:PCBM aktif tabakasına katkılanan mpg-C₃N₄ nanokompozitin katkılama oranına bağlı olarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğunu ve güç dönüşüm verimini arttırmıştır. Ancak bir noktadan sonra katkı malzemesi film yapısını bozmuş ve aygıt performansını olumsuz etkilemiştir. mpg-C₃N₄ nanokompozitinin katkılama oranına bağlı olarak P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğu ve güç dönüşüm veriminde sebep olduğu değişim Şekil 4.52'de verilmiştir.



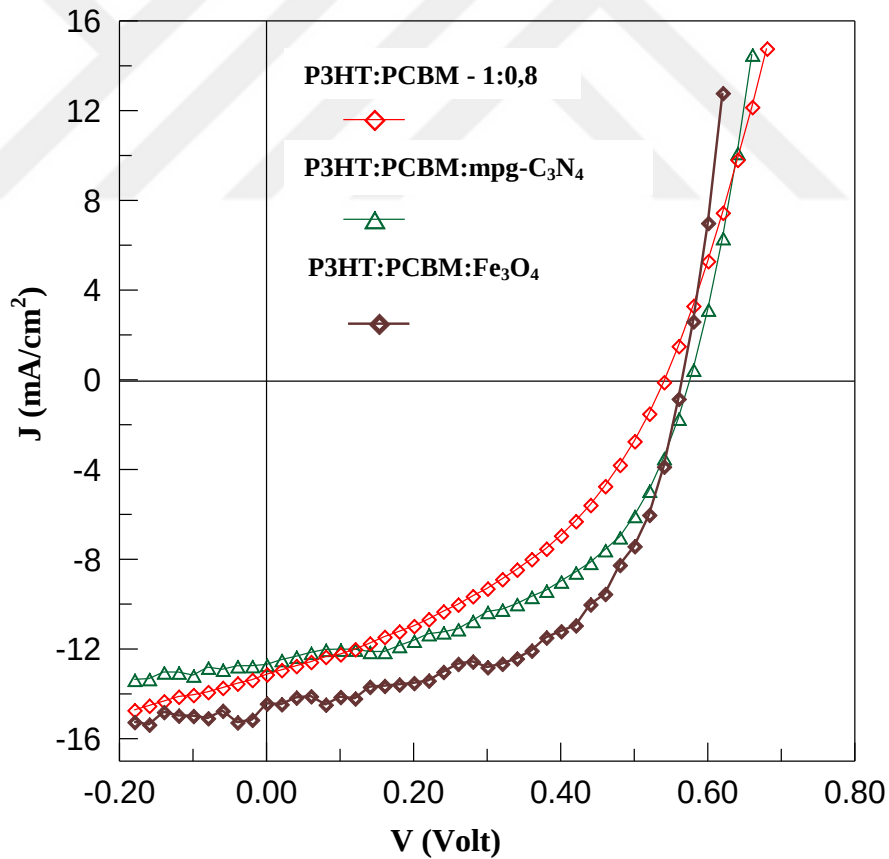
Şekil 4.52. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin mpg-C₃N₄ 'ün katkılama oranına göre PCE ve J_{sc} değişimi grafiği

Çizelge 4.4. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al ve farklı oranlarda mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri

Aygıt Mimarisi	mpg-C ₃ N ₄ Katkılama Oranı (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (Volt)	FF (%)	PCE (%)	R _s (Ω)	R _{SH} (Ω)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al	Referans	12,70	0,54	40	2,74	631	4494
	1	9,03	0,56	55	2,78	683	44740
	2	11,03	0,56	49	3,03	482	12958
	3	10,74	0,56	54	3,25	511	60660
	4	12,70	0,56	52	3,70	516	63010
	5	12,61	0,56	48	3,39	582	31691
	6	10,74	0,56	53	3,19	713	77630
	7	9,16	0,50	40	1,83	803	24855
	8	6,83	0,46	36	1,13	1305	13373
	10	1,33	0,50	21	0,14	-	-
	12	1,10	0,04	22	0,01	-	-

Genel olarak çizelge ve grafikler incelendiğinde fotoaktif ikili P3HT:PCBM organik taban malzemesine inorganik Fe₃O₄ nanoparçacığı katkılıyarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe₃O₄/LiF/Al organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}), açık devre voltajını (V_{OC}), dolum faktörünü (FF) ve dolayısıyla güç dönüşüm verimi (η) gibi temel karakteristik parametrelerini değiştirmiştir. Benzer şekilde polimer mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılıandığında elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin açık devre voltajını (V_{OC}), dolum faktörünü (FF) ve dolayısıyla güç dönüşüm verimi (η) gibi temel karakteristik parametrelerinde önemli değişiklikler gözlenmiştir. P3HT:PCBM'e

katkılanan nanoparçacık ve nanokompozit malzemeleri fotoaktif tabakasının daha etkin bir soğurma gerçekleştirmesini sağlamış, elektron-hol çiftinin (eksiton) ayrışmasını ve yük iletimini arttırmış dolayısıyla güç dönüşüm verimini artırmıştır (Zhang *et al.* 2011; Barba *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016; Lim *et al.* 2016). Referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pili dikkate alındığında Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokompozit malzemeleri organik güneş pillerinin hem dolum faktörünü hem de güç dönüşüm verimini artırmıştır. Optimum şartlarda üretilen üç farklı tasarımdaki referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve %4 mpg- C_3N_4 katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J - V karakteristiği Şekil 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.53. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al aygıtlarının ışık altındaki J - V karakteristiği

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada organik fotoaktif P3HT:PCBM taban malzemesine inorganik Fe_3O_4 (Demir Oksit) nanoparçacıkları ve polimer mpg- C_3N_4 (Mezoporlu Grafitik Karbon Nitrit) nanokopozit malzemeleri katkılanarak bu malzemelerin organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. Katkılama işleminden önce ikili P3HT:PCBM taban malzemesi ile klasik organik güneş pilleri (OPV) yapılarak karışım oranı ve aygıt tasarımı ile ilgili optimum şartlar araştırıldı. Bu kapsamda farklı oranlarda P3HT ve PCBM karışımı denenerek J - V (Akım Yoğunluğu–Voltaj) ölçümleri ile yüksek güç dönüşüm verimi sağlayan ideal P3HT:PCBM belirlendi. Bununla beraber organik aktif tabaka yüzeyine termal buharlaştırma ile LiF (Lityum Florur) kaplandı ve aygıt performansı üzerindeki etkisi incelendi. Daha sonra farklı oranlarda Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti P3HT:PCBM fotoaktif tabakaya katkılındı. Katkılanan her nanoparçacık bileşiminin ve nanokopozit oranının üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 aktif tabakalı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi araştırıldı ve en yüksek güç dönüşüm verimine sahip katkı oranı tespit edildi. Yüksek güç dönüşüm verimi oranları da dikkate alınarak organik güneş pili tasarımındaki PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, ikili (binary) P3HT:PCBM, üçlü (ternary) P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzemelerinin soğurma, AFM, SEM, EDAX, XRD, Raman, XPS ölçümleri alınarak optik, morfolojik ve yapısal özellikleri analiz edildi.

P3HT:PCBM aktif tabakalı klasik organik güneş pilleri (OPV) ile ilgili deneysel çalışmalardan önce birtakım hazırlık işlemleri yapıldı. Bu kapsamda klasik organik güneş pili tasarımında elektron toplatıcı tabaka olarak çalışan ITO kaplı camlar ticari olarak satın alındı ve kimyasal temizliği yapıldı. Bununla beraber klasik organik güneş pili tasarımında hol taşıma tabakası (HTL) olarak çalışan iletken PEDOT:PSS malzemesi piyasadan satın alındı ve 0,45 μm gözenekli PVDF filitreler ile süzülerek kullanıma hazır hale getirildi. P3HT:PCBM fotoaktif tabakanın hazırlanması için farklı kaplarda P3HT ve PCBM organik malzemeleri kloroform ile çözülerek katı malzemeler çözelti haline getirildi. Her 1 mg organik malzeme için 0,1 ml kloroform çözücüsü

kullanıldı. P3HT ve PCBM çözeltileri aynı kaba aktararak P3HT:PCBM karışımı elde edildi ve bu karışım 12 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Bölüm 3.2.3'te detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi ağırlıkça 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranlarında P3HT:PCBM hazırlandı ve klasik organik güneş pilleri tasarımında aktif tabaka olarak kullanıldı. P3HT:PCBM'in hazırlanması ile ilgili tüm işlemler eldivenli kabinde gerçekleştirildi.

Kimyasal temizliği yapılmış ITO kaplı cam yüzeyine döner kaplama (spin coating) yöntemi ile 4000 rpm de ve 50 s de PEDOT:PSS kaplandı. PEDOT:PSS filmi sıcak tablada (hot plate) 160°C de 5 dakika boyunca tavlanarak kaplama işlemi tamamlandı. ITO temizleme işlemleri, PEDOT:PSS hazırlanması ve PEDOT:PSS filminin kaplaması class 100 ve class 1000 temiz oda (clean room) şartlarında gerçekleştirildi.

ITO yüzeyine PEDOT:PSS filmi kaplanmış numuneler eldivenli kabin'e (glave box) aktararak 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranlarında karıştırılmış P3HT:PCBM tabakası kaplandı. P3HT:PCBM kaplama işlemi döner kaplama yöntemi ile 800 rpm de ve 60 s de yapıldı. Numune 115°C de 5 dakika boyunca sıcak tablada tavlandı ve döner kaplama ile organik malzemelerin kaplama işlemi tamamlandı. Bu aşamadan sonra PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM filmlerinin optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı.

Son olarak PEDOT:PSS ve 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında P3HT:PCBM fotoaktif tabakası kaplanmış numuneler eldivenli kabin içerisindeki termal buharlaştırma ünitesine aktarıldı. P3HT:PCBM organik filmi yüzeyine 1×10^{-7} Torr basınç değerinde 1 Å/s oranında 100 nm Al metali kaplanarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al klasik organik güneş pili elde edilmiş oldu. Elde edilen aygıtların karanlık ve 100 mW/cm² ışık altında *J-V* (Akım Yoğunluğu-Voltaj) ölçümleri alınarak elektriksel karakterizasyonu yapıldı ve temel güneş pili parametreleri elde edildi.

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pili yapısına benzer olarak 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranlarında hazırlanmış P3HT:PCBM organik filmi yüzeyine Al metalinden önce elektronların enjeksiyon tabakası olarak 2 nm LiF (lityum florür) kaplandı.

Yapılan bu işlemde ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pili yapısında LiF tabakasının güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. Böylece yapılan altı farklı aygıt karşılaştırılarak ideal aygıt tasarımı belirlenmiş oldu.

Aygıt tasarımı ile ilgili şartlar belirlendikten sonra ikili P3HT:PCBM organik fotoaktif tabakasına inorganik Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve polimer mpg- C_3N_4 nanokopoziti hacimce farklı oranlarda katkılanarak üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 yapıları edildi. Referans ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al klasik organik güneş pilinin fabrikasyon prosedüründe olduğu gibi Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al ve mpg- C_3N_4 nanokopozit katkılı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 /LiF/Al organik güneş pilleri elde edildi. Farklı oranlarda Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılanmış aygıtların ışık altında J - V ölçümlerinden temel güneş pili parametreleri belirlendi. En yüksek güç dönüşüm verimi Fe_3O_4 'de %6 oranında mpg- C_3N_4 'de ise %4 oranında katkılama elde edildi. En yüksek güç dönüşüm veriminin elde edildiği katkılama oranına göre ve yukarıda belirtilen kaplama prosedürü ile hazırlanan P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonu yapıldı.

5.1. Optik, Morfolojik ve Yapısal Karakterizasyon Sonuçları

Cam yüzeyine kaplanmış PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM, Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 malzemelerinin laboratuvar şartlarında, 350 nm ile 800 nm dalga boyu arasında soğurma ölçümleri gerçekleştirildi. PEDOT:PSS'in soğurma grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. PEDOT:PSS'in 400 nm ile 700 nm dalga boyu aralığında hemen hemen hiç soğurma gerçekleştirmediği görülmektedir. iletken olması, şeffaf olması ve güneş ışığını soğurmaması PEDOT:PSS'in organik güneş pillerinde ITO ile aktif tabaka arasında kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Pietsch *et al.* 2013).

Aktif tabakayı oluşturan P3HT ve PCBM organik malzemelerinin ve bu malzemelerin aynı oranda karıştırılması ile elde edilmiş P3HT:PCBM taban malzemesinin dalga boyuna karşılık soğurma şiddeti grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. P3HT’nin 500 nm ile 600 nm dalga boyu aralığında maksimum soğurma gerçekleştirmiştir. Buna karşılık bu bölgede PCBM’in daha zayıf bir soğurma gerçekleştirdiği anlaşılmaktadır. P3HT ve PCBM karışımı ile elde edilen P3HT:PCBM’in 450 nm ile 650 nm içerisinde geniş bir dalga boyu aralığında soğurma gerçekleştirdiği ve 503 nm de soğurmanın maksimum olduğu görülmektedir. Bu durumda P3HT:PCBM filminin elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde etkili soğurma gerçekleştirdiği söylenebilir.

P3HT ve PCBM malzemeleri 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılarak aynı şartlarda elde edilmiş ikili P3HT:PCBM filmlerinin dalga boyuna karşılık soğurma şiddeti grafiği Şekil 4.3’de verilmiştir. P3HT:PCBM’in soğurma grafikleri incelendiğinde karışımdaki P3HT oranı arttıkça soğurma şiddetinin arttığı ve maksimum soğurma piklerinde yüksek dalga boyuna doğru kaymalar olduğu görülmektedir. Yüksek soğurma bölgesinde bu tür kaymalar konformasyonel kusurların artan yoğunluğuna ve yapıdaki konjugasyon kayıplarına atfedilmiştir (Baek *et al.* 2010).

Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokompoziti katkılanmış üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin dalga boyuna karşılık soğurma şiddeti ölçümleri sırası ile Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. P3HT:PCBM organik malzemesine Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılanarak elde edilen filmlerinin aynı bölgedeki soğurma şiddetleri referans numuneye göre artmıştır. Bu sonuç nanoparçacık ve nanokompozit malzemelerinin yük taşıma mekanizmasında etkili olduğu gibi P3HT:PCBM filminin yüzey morfolojinde sebep olduğu pürüzlülük, film yüzeyine düşen ışıkların saçılımını ve emilimini arttırmasına atfedildi (Li *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2010).

Cam yüzeyine kaplanmış PEDOT:PSS ve aygıt tasarımına göre PEDOT:PSS yüzeyine kaplanan P3HT:PCBM, P3HT:PCBM: Fe_3O_4 , P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin AFM görüntüleri alındı. Şekil 4.6’da verilmiş PEDOT:PSS filminin AFM görüntüsü PEDOT:PSS’in tipik bir faz görüntüsüne sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Yüzeydeki

parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) faz kaymalarının (pürüzlülüğün) sırasıyla PEDOT ve PSS açısından zengin tanelere karşılık geldiği sonucuna atfedildi (Kim *et al.* 2011; Yagci *et al.* 2016). 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış ikili P3HT:PCBM filmlerinin AFM görüntüleri sırası ile Şekil 4.7, 4.8, 4.9’da verilmiştir. Film yüzeylerindeki parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) fazlar dikkate alındığında 1:1 oranındaki P3HT:PCBM’in yüzey pürüzlülüğü 1:0,8 ve 1:0,6 oranına göre fazladır. Yüzeydeki bu pürüzlülük yüksek orandaki PCBM’in lokal difüzyonuna ve kristalleşmesine atfedildi (Baek *et al.* 2010). Aynı şartlarda farklı bir laboratuvarında elde edilen ve farklı bir AFM ile karakterize edilen P3HT:PCBM filmi için benzer sonuçlar elde edildi. Organik güneş pillerinde daha iyi film oluşturmak aygıt performansına olumlu katkı sunmaktadır (Yagci *et al.* 2016). Bu sebeple soğurma şiddeti 1:1 oranındaki P3HT:PCBM’e daha az olmasına rağmen hem AFM görüntüsü hem de elektriksel ölçüm sonuçları incelendiğinde P3HT:PCBM karışımı için ideal oranın 1:0,8 olduğu söylenebilir.

Fe_3O_4 nanoparçacıkları katkılı üçlü P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı üçlü P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir. P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzeye homojen kaplandığını parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) bölgeler incelendiğinde 1:0,8 oranındaki ikili P3HT:PCBM’e göre Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 filminin yüzey pürüzlülüğü daha fazladır. Film yüzeyindeki pürüzlülük P3HT:PCBM’e katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuç P3HT:PCBM: Fe_3O_4 tabanlı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimi için beklenen bir sonuçtur. Çünkü Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sebep olduğu pürüzlülük aygıt yüzeyine düşen ışıkların saçılımını ve emilimini arttırarak ışığın aktif bölgede daha fazla kalmasını sağlayabilir (Li *et al.* 2005; Bliznyuk *et al.* 2016). P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filminin AFM görüntüsü incelendiğinde parlak (pozitif) ve karanlık (negatif) fazlarının 1:0,8 oranındaki ikili P3HT:PCBM karışımının faz görüntüsüne yakın olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum mpg- C_3N_4 nanokopozitinin P3HT:PCBM’in film yapısında önemli morfolojik değişikliğe sebep olmadığı ve uyumlu bir bileşik oluşturduğu şeklinde yorumlandı (Bliznyuk *et al.* 2016).

Aygıt tasarımına göre kaplanan PEDOT:PSS, P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄, P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin yüzey ve ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıtının kesitten SEM görüntüleri alındı. PEDOT:PSS'in Şekil 4.15'de verilen SEM görüntüsünde PEDOT:PSS'in yüzeye gayet düzgün ve homojen kaplandığı ancak film yüzeyinde çatlakların olduğu gözlemlendi. Oluşan bu çatlaklar tavlama sonrasında çözücülerin yüzeyden buharlaşması sonucuna atfedildi (Demir 2011).

Şekil 4.17'de P3HT:PCBM ve Fe₃O₄ nanoparçacıkları katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ aktif tabakalarının SEM görüntüsü verilmiştir. P3HT:PCBM filminde P3HT ve PCBM organik malzemelerinin düzgün bir yapı oluşturduğu, P3HT:PCBM içerisinde katkılanan Fe₃O₄ nanoparçacıklarının gayet belirgin olduğu, homojen bir şekilde dağıldığı ve lokalize olmadığı görülmektedir (Zhang *et al.* 2011; Moore *et al.* 2013; Veerender *et al.* 2014). Film yüzeyine Au kaplanmış P3HT:PCBM ve Fe₃O₄ nanoparçacığı katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ aktif tabakalarının SEM görüntüsü Şekil 4.18'de verilmiştir. Burada yüzeye kaplanmış Au filminden dolayı Fe₃O₄ nanoparçacıkları belirgin olmamasına rağmen P3HT:PCBM'in gayet homojen dağıldığı film morfolojisinin düzgün olduğu görülmektedir. Benzer şekilde mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filminin SEM görüntüsü Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu yapıda da P3HT:PCBM filminin bozulmadığı aygıt tasarımında P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄'in PEDOT:PSS yüzeyine gayet düzgün kaplandığı sonucu elde edilmiştir. Şekil 3.7'de verilen mpg-C₃N₄'in SEM görüntüsü incelendiğinde mpg-C₃N₄ nanokompozitin tanecik boyutu belirgin değildir. Bu P3HT:PCBM filminin içerisinde mpg-C₃N₄ nanokompozitlerinin, Fe₃O₄ nanoparçacıkları gibi belirgin olmaması beklenen bir sonuçtur. Son olarak sırası ile ITO yüzeyine PEDOT:PSS, P3HT:PCBM organiklerinin ve Al metalinin kaplanması ile elde edilmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al aygıt yapısının kesitten alınmış SEM görüntüsü Şekil 4.16'da verildi. SEM görüntüsünde ITO yüzeyine organik malzemelerin homojen kaplandığı, metalin gayet belirgin ve deforme olmadan organik tabakanın yüzeyine kaplandığı sonucuna varıldı. Ayrıca SEM görüntüleri alınan PEDOT:PSS, P3HT:PCBM, P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin aynı sistem içerisinde EDAX analizi yapıldı. EDAX piklerinde O ve C'un gayet belirgin olduğu katkılanan Fe₃O₄ piklerinin literatürde belirtilen enerji değerlerinde olduğu gözlemlendi.

Klasik organik güneş pillerinin tasarımında kullanılan malzemelerin yapısal karakterizasyonu ölçümü X ışını kırınımı (XRD) ile yapılarak kristal yapısı elde edildi. Şekil 4.24’de verilen PEDOT:PSS’in XRD analizinde yaklaşık 25° de ve (0 2 0) düzleminde geniş bir kırınım piki görüldü. Bu pikin varlığı polyblend liflerindeki bileşenlerin güçlü etkileşimine atfedildi ve çıkan sonuçların literatürdeki XRD modelleri ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı (Kara and Frey 2014; Li *et al.* 2014; Singh *et al.* 2014).

1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM’in XRD ölçümü alındı ve Şekil 4.26’daki XRD modeli elde edildi. Her orandaki P3HT:PCBM karışımının XRD modeli incelendiğinde yaklaşık 2θ da $5,5^\circ$ civarında (1 0 0) düzlemine karşılık gelen keskin kırınım pikleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 1:0,8 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM’in XRD şiddedi daha fazladır. Ayrıca belirgin olmasa da (200) ve (300) düzlemine karşılık 10° ve 15° civarında da çok zayıf P3HT:PCBM pikleri görülebilir. Bu ifade ve P3HT:PCBM’in genel XRD modeli literatürdeki çalışmalar ile uyumludur (Lee *et al.* 2011; Baek *et al.* 2010; Oku *et al.* 2014; Murali *et al.* 2015; Sahare *et al.* 2015).

%6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve %4 oranında mpg- C_3N_4 nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin alınan XRD ölçümleri Şekil 4.27 ve 4.28’de verilmiştir. Nanoparçacık ve nanokopozit katkılı P3HT:PCBM organik malzemesinin 2θ da $5,5^\circ$ civarında (1 0 0) düzleminde görülen belirgin XRD pikleri referans P3HT:PCBM’in XRD modeli ile uyumlu olduğu sonucu elde edilmiştir. XRD modelinde Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 malzemelerine ait piklerin görülmemesi P3HT:PCBM’e katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokopozitinin miktarının az olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı. Ayrıca XRD ölçümlerinden karışımda P3HT ile amorf PCBM ile birbirine bağlanarak güçlü bir kristal yapısı oluşturduğu, Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 malzemelerinin P3HT:PCBM’in kristal yapısını bozmadığı, elektriksel ölçümler de dikkate alınarak Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 ’nin varlığı yük taşıyıcılarının molekül içi transferini kolaylaştırarak moleküller arası yük taşıyıcının daha fazla aktarımına neden olduğu sonucu elde edilmiştir (Sahare *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016).

Moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinmek için Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi yapıldı. PEDOT:PSS, P3HT, PCBM, 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM, Fe₃O₄ nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ malzemesinin Raman ölçümleri alındı. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülerek Raman kaymasına göre Raman şiddeti grafiği elde edildi. PEDOT'un 1438 cm⁻¹ şiddetli bir pikinin görüldüğü Raman spektrumu Şekil 4.30'da verilmiştir. Benzer şekilde 1256 cm⁻¹, 1336 cm⁻¹ ve 1505 cm⁻¹ bandlarında da PEDOT'a ait saçılmalar ve 992 cm⁻¹, 1152 cm⁻¹ de PSS'nin pikleri elde edilmiştir. PEDOT'un şiddetli saçılma modları C-C halkalarının güçlü gerilme titreşimlerine ve PSS pikleri ise oksietilen halkanın deformasyonlarına karşılık gelen bandların varlığına atfedildi (Park *et al.* 2014; Ji *et al.* 2015; Pathak *et al.* 2015).

P3HT, PCBM ve P3HT:PCBM karışımının Şekil 4.31'de Raman spektrumu verilmiştir. P3HT:PCBM karışımının Raman spektrumunda P3HT varlığının etkili olduğu ve 1448 cm⁻¹ de C=C simetrik gerilme modundaki en şiddetli P3HT saçılma spektrumu tespit edildi. Bunun dışında P3HT filminin C-C, C-S-C ve C-H gibi çeşitli modlarda spektrumu gözlemlendi. Bu sonuçlar P3HT ve P3HT:PCBM filmlerinin Raman spektrumlarında hem rezonans hem de rezonans olmayan uyarılmaların meydana gelmesine atfedildi. Ayrıca 1:1, 1:0,8, 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM'in 500 cm⁻¹ ile 2500 cm⁻¹ arasında oda sıcaklığında Raman ölçümleri alındı. Farklı oranında karıştırılmış P3HT:PCBM filminin aynı modlarda bir biri ile uyumlu Raman spektrumu verdiği gözlemlendi (Falke *et al.* 2011; Barba *et al.* 2011; Lee *et al.* 2012; Kim and Park 2012; Veerender *et al.* 2014; Celic *et al.* 2016).

Fe₃O₄ nanoparçacık katkılı P3HT:PCBM:Fe₃O₄, mpg-C₃N₄ nanokopoziti katkılı P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ ve referans P3HT:PCBM filmlerinin Raman spektrumları Şekil 4.34'de verilmiştir. P3HT:PCBM:Fe₃O₄ ve P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filmlerinin saçılma modları referans P3HT:PCBM filminin saçılma modları ile uyumlu olduğu sonucu elde edildi. Katkılanan nanoparçacık ve nanokopozitin spektrumda bir değişikliğe sebep

olmadığı bu durum Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 malzemelerinin P3HT:PCBM karışımı içerisinde korunduğu sonucuna atfedildi (Gollu *et al.* 2016, Barba *et al.* 2011).

Organik malzemeyi oluşturan elementlerin oranını tayin etmek için Raman ölçümleri yeterli değildir (Kara and Frey 2013). Bu sebeple organik güneş pili yapısında kullanılan malzemelerin sistematik olarak elementlerin kimyasal bileşimi analiz etmek ve bu elementlerin bağlanma enerjilerini belirlemek için XPS ölçümü yapıldı (Han *et al.* 2014; Moule *et al.* 2015).

Farklı S (2p) bağlanma enerjisine sahip PEDOT:PSS'in XPS ölçümü Şekil 4.38'de verilmiştir. 163,4 eV ile 166,8 eV' da sırasıyla PEDOT ve PSS'in sülfür atomlarından kaynaklanan S (2p) piki tespit edildi (Ji *et al.* 2015; Cho *et al.* 2016). Bunun dışında PEDOT:PSS'in yapısında O (1s) ve C (1s) atomlara ait pikler O için 530 eV ve C için 282 eV'da görüldü (Wang *et al.* 2009). PEDOT:PSS'in elde edilen XPS karakteristiğinin literatürde yapılan çalışmadaki XPS karakteristiği ile uyumlu olduğu sonucu elde edildi (Kara and Frey 2013; Cho *et al.* 2016). XPS taraması ile O, C ve S ihtiva eden PEDOT:PSS'in O, C ve S oranları sırasıyla %21,057, %69,635 ve %9,308 olduğu sonucu edildi.

P3HT, PCBM ve ikisinin karışımı olan P3HT:PCBM 'in filminin 100 eV ile 600 eV bağlanma enerji aralığında yapılmış XPS ölçümü Şekil 4.40'da verilmiştir. 283,8 eV bağlanma enerjisi bölgesinde hem P3HT içeriğinde hemde PCBM içeriğinde C (1s) piki olduğu sonucu elde edildi. Bunun dışında P3HT'nin 163,2 eV'de S (2p) spektrumu ve PCBM'nin 531,3 eV'de O (1s) spektrumu görüldü. P3HT:PCBM filminin XPS ölçümünde beklenen bağlanma enerjisi değerlerinde P3HT ve PCBM'deki piklerin tamamı görüldü. Elde edilen XPS karakteristiğinde P3HT:PCBM'in O (1s) spektrumunun PCBM'den geldiği ve bağlanma enerji değerleri literatürde belirlenen bağlanma enerji değerleri ile uyumlu olduğu sonucu elde edildi (Cheng *et al.* 2013; Scudiero *et al.* 2014). XPS analizi ile P3HT:PCBM içeriğinde %3,502 oranında O, %91,414 oranında C ve %5,084 S olduğu sonucuna varıldı.

P3HT:PCBM, Fe_3O_4 katkılı P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılı P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 filmlerinin XPS ölçümleri alındı. Şekil 4.42’de açıkça görüldüğü üzere ikili P3HT:PCBM yapısında olduğu gibi 283,8 eV bağlanma enerjisi bölgesinde C (1s) piki ile beraber 163,2 eV’de S (2p) spektrumu ve 531,3 eV’de O (1s) spektrumu gözlemlendi. Referans malzeme P3HT:PCBM’e Fe_3O_4 ve mpg- C_3N_4 katkılандığında bu malzemenin XPS karakteristiğinde bir değişikliğe sebep olmadığı ancak daha şiddetli piklerin oluşmasına sebep olduğu sonucu elde edildi (Tsoi *et al.* 2011). Bu durum XPS analizinde kullanılan elektronların ortalama serbest yolunun çok kısa olması sebebiyle film derinliğine inilmediği ve bundan dolayı demirden gelen sinyalin minimal olduğu sonucuna atfedildi (Zhang *et al.* 2017). Bununla beraber aktif tabakaya katkılanan malzemeler filmde ek oksijen oluşumuna sebep olmadığı sonucu elde edilmiştir (Seidler *et al.* 2013). Sonuç olarak yapılan XPS analizinde P3HT:PCBM: Fe_3O_4 ’in %3,630 oranında O, %91,269 oranında C ve %5,368 S ihtiva ettiği, benzer şekilde P3HT:PCBM:mpg- C_3N_4 karışımında %1,776 oranında O, %91,407 oranında C ve %8,117 oranında S olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

1:0,8 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM fotoaktif tabakası ile elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altında alınmış J - V ölçümü şekil 4.43’de verilmiştir. Üretilen organik güneş pilinin temel karakteristik parametreleri J - V grafiğinden elde edildi. Kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}) $9,16 \text{ mA/cm}^2$, açık devre voltajı (V_{OC}) 0,4 V, dolun faktörü (FF) %42 olarak elde edildi. Bu parametrelere göre organik güneş pilinin güç dönüşüm verimi (η) %1,54 olarak hesaplandı. Sonuçlar incelendiğinde aygıtın ışık altında fotovoltaiik özellik gösterdiği sonucuna varıldı.

Fotovoltaiik aygıtlarda elektron ve hol enjeksiyonunun yüksek verimlilikte gerçekleşmesi aygıtın güç dönüşüm verimi yükseltir. Bu sebeple ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al organik güneş pillerinden farklı olarak Al metalinden önce P3HT:PCBM yüzeyine LiF kaplandı. Şekil 4.44’de

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin karanlık ve ışık altında alınmış J - V ölçümü verilmiştir. LiF tabakası eklenmiş organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 12,7 mA/cm², açık devre voltajı (V_{OC}) 0,54 V, dolum faktörü (FF) %40 ve güç dönüşüm verimi (η) %2.74 olarak elde edilmiştir. Şekil 4.45'deki J - V karakteristiğinden de anlaşılacağı üzere aygıt yapısında LiF'in varlığı karakteristik parametreleri olumlu değiştirmiştir ve güç dönüşüm verimi (η) %1.54 den %2.74'e yükseltmiştir. Bu sonuç aktif tabaka ile metal arasına kaplanan LiF'in Al metali ile oluşturduğu LiF/Al eklemi düşük iş fonksiyonunu oluşturduğundan, organik güneş pillerinde etkin bir elektron çekme tabakasının oluşmasını sağlaması ile açıklanabilir. Dolayısıyla bu durum aygıtın açık devre voltajını (V_{oc}) yükselterek güç dönüşüm verimini artırmıştır. Bir başka sonuç LiF katmanı organik güneş pillerinde fotoaktif tabaka ve Al katodu arasındaki enerji bariyerini etkili bir şekilde azaltarak arayüzeylerde daha az taşıyıcı birikimine neden olabilir. Bu da J_{SC} 'yi arttırarak aygıtın güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır (Liu *et al.* 2013; Kim *et al.* 2013; Um *et al.* 2016). Deneysel çalışmalarda elde ettiğimiz sonuçlar ve literatür çalışmaları da dikkate alındığında LiF (lityum florür) tabakasının varlığı klasik organik güneş pillerinin özelliğini değiştirmede etkili olduğundan bu tasarımda yaygın olarak kullanılmalıdır (Hsu *et al.* 2014; Aydoğan *et al.* 2016).

P3HT:PCBM tabanlı klasik organik güneş pili ile ilgili çalışmalarda P3HT ve PCBM organik yarıiletken malzemelerin belirli oranlarda bir araya gelmesi ile P3HT:PCBM aktif tabakası elde edildi. 1:1, 1:0,8 ve 1:0,6 oranında karıştırılmış P3HT:PCBM aktif tabakası ile elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J - V karakteristiği Şekil 4.46'da verilmiştir. P3HT ve PCBM 1:1 oranında karıştırılması ile elde edilen organik güneş pilinin güç dönüşüm verimi (η) %1,48, 1:0,8 oranında karıştırılması ile %2,74 ve 1:0,6 oranında karıştırılması ile %2,45 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre karışımdaki P3HT oranının artması organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin artmasını sağlamıştır. Güç dönüşüm verimindeki bu değişim karışımdaki P3HT oranının artmasıyla kristalleşmesinin iyileşmesine fakat yüksek oranda P3HT'nin kullanılması durumunda fibril yapısının PCBM molekülleri tarafından çökerterek kristalleşmesini bozabileceği sonucuna atfedildi. Karışımdaki

PCBM oranının gereğinden fazla azaltılması aygıtın güç dönüşüm verimini azaltabilir. Bu durum PCBM oranının düşük olması yük taşıyıcıların azalabileceği sonucuna atfedildi (Baek *et al.* 2010; Bavel *et al.* 2010; Ameri *et al.* 2012; Hussein *et al.* 2014).

P3HT ve PCBM karışım oranları organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin değişmesinde etkilidir (Baek *et al.* 2010; Hussein *et al.* 2014). Çizelge 4.2'deki veriler incelendiğinde 1:1 oranına göre 1:0,8 ve 1:0,6 oranında P3HT ve PCBM malzemelerinin karıştırılması hem ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al hem de ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al organik güneş pilinin kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}) ve güç dönüşüm veriminin (η) artmasını sağlamıştır. Ancak en yüksek güç dönüşüm verimi (%2,74) LiF tabakası eklenmiş 1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM aktif tabakası ile elde edilmiştir.

1:0,8 oranındaki P3HT:PCBM organik aktif tabakaya inorganik Fe_3O_4 (demir oksit) nanoparçacığı farklı oranlarda katkılanarak nanoparçacıkların P3HT:PCBM tabanlı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisi incelendi. P3HT:PCBM organik tabakasına %1, %3, %5, %6, %8, %10, %12 ve %15 oranında Fe_3O_4 nanoparçacığı katkılanarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki J - V karakteristiği Şekil 4.47'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi ve Çizelge 4.3'deki veriler incelendiğinde katkı oranları değiştikçe organik güneş pillerinin J - V karakteristiği de değişmiştir. P3HT:PCBM'e %1 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılандığında güneş pilinin güç dönüşüm verimi referans numuneye göre %2,74'ten %2,78'e çıkmıştır. Katkılama oranı arttırıldığında aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) değişmezken (0,56), kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) ve güç dönüşüm verimi (η) artmıştır. Aktif tabakaya %6 oranında Fe_3O_4 nanoparçacık katkılандığında kısa devre akım yoğunluğunu (J_{SC}) 14,57 (mA/cm²)'ye ve güç dönüşüm verimini (η) %4,49'a çıkarmıştır.

Fe_3O_4 nanoparçacıklarının ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM: Fe_3O_4 /LiF/Al klasik organik güneş pillerinin veriminde yaptığı bu değişim, aktif tabakaya katkılanan Fe_3O_4 nanoparçacıklarının P3HT:PCBM'in iletkenliğini arttırdığı, saçılmalardan dolayı

nanoparçacıkların bir ışık kaynağı gibi davranarak film üzerine düşen ışığı güçlendirdiği ve bu etkinin organik güneş pili verimi arttırdığı sonucuna atfedildi. Bu sonuç P3HT:PCBM:Fe₃O₄ filminin soğurma ölçümleri ile de desteklenmektedir (Sahare *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016). P3HT:PCBM'e Fe₃O₄ nanoparçacıklarının katkılanması ile elde edilen bir başka sonuç; üçlü P3HT:PCBM:Fe₃O₄ yapısında bulunan Fe₃O₄ nanoparçacıklarının P3HT:PCBM'in eksiton difüzyon uzunluğunu ve eksitonun yaşam süresini arttırdığını buna bağlı olarak fotovoltaiik aygıtın güç dönüşüm verimini arttırdığı sonucudur. Ayrıca P3HT:PCBM'e Fe₃O₄ nanoparçacığının katkılanması ile güç dönüşüm verimindeki artış Fe₃O₄ nanoparçacığının organik güneş pili yapısında zayıf bir manyetik alan kaynağı gibi davrandığı ve yapıda difüzyon işlemine katkıda bulunduğu bunun da kısa devre akım yoğunluğunu arttırdığı sonucuna atfedildi (Zhang *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015; Sahare *et al.* 2015; Gollu *et al.* 2016; Gao *et al.* 2016). Bununla beraber Fe₃O₄ nanoparçacıkları aktif tabaka ile metal elektrot arasında yük taşıma katmanı gibi davranarak verimi arttırmada etkili olmuştur (Zhang *et al.* 2017). P3HT:PCBM'e %10 oranından fazla Fe₃O₄ nanoparçacıklarının katkılanmasından sonra aygıtın güç dönüşüm verimi azalmıştır. Bu sonuç yüksek oranda Fe₃O₄ yabancı inorganik nanoparçacıklar P3HT:PCBM filminde eksiton ayrışmasını ve yük taşınmasını engellemesi ile açıklanmıştır. Eğer Fe₃O₄ nanoparçacığının katkı konsantrasyonu %10'dan fazla olursa bu etki baskın olur ve güç dönüşüm veriminin azalmasına sebep olur (Zhang *et al.* 2011).

Bu çalışmadan elde edilen bir başka sonuç, Fe₃O₄ nanoparçacıklarından farklı olarak ilk defa organik güneş pillerinde denenen mezoporlu grafitik karbon ninrit (mpg-C₃N₄) nanokompozit malzemesi P3HT:PCBM aktif tabakaya farklı oranlarda katkılanarak organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimine etkisinin incelenmesidir. P3HT:PCBM'e %1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %10 ve %12 oranlarında mpg-C₃N₄ nanokompozit katkılanarak elde edilmiş ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin ışık altındaki *J-V* karakteristiği Şekil 4.50'de verilmiştir. Aygıtların *J-V* karakteristikleri ve Çizelge 4.4'de verilen incelendiğinde katkı oranları değiştikçe mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılı klasik organik güneş pillerinin temel parametrelerinde de değişim gözlenmektedir.

P3HT:PCBM'e %1 oranında mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılındığında güneş pilinin güç dönüşüm verimini referans aygıtı göre arttırarak %2,74'ten %2,78'e çıkarmıştır. Katkılama oranı arttırıldığında aygıtın açık devre voltajı (V_{OC}) değişmezken (0,56), kısa devre akım yoğunluğunun (J_{SC}), dolum faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimi (η) artmıştır. Karışımdaki mpg-C₃N₄ nanokompoziti oranı %4'e çıkarıldığında kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) 12,70 mA/cm²'ye, dolum faktörü (FF) %52'ye ve güç dönüşüm verimi (η) %3,70'e çıkmıştır. P3HT:PCBM'e %5 ve %6 oranında mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılındığında ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al aygıtının güç dönüşüm verimi artmıştır ancak maksimum verim %4 oranındaki katkılamada elde edilmiştir.

Güç dönüşüm verimindeki bu değişim mpg-C₃N₄ nanokompozitinin P3HT:PCBM organik aktif tabakaya katkılanmasıyla soğurmayı arttırdığı, taşıyıcıların yoğunluğu, difüzyon uzunluğu ve yaşam süresinin arttığı buna bağlı olarak organik güneş pillerinin güç dönüşüm veriminin arttığı sonucuna atfedildi. Ayrıca mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimindeki artış, nanokompozitin organik P3HT:PCBM ile uyumlu bir bileşik oluşturarak aktif tabaka direncini düşürdüğü, taşıyıcı konsantrasyonunu arttırdığı ve iletkenliği arttırdığı sonucuna atfedilebilir. Elde edilen bu bulgular P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ filminin optik ve morfolojik karakterizasyon sonuçları ile de uyumludur (Li *et al.* 2011; Kymakis *et al.* 2008; Keru *et al.* 2015; Khan *et al.* 2015; Chang *et al.* 2016). Nanokompozit malzemesinin %7 ve daha büyük oranlarda P3HT:PCBM organik aktif tabakaya katkılanması aygıt parametrelerini olumsuz etkilemiş ve aygıtın güç dönüşüm verimini azalttığı sonucu elde edilmiştir. Bu durum organik aktif tabakaya yüksek oranda porlu yapıdaki mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılamasının aygıt yapısında yüksek direnç oluşmasına yol açması ile açıklanabilir (Zhang *et al.* 2011; Gonzalez *et al.* 2015). Tez çalışmaları kapsamında yüksek güç dönüşüm verimlerinin elde edildiği, farklı özelliklere sahip organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı özelliklere sahip organik güneş pillerinin ışık altındaki temel güneş pili parametreleri

Aygıt Mimarisi	Etkin Malzeme	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (Volt)	FF (%)	PCE (%)
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	-	9,16	0,40	42	1,54
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	LiF	12,70	0,54	40	2,74
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe ₃ O ₄ /LiF/Al	Fe ₃ O ₄	14,57	0,56	55	4,49
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C ₃ N ₄ /LiF/Al	mpg-C ₃ N ₄	12,70	0,56	52	3,70

Genel olarak çizelge ve grafikler incelendiğinde; P3HT:PCBM karışım oranı, elde edilen güneş pilinin güç dönüşüm verimini ve P3HT:PCBM filminin optik, morfolojik, yapısal özellikleri etkilemiştir. Bu sebeple ideal oranda P3HT:PCBM karışımı kullanarak klasik organik güneş pilleri elde etmek aygıt performansını arttırabilir. Literatürde P3HT:PCBM karışımı ile ilgili optimizasyon çalışmaları yapılmış 1:1 oranındaki P3HT:PCBM'den daha yüksek verim elde edilmiştir. Bu durum farklılık gösterebilir ve bir aygıt tasarımı denendiğinde P3HT:PCBM karışımı ile ilgili optimizasyon çalışması yapılmalıdır. LiF malzemesi klasik organik güneş pillerinin tasarımında etkili bir malzemedir ve güç dönüşüm verimini belirgin bir oranda değiştirmiştir. Dolayısıyla LiF tabakası kullanılmadan klasik organik güneş pili elde etmek ve karakterizasyonunu yapmak beklenen aygıt performansı elde edilmeyebilir.

Çözelti olarak hazırlanan fotoaktif ikili P3HT:PCBM organik taban malzemesine ayrı ayrı inorganik Fe₃O₄ nanoparçacığı ve polimer mpg-C₃N₄ nanokompoziti katkılıdır. İnorganik Fe₃O₄ ve polimer mpg-C₃N₄ malzemeleri, üçlü P3HT:PCBM:Fe₃O₄ fotoaktif tabakası ile elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:Fe₃O₄/LiF/Al ve üçlü P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄ fotoaktif tabakası kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:mpg-C₃N₄/LiF/Al organik güneş pillerinin kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}), açık devre voltajını (V_{oc}), dolum faktörünü (FF) ve dolayısıyla güç dönüşüm verimi (η) gibi temel karakteristik parametrelerini değiştirmiştir. P3HT:PCBM'e katkılanan nanoparçacık ve nanokompozit malzemeleri fotoaktif tabakasının morfolojik özelliklerinin değiştirmiş, ışığı daha fazla soğurmasında

etkili olmuş, daha fazla eletron-hol çiftinin oluşmasını sağlamış, elektron-hol çiftinin yaşam ömrü ve difüzyon uzunluğunu arttırmış, yük iletimini dolayısıyla akım yoğunluğunu arttırmıştır. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al referans organik güneş pili dikkate alındığında Fe_3O_4 nanoparçacık ve mpg- C_3N_4 nanokompozit malzemeleri organik güneş pillerinin hem dolum faktörünü hem de güç dönüşüm verimini ciddi oranda arttırmıştır. Bu değişim Çizelge 5.1’de açıkça görülmektedir. P3HT:PCBM’e nanoparçacık veya nanokompozit katkılamak klasik organik güneş pilinin verimini arttırabileceği gibi eksiton ayrışmasını ve yük taşınmasını engelleyerek aygıtta verimi azaltma gibi olumsuz bir etki de oluşturabilir. Bu sebeple P3HT:PCBM’e katkılanacak malzeme organik yapı ile uyumlu çalışmalıdır ve katkılama oranının optimize edilmesi gerekmektedir.

Sonuç olarak P3HT:PCBM fotoaktif taban malzemesi ile klasik organik güneş pili (OPV) elde edilmiş ve elektriksel karakterizasyonu ile temel güneş pili parametreleri tayin edilmiştir. Organik P3HT:PCBM fotoaktif tabakaya inorganik Fe_3O_4 nanoparçacık ve polimer mpg- C_3N_4 nanokompozit malzemeleri katkılanarak uyumlu bir yapı elde edilmiş ve klasik organik güneş pillerinin sınırlı olan güç dönüşüm verimini artırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen bulgular göstermiştir ki P3HT:PCBM tabanlı klasik organik güneş pillerinin yük taşıma (charge-transport) mekanizmaları, aktif tabakaya nanoparçacık veya nanokompozit malzemeleri katkılanarak iyileştirilebilir ve güç dönüşüm verimlerinin artırılması sağlanabilir. Bu sebeple Fe_3O_4 nanoparçacığı ve mpg- C_3N_4 nanokompozitinin yanısıra Au, Ag, Pd, Zn, Ni, Au-Ag ve GO- Fe_3O_4 gibi nanoparçacıklar organik güneş pili yapısında farklı varyasyonlarda denenerek yüksek güç dönüşüm verimlerine ulaşılabilir. Böylece üretim esnasında çevreye atık bırakmayan ve enerji üretiminde çevre dostu yeni nesil organik güneş pilleri endüstriye kazandırılarak ülkemizin enerji ihtiyacının karşılanmasında yerli ve milli katkı sunulabilir.

KAYNAKLAR

- Aba, L., Yusuf, Y., Mitrayana, M., Triyana, K., 2012. Selectivity Improvement of Gas Sensor Based on Poly(3,4 ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Thin Film by Using Imprinting Method. *Journal of Modern Physics*, Vol.3 No.7(2012).
- Ameri, T., Dennler, G., Lungenschmied, C., and Brabec, C.J., 2009. Organic tandem solar cells: A review. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2, 347–363 347.
- Aydoğan, Ş., 2015. Katıhal Elektronığı. Nobel Yayınları, 978-605-320-345-2.
- Aydoğan, S., Yilmaz, M., Caldiran, Z., 2016. Department Improving the rectifying properties of metal/semiconductor junction using novel material: Zam-zam Sensors and Actuators A, 248 (2016) 22–28.
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayınları, 978-605-395-431-6.
- Barba, M. S., Salvador, M., Kulkarni, A., Ginger, D.S., and Kelley, A. M., 2011. Plasmonic Enhancement of Raman Scattering from the Organic Solar Cell Material P3HT/PCBM by Triangular Silver Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 20788–20794.
- Bavel, S. S. van., Barenklau, M., With, G., Hoppe, H., and Loos, J., 2010. P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance. *Advanced Materials Views*, 2010, 20, 1458–1463.
- Beak, W.H., Yoon, T.S., Lee, H.H., Kim, Y.S., 2010. Composition-dependent phase separation of P3HT:PCBM composites for high performance organic solar cells. *Organic Electronics*, 11 (2010) 933–937.
- Becquerel, A.E., 1839. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences*, 1839;9:145-149.
- Bliznyuk, V. N., Gasiorowski, J., Ishchenko, A.A., Bulavko, G.V., Rahaman, M., Hingerl, K., Zahn, D.R.T., Sariciftci, N. S., 2016. Photovoltaic cells based on ternary P3HT:PCBM:polymethine dye active layer transparent in the visible range of light. *Applied Surface Science* 389 (2016) 419–427.
- Boisblanc, J., 2010. Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells. Senior Thesis.
- Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. and Hummelen, J. C., 2001. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, 11, No. 1, February.
- Brabec, C.J., 2004. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83 (2004) 273–292.
- Cai, Y. Y., Li, X. H.; Zhang, Y.-N., Wei, X., Wang, K. X., Chen, J. S., 2013. Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium-nanoparticle-based Mott–Schottky photocatalyst. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52, 11822–11825.
- Celic, N., Pavlica, E., Borovsak, M., Strlea, J., Buh, J., Zavasnik, J., Bratina, G., Denk, P., Scharber, M., Sariciftci, N. S., Mihailovic, D., 2016. Factors determining large observed increases in power conversion efficiency of P3HT:PCBM solar cells embedded with MoS₂-xI_x nanowires. *Synthetic Metals*, 212 (2016) 105-112.

- Chang, S.C., Hsiao, Y.J., Lin, T.C., Li, T.S., Zeng, S.A., Yu, C.E., 2016. Improving Power Conversion Efficiency of P3HT/PCBM based Organic Solar Cells by Optimizing Graphene Doping Concentration and Annealing Temperature. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 5819 – 5828.
- Chapin D. M., Fuller, C. S., and Pearson, G. L., 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *American Institute of Physics* 25,(1954); doi: 10.1063/1.1721711.
- Chen, Y-J., Chang, Y-C., Lin, L-Y., Chang, W-C., Chang, S-M., 2015. Enhancing the Spectral Response of Mesoporous ZnO Films of Dye-sensitized Solar Cells by Incorporating Metal-free Organic Sensitizer and N719 dye, *Electrochimica Acta* 178 (2015) 414–419.
- Cheng, P., Li, Y. and Zhan, X., 2013. A DMF-assisted solution process boosts the efficiency in P3HT:PCBM solar cells up to 5.31 %. *Nanotechnology*, 24 (2013) 484008.
- Cho, W., Hong, J. K., Lee, J. J., Kim, S., Kim, S., Im S., Yoo, D. and Kim, J.H., 2016. Synthesis of conductive and transparent PEDOT:P(SS-co-PEGMA) with excellent water-, weather-, and chemical-stabilities for organic solar cells, *Cite this: RSC Adv.*, 2016, 6, 63296.
- Chowdhury, S., 2014. Solar Power Potentiality Analysis in Some Regions of Bangladesh in the Case of Solar Irradiance. *Journal of Optoelectronics Engineering*, 2014, Vol. 2, No. 2, 46-49.
- Coşkun, F.M., 2016. Katkılı Perovskit Güneş Pillerinin Üretimi ve Fotovoltaik Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum (yayınlanmamış).
- Çaldıran, Z., 2013. Au/Antrakinin/p-Si/Al Schottky Diyodun Temel Karakteristik Parametrelerinin Sıcaklığa Bağlı I-V (Akım-Voltaj) ve C-V (Kapasite-Voltaj) Ölçümlerinden Tayin Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çaldıran, Z., Deniz, A.R., Şahin, Y., Metin, Ö., Meral, K., Aydoğan, Ş., 2013. The electrical characteristic of the Fe₃O₄/Si junctions. *Journal of Alloys and Compounds*, 552, 437-442.
- Demir, O. 2011. Çok Cıdarlı Karbon Nanotüp ve TiO₂ Tabaka ilavesinin P3HT:PCBM Organik Güneş Pillerinin Performansına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deniz, A.R., 2015. Au/Fe₃O₄/p-Si/Al ve Au/Fe₃O₄/n-Si/Al Heteroyapıların Elektriksel Özelliklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Duran, J.D.G., Arias, J.L., Gallardo, V., Delgado, A.V., 2008. Magnetic colloids as drug vehicles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 2948-2983.
- El-Ghandoor, H., Zidan, H.M., Khalil, M.M.H., Ismail, M.I.M., 2012. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5734-5745.
- ETKB Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Bilgi Merkezi, Güneş Enerjisi, internet sayfası (<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes>).
- Erdogan, D.E., Sevim, M., Kısa, E., Emiroglu, D.B., Karatok, M., Vovk, E. I., Mo Bjerring, M., Akbey, U., Metin, O., Ozensoy, E., 2016. Photocatalytic Activity of Mesoporous Graphitic Carbon Nitride (mpg-C₃N₄) Towards Organic

- Chromophores Under UV and VIS Light Illumination. *Topics in Catalysis*, 59 (15-16), pp. 1305-1318.
- Falke, S., Eravuchira, P., Materny, A., and Lienau, C., 2011. Raman spectroscopic identification of fullerene inclusions in polymer/fullerene blends. *J. Raman Spectrosc.*, 2011, 42, 1897–1900.
- Fan, Y., Li, X., He, X., Zeng, C., Fan, G., Liu, Q., Tang, D., 2014. Effective hydrolysis of ammoniaborane catalyzed by ruthenium nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014, 39, 19982–19989.
- Gao, Y., Jin, F., Su, Z., Zhao, H., Luo, Y., Chu, B., Li, W., 2016. All thermal-evaporated surface plasmon enhanced organic solar cells by Au nanoparticles. *Organic Electronics*, 39 (2016) 71-76.
- Girtan, M., Mallet, R., Caillou, D., Rusu, G.G. and Rusu, M., 2009. Thermal stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid films electrical properties, Superlattices and Microstructures, 46, 44-51.
- Gollu, S. R., Sharma, R., Srinivas, G., Kundu, S., Gupta, D., 2016. Incorporation of silver and gold nanostructures for performance improvement in P3HT:PCBM inverted solar cell with rGO/ZnO nanocomposite as an electron transport layer. *Organic Electronics* 29 (2016) 79-87.
- Gong, X., Tong, M., Xia, Y., Cai, W., Moon, J. S., Cao, Y., Yu, G., Shieh, C., Nilsson, B., Heeger, A. J., 2009. High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm. *Science*, vol 325, no. 5948, pp. 1665-1666, Sep. 2009.
- Gonzalez, D. M., Körstgens, V., Yao, Y., Song, L., Santoro, G., Roth, S. V., and Müller-Buschbaum, P., 2015. Improved Power Conversion Efficiency of P3HT:PCBM Organic Solar Cells by Strong Spin–Orbit Coupling-Induced Delayed Fluorescence. *Advanced Energy Materials*. *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401770.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, D.E., 2015. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress In Photovoltaics: Research And Applications* 2015; 23:1–9.
- Green, M.A., 1990. Photovoltaics: Coming of age. 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. and Dunlop, E. D., 2016. Solar cell efficiency tables (version 48). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2016; 24:905–913.
- Green, M. A., Emery, K., King, D. L., Igari, S., Warta, W., 2003. Program of Photovoltaics, *Res, Appl.* 11-347.
- Günes, S., 2006. Nanostructured Electrodes From Inorganic Materials for Hybrid Solar Cells, *Doktora Tezi*, Linz Institute for Solar Cells (LIOS), Linz, 41-42.
- Gür, E., 2007. Çinko Oksit Yarıiletkeninin Yapısal, Optik ve Elektriksel Karakterizasyon Teknikleriyle İncelenmesi, *Fen bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Erzurum.
- Halme, J., 2002. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, *Yüksek Lisans Tezi*, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics, Espoo, 29-30.
- Han, B., Gopalan, S.-A., Lee, K.-D., Kang, B.-H. and et al., 2014. Preheated solvent exposure on P3HT:PCBM thin film: A facile strategy to enhance performance in bulk heterojunction photovoltaic cells. *Current Applied Physics*, 14 (2014) 1443e1450.

- Hau, S.K, Yip, H.L., Baek, N.S., Zou, J., Malley, K.O., Jen, A.K.Y., 2008. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Appl. Phys. Lett.* 92(2008)253301–253303.
- Hauch, J. A., Schilinsky, P., Choulis, S.A, Childersb, R., Biele, M., Brabec, C. J., 2008. Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 727–731.
- Holger, S. and Frederik C. K., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83 (2004) 125-146.
- Hoppe, H., Sarıçiftçi, N.S., (2004), “Organic Solar Cells”, *J. Mater. Res.*, 19:1924–1945.
- Hsu, F.H., Wang, N.F., Tsai, Y.Z., Wu, C.Y., Cheng, Y.S., Chien, M.H., Hwang, M.P., 2014. Enhanced carrier collection in p-Ni_{1-x}O:Li/n-Si heterojunction solar cells using LiF/Al electrodes. *Thin Solid Films* 573 (2014) 159–163.
- Hussein, A.A., Hussain, W.A., and Al-luaiby, H. F., 2014. Performance enhancement of P3HT:Fullerene solar cells by varying weight ratios. *International Journal of Chemical Studies* 2014; 2(5): 39-45.
- ISO 14644, Uluslararası Sitandartlık Örgütünün Temiz Oda Validasyonu
- Jankovic, V., Yang, Y., You, J., Dou, L., Liu, Y., Cheung, P., Chang, J. P. and Yang, Y., 2013. Active layer-incorporated, spectrally tuned Au/SiO₂ core/shell nanorod-based light trapping for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 7 (2013) 3815-3822.
- Ji, T., Tan, L., Hu, X., Dai, Y., and Chen, Y., 2015. A comprehensive study of sulfonated carbon materials as conductive composites for polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 4137.
- Kara Pehlivaner, M.O., Frey, M. W., 2014. Effects of Solvents on the Morphology and Conductivity of Poly (3,4 ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science.*, DOI: 10.1002/APP.40305.
- Keru, G., Ndungu, P. G., Mola, G. T., and Nyamori, V.O., 2015. Bulk Heterojunction Solar Cell with Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in the Active Layer: Effect of Nanocomposite Synthesis Technique on Photovoltaic Properties. *Materials* 2015, 8, 2415-2432.
- Khan, N., Kausar, A., and Rahman, A. U., 2015. Modern Drifts in Conjugated Polymers and Nanocomposites for Organic Solar Cells: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54: 140–154, 2015.
- Kim, D.H., and Park, J.G., 2012. Polymer photovoltaic cell embedded with p-type single walled carbon nanotubes fabricated by spray process. *Nanotechnology*, 23 (2012) 325401 (7pp).
- Kim, T., Gao, Y., Ning, Z., Jagadamma, L.K., Zhao, K., Kirmani, A.R., Eid, J., Adachi, M.M., Sargent, E.H., Beaujuge, P.M., 2015. Hybrid tandem solar cells with depleted-heterojunction quantum dot and polymer bulk heterojunction subcells, *NanoEnergy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.010>.
- Kim, Y. H., Sachse, C., Machala, M. L., May, C., Müller-Meskamp, L., Leo, L., 2011. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21, 1076–1081.

- Kim, J., Duraisamy, N., Lee, T.M., Kim, I., Choi, K.H., 2014. Hybrid electrohydrodynamic atomization of nanostructured silver top contact for inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials&SolarCells*, 130(2014)156-162.
- Kim, S., Lee, J., Dao, V. A., Lee, S., Balaji, N., Ahn, S., Hussain, S. Q., Han, S., Jung, J., Jang, J., Lee, Y., Yi, J., 2013. Effects of LiF/Al back electrode on the amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Materials Science and Engineering B*, 178 (2013) 660–664.
- Kumar, D. C., Khaliluzzaman, Md. And Islam, M., 2015. Comparative Experimental Analysis with and without Proposed Algorithm for MPPT using a DC-DC Converter for PV Array. *Asian Journal of Engineering and Technology* (ISSN: 2321 – 2462) Volume 03 – Issue 02, April 2015.
- Kymakis, E., Kornilios, K., and Koudoumas, E., 2008. Carbon nanotube doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 165110 (5pp).
- Kymakis, E., Spiropoulos, G.D., Fernandes, R., Kakavelakis, G., Kanaras, A.G. and Stratakis, E., 2015. Plasmonic bulk heterojunction solar cells: the role of nanoparticle ligand coating. *ACS Photonics* 2 (2015) 714-723.
- Le, S., Jiang, T., Zhao, Q., Liu, X., Li, Y., Fang, B. and Gong, M., 2016. Cu-doped mesoporous graphitic carbon nitride for enhanced visible-light driven photocatalysis. Cite this: *RSC Adv.*, 2016, 6, 38811.
- Lee, J. U., Kim, Y. D., Jo, J. W., Kim, J. P., and Jo, W.H., 2011. Efficiency enhancement of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells by attaching zinc phthalocyanine to the chain-end of P3HT. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21, 17209.
- Lee, S. J., Kim, H. P., Yusoff, A. R. bin. M., Jang, J., 2015. Understanding the role of organic polar solvent induced nanoscale morphology and electrical evolutions of P3HT:PCBM composite film. *Organic Electronics* 25 (2015) 50–56.
- Lee, Y. B., Lee, S. H., Kim, K., Lee, J. W., Han, K.Y., Kim, J., and Joo, J., 2012. Single nanoparticle of organic p-type and n-type hybrid materials: nanoscale phase separation and photovoltaic effect *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 2485-2490.
- Li, J., Juncheng, L., Gao, C., and Chen, G., 2011. Nanocomposite Hole-Extraction Layers for Organic Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* Volume 2011, Article ID 392832, 5 pages.
- Li, Gang., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., and Yang, Y., 2005. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature materials*, Vol. 4 November 2005.
- Li, Han., Sun, M., Zhang, T., Fang, Y., and Wang, G., 2014. Improving the performance of PEDOT-PSS coated sulfur@activated porous graphene composite cathodes for lithium–sulfur batteries. Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 18345.
- Li, X. H., Wang, X., Antonietti, M., 2012. Mesoporous g-C₃N₄ nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: Hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step. *Chem. Sci.*, 2012, 3, 2170–2174.
- Li, X., Choy, W.C.H., Lu, H., Sha, W.E.I., Ho, A.H.P., 2013. Efficiency enhancement of organic solar cells by using shape-dependent broadband plasmonic absorption in metallic nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 2728-2735.

- Lim, B., Jo, J., Na, S.I., Kim, J., Kim, S.S., and Kim, D.Y., 2010. A morphology controller for high-efficiency bulk-heterojunction polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 10919–10923 | 10919.
- Lim, E. L., Yap, C. C., Teridi, M. A. M., Teh, C. H., Yusoff, A. R. bin M., Jumali, M. H. H., 2016. A review of recent plasmonic nanoparticles incorporated P3HT:PCBM organic thin film solar cells. *Organic Electronics*, 36 (2016) 12-28.
- Liu, X., Lee, J.Y., Guo, L. J., 2013. Efficiency and stability enhancement of polymer solar cells using multi-stacks of C60/LiF as cathode buffer layer. *Organic Electronics* 14 (2013) 469–474.
- Manikandan, A., Durka, M., Antony, S.A., 2014. A novel synthesis, structural, morphological, and opto-magnetic characterizations of magnetically separable spinel $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nano-catalysts. *J. Supercond Nov. Magn.*, 27, 2841-2857.
- Messenger, R.A. and Ventre, J. (Ed.), 2004. *Photovoltaic Systems Engineering*. Florida: Taylor & Francis.
- Moore, J. A., Ali, S., C. Berry, B., 2013. Stabilization of PCBM domains in bulk heterojunctions using polystyrene-tethered fullerene. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 118 (2013) 96–101.
- Moule, A. J., Jung, M.-C., Rochester, C. W., Tress, W. and et al., 2015. Mixed interlayers at the interface between PEDOT:PSS and conjugated polymers provide charge transport control. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 2664–2676.
- Murali, M. G., Rao, A. D., Yadav, S. and Ramamurthy, P.C., 2015. Narrow band gap conjugated polymer for improving the photovoltaic performance of P3HT:PCBM ternary blend bulk heterojunction solar cells. *Polymer Chemistry*, 2015, 6, 962.
- Nardes A.M., Kemerink, M., Kok, M.M. de, Vinken, E., Maturova, K., Janssen, R.A.J., 2008. Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol. *Organic Electronics*, 9 (2008) 727-734.
- Nasr-Esfahani, Masoud., Rafiee, Z., Montazeri, M., and Kashi, H., 2016. A highly efficient magnetic solid acid nanocatalyst for the synthesis of new bulky heterocyclic compounds, *Cite this: RSC Adv.*, 2016, 6, 47298.
- Nelson, J., 2003. *The Physics of solar cells*. Imperial College Press.
- Nelson, J., 2002. Organic photovoltaic films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 87–95.
- Nelson, J., 2011. Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, October 2011 | Volume 14 | Number 10
- Noh, J.S., 2014. Highly conductive and stretchable poly (dimethylsiloxane):poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrene sulfonic acid) blends for organic interconnects, *Cite this: RSC Adv.*, 2014, 4, 1857.
- NREL, Amerika Birleşik Devletleri ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı internet sayfası (<http://www.nrel.gov>).
- Oku, T., Hori, S., Suzuki, A., Akiyama, T., and Yamasaki, Y., 2014. Fabrication and characterization of PCBM:P3HT:silicon phthalocyanine bulk heterojunction solar cells with inverted structures. *Journal of Applied Physics* 115, 05FJ08

- Paci, B., Generosi, A., Albertini, V.R., Spyropoulos, G.D., Stratakis, E., Kymakis, E., 2012. Enhancement of photo/thermal stability of organic bulk heterojunction photovoltaic devices via gold nanoparticles doping of the active layer. *Nanoscale*, (2012) 4, 7452-7459.
- Paci, B., Spyropoulos, G.D., Generosi, A., Bailo, D., Albertini, V.R., Stratakis, E., Kymakis, E., 2011. Enhanced structural stability and performance durability of bulk heterojunction photovoltaic devices incorporating metallic nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 3573–3582.
- Padinger, F., Rittberger, R.S., and Sariciftci, N.S., 2003. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13, No. 1, January.
- Park, H., Lee, S.H., Kim, F. S., Choi, H. H., Cheong, I. W., and Kim, J. H., 2014. Enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS nanofilms by a chemical dedoping process. *Journal of Material Chemistry. A*, 2014, 2, 6532.
- Pathak, C.S., Singh, J.P., Singh, R., 2015. Effect of dimethyl sulfoxide on the electrical properties of PEDOT:PSS/n-Si heterojunction diodes. *Current Applied Physics* 15 (2015) 528-534.
- Perlin, J., 2004. National Renewable Energy Laboratory produced this brochure as NREL. Report No. BR-520-33947, August 2004.
- Pietsch, M., Y. Bashouti, Y. M., and Christiansen, S., 2013. The Role of Hole Transport in Hybrid Inorganic/Organic Silicon/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Heterojunction Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry, C* 2013, 117, 9049–9055.
- Prall, H. J., 2005. Tandem Solar Cells, Yüksek Lisans Tezi, Linz Institute for Solar Cells (LIOS), Linz, 26-27.
- REN21 21. Yüzyıl yenilenebilir enerji politikası ağı, 2016 yılı küresel durum raporu.
- Reese, M. O., Morfa, A.J., White, M.S., Kopidakis, N., Shaheen, S.E., Rumbles, G., Ginley, D.S., 2008. Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 746-752.
- Reese, M. O., Nardes, A.M., Rupert, B.L., Larsen, R.E., Olson, D.C., Lloyd, M.T., Shaheen, S. E., Ginley, D.S., Rumbles, G. and Kopidakis, N., 2010. Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory, *Advanced Functional Materials*, 20, 3476-3483.
- Rhoderick, E. H., Williams, R. H. 1988. *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford), 1-225.
- Rostalski, J., Meissner, D., 2000. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61 (2000) 87-95.
- Sağlam M. and Ateş A., 2012. *Yarıiletken Fiziği*. Aktif Yayınları.
- Sahare, S., Veldurthi, N., Datar, S., and Bhawe, T., 2015. Photon assisted conducting atomic force microscopy study of nanostructured additives in P3HT:PCBM. *RSC Advances*, 2015, 5, 102795.
- Schilinsky, P., Waldauf, C., and Brabec, C.J., 2002. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 20, 11 November 2002.
- Scudiero, L., Shen, Y., Gupta M. C., 2014. Effect of light illumination and temperature on P3HT films, n-type Si and ITO. *Applied Surface Science*, 292 (2014) 100- 106.

- Seidler, N., Lazzerini G. M., Destri, G. L, Marletta, G. and Cacialli,, F., 2013. Enhanced crystallinity and film retention of P3HT thin films for efficient organic solar cells by use of preformed nanofibers in solutio. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1, 7748–7757.
- Serway, R. A. And Beichner, R. J.,2011. *Fen ve Mühendislik için Fizik*. Çeviri editörü: Kemal Çolakoğlu. Palme Yayıncılık. 1106-1211.
- Shaheen , S. E., Brabec, C.J., and Sariciftci, N.S., Padinger, F., and Fromherz, T., Hummelen, J.C., 2001. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 6, 5 February 2001.
- Shen, W., Tang, J., Yan, R., Cong, H., Bao, X., Wang, Y., et al., 2014. Enhanced efficiency of polymer solar cells by incorporated Ag-SiO₂ core-shell nanoparticles in the active layer. *RSC Adv.*, 4 (2014) 4379-4386.
- Shive , J.N., 1959. *Semiconductor Devices*. Van Nostrand.
- Silva, W. J., Schneider, F. K., Abd. Rashid bin Mohd Yusoff and Jang, J., 2015. High performance polymer tandem solar cell. *Scientific Reports*, 5:18090, DOI: 10.1038/srep18090.
- Singh ,V., Arora, S., Arora, M., Sharma, V., and Tandon, R. P., 2014. Characterization of doped PEDOT: PSS and its influence on the performance and degradation of organic solar cells.*Semiconductor Science and Technology*, 29 (2014) 045020 (8pp).
- Singh, G., Rani, S., Arora , A., Aulakh, D., and Wriedt, M., 2016. Thioester-appended organosilatrane:synthetic investigations and application in the modification of magnetic silica surfaces, *New J. Chem.*, 2016, 40, 6200-6213.
- Smith, W.F., 2001. *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, 975-8431-61-7, Saadet Özkal /Nihat G. Kınıkoğlu, Literatür Yayınları, İstanbul, 121-123.
- Spanggaard, H., And Krebs, F. C., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83 (2004) 125–146.
- Spyropoulos, G.D., Stylianakis, M.M., Stratakis, E., Kymakis, E., 2012. Organic bulk heterojunction photovoltaic devices with surfactant-free Au nanoparticles embedded in the active layer. *Applied Physics Letters*, 100, 213904 (2012).
- Tang, M., Sun, B., Zhou, D., Gu, Z., Chen, K., Guo, J., Feng, L., Zhou, Y., 2016. Broad-band plasmonic Cu-Au bimetallic nanoparticles for organic bulk heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 38 (2016) 213-22.
- Teja, A.S. and Koh, P., 2008. Synthesis, properties and application iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*, 1-24.
- Teng, Y., Zhang, Y., Heng,L., Meng, X., Yang, Q., and Jiang, L., 2015. Conductive Polymer Porous Film with Tunable Wettability and Adhesion. *Materials* 2015, 8(4), 1817-1830; doi:10.3390/ma8041817.
- Tsoi, W. C., Spencer, S. J., Yang L., Ballantyne, A. M., Nicholson, P. G., Turnbull A., 2011. Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends. *ACS-Macromolecules*, 2011, 44, 2944-2952.
- Tzounis, L., Gravalidis, C., Papamichail, A., Logothetidis, S., 2016. Enhancement of P3HT:PCBM photovoltaic shells efficiency incorporating core-shell Au@Ag plasmonic nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 3 (2016) 832 – 839.

- Um, H.D., Kim, N., Lee, K., H, I., Seo, J.H., and Seo , K., 2016. Dopant-Free All-Back-Contact Si Nanohole Solar Cells Using MoOx and LiF Films. *Nano Letters* 2016, 16, 981–987.
- Veerender, P., Saxena, V., Chauhan, A.K., Koiry, S.P., Jha, P., Gusain, A., Choudhury, S., Aswal, D.K., Gupta, S.K., 2014. Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120 (2014) 526–535.
- Wang, D.H., Kim, D.Y., Choi, K.W., Seo, J.H., Im, S.H., Park, J.H., Park, O.O. and Hegeer, A.J., 2011. Enhancement of donor e acceptor polymer bulk heterojunction solar cell power conversion efficiencies by addition of Au nanoparticles. *Angew. Angew. Chem.*, 2011 , 123, 5633 –5637.
- Wang, G.-F., Tao X.-M., Xin J.H., Fei, B., 2009. Modification of Conductive Polymer for Polymeric Anodes of Flexible Organic Light-Emitting Diode. *Nanoscale Res Lett.*, (2009) 4:613–617
- Weickert, J., Sun, H., Palumbiny, C., Hesse,H.C., Schmidt-Mende,L., 2010. Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94(2010)2371–2374.
- Wittmann, R., 1966. Miniaturization Problems in CMOS Technology: Investigation of Doping Profiles and Reliability. *Matr. Nr.* 8525019.
- Woehrle, D. and Meissner, D., (1991), “Organic solar cells”, *Adv.Mat.*, 3: 129-138.
- Wolf, M., 1972. Historical development of solar cells. 25th Power Sources Symposium.
- Woo, Y.J., Park, K.H., Park, O.O., Wang, D.H., 2015. Dispersion control of Ag nanoparticles in bulk-heterojunction for efficient organic photovoltaic devices. *Organic Electronics* 16 (2015) 118–125.
- Xia, X., Bian, Z., Huang, C., 2015. Overcoming the Thickness Paradox: Systematical Optimization of Inverted Polymer Solar Cells, *Current Applied Physics*, 10.1016/j.cap.2015.07.027.
- Xu, X., Kyaw, A.K.K., Peng, B., Zhao, D., Wong, T.K.S., Xiong, Q., Sun, X.W. and Heeger, A.J., 2013. A plasmonically enhanced polymer solar cell with gold-silica core-shell nanorods. *Organic Electronics* 14 (2013) 2360–2368.
- Xue, M., Li, L., Villers, B.J. T., Shen, H., Zhu, J., Yu, Z., et al., 2011. Chargecarrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 98, 253302 (2011).
- Yagci, Ö., Yesilkaya, S. S., Yüksel, S. A., Ongül, F., Varal, N. M., Kus, M., Günes, S., İcelli , Orhan , 2016. Effect of boric acid doped PEDOT:PSS layer on the performance of P3HT:PCBM based organic solar cells. *Synthetic Metals*, 212 (2016) 12–18.
- Yan, H., Zhang P., Li, J., Zhao, X-L., Ke Zhang and Zhang, B., 2015. PEDOT/PSS-Halloysite Nanotubes (HNTs) Hybrid Films: Insulating HNTs Enhance Conductivity of the PEDOT/PSS Films. *Scientific Reports*, 5:18641,DOI: 10.1038/srep18641.
- Yanagidate, T., Fujii, S., Ohzeki, M., Yanagi, Y., Arai, Y., Okukawa, T., Yoshida, A., Kataura, H., and Nishioka, Y., 2014. Flexible PTB7:PC71BM bulk heterojunction solar cells with a LiF buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics* 53, 02BE05 (2014).

- Yu, G., J. Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., Heeger, A. J., 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, Vol. 270, Issue 5243, pp. 1789-1791.
- Yue, G., Wu, J., Xiao, Y., Lin, J., Huang, M., 2011. Flexible solar cells based on PCBM/P3HT heterojunction, *Chinese Science Bulletin*, January 2011, Volume 56, Issue 3, 325-330.
- Zhang, W., Nguyen, N. A., Murray, R., Mackay, M. E., 2017. Device performance enhancement of polymer solar cells by nanoparticle self-assembly. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 160 (2017) 126–133.
- Zhang, W., Xu, Y., Wang, H., Xu, C., Yang, S., 2011. Fe₃O₄ nanoparticles induced magnetic field effect on efficiency enhancement of P3HT:PCBM bulk heterojunction polymer solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(2011)2880–2885.
- Zhu, H., Zhu, E., Ou, G., Gao, L., and Chen, J., 2010. Fe₃O₄-Au and Fe₂O₃-Au Hybrid Nanorods: Layer-by-Layer Assembly Synthesis and Their Magnetic and Optical Properties. *Nanoscale Research Letters*, 2010 5:1755.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum'un Horasan ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Horasan, ortaöğrenimini Erzurum merkezde tamamladı. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına yerleşti. Yabancı Dil Hazırlık sınıfından sonra yarıiletken fiziği, radyasyon fiziği, yarıiletken aygıt uygulamaları ve ince film konularında araştırma çalışmaları yaptı. "Au/Antrakininon/p-Si/Al Schottky Diyodun Temel Karakteristik Parametrelerinin Sıcaklığa Bağlı I - V (Akım-Voltaj) ve C - V (Kapasite-Voltaj) Ölçümlerinden Tayin Edilmesi" konulu çalışması ile Yüksek Lisansını tamamladı. 2014 yılında aynı Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı ve araştırma çalışmaları devam etmektedir.

Proje:

Yüksek Verimli Organik Güneş Pillerinin Elde Edilebilmesi İçin Yapısal Araştırmalar: P3HT:PCBM/Pentacene:PTCDI Aktif Tabakalı Tandem Yapılar, TÜBİTAK Projesi, 2014-2016, Bursiyer (Proje No: 212T012).

Metal/Organik/Yarıiletken Yapıların Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniv. BAP, 2011-2013, Araştırmacı (Proje No: 2011/99).

Termo Luminesans Dozimetri ile Hedef Dışı Kritik Organların Radyolojik ve Radyoterapi Dozlarının Tespit Edilmesi ve Optimum Doz Ayarının Sağlanması, Atatürk Üniv. BAP, 2011-2012, Araştırmacı (Proje No: 2011/275).

GaAs, InP ve Si Gibi Yarıiletkenlerle Yapılan Kontakların Sıcaklığa Bağlı Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniv. BAP, 2012-2014, Araştırmacı (Proje No: 2012/177).

Farklı Yarıiletkenlerle Yapılan Arayüzeyli Doğrultucu Kontakların Optik ve Numune Sıcaklığına Bağlı Elektriksel Karakteristiklerinin İncelenmesi, Atatürk Üniv. BAP, 2014-2016, Araştırmacı (Proje No: 2013/312).

X-Işını Radyasyonunun ve Numune Sıcaklığının Organik Arayüzeyli Metal/Organik/Yarıiletken Doğrultucu Kontakların Elektriksel ve Optiksel Karakteristikleri Üzerine Etkisi, Atatürk Üniv. BAP, 2014-2016, Araştırmacı (Proje No: 2014/181).

Verimli Organik ve İnorganik Fotovoltaiklerin Fabrikasyonu, Karakterizasyonu ve Verimi Arttırmaya Yönelik Inverted Solar Cell Yapıların İncelenmesi, Atatürk Üniv. BAP, 2015-2017, Araştırmacı (Proje No: 2015/120, *proje devam etmektedir*).

Makale:

Çaldıran, Z., Deniz, A.R., Şahin Y., Metin, Ö., Meral, K. And Aydoğan, Ş., 2013. The electrical characteristics of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Si}$ junctions, Journal of Alloys and Compounds, 552 (2013) 437–442.

Çaldıran, Z., Deniz, A.R., Aydoğan, Ş., Yesildag, A., Ekinici, D. 2013. The Barrier height enhancement of the Au/n-Si/Al Schottky barrier diode by electrochemically formed an organic Anthracene layer on n-Si, Superlattices and Microstructures, 56 (2013) 45–54.

Ali Rıza Deniz, **Zakir Çaldıran**, Yılmaz Şahin, Mehmet Şinoforoğlu, Önder Metin, Kadem Meral, and Şakir Aydoğan, 2013. The Synthesis of the Fe_3O_4 Nanoparticles and the Analysis of the Current–Voltage Measurements on Au/ Fe_3O_4 /p-Si Schottky Contacts in a Wide Temperature Range, Metallurgical and Materials Transactions A, DOI: 10.1007/s11661-013-1716-9.

Z. Çaldıran, A.R. Deniz, F. Mehmet Coşkun, Ş. Aydoğan, D. Ekinici, 2014. I-V-T (Current-Voltage-Temperature) characteristics of the Au/anthraquinone/p-Si/Al junction device, Journal of Alloys and Compounds, 584 (2014) 652–657

H. Kaçuş, A.R. Deniz, **Z. Çaldıran**, Ş. Aydoğan, A. Yesildag, and D. Ekinici, 2013. The Analysis of the Current–Voltage Characteristics of the high barrier Au/Anthracene/n-Si MIS devices at Low Temperatures, Materials Chemistry and Physics, 143 (2014) 545–551.

K. Çınar, **Z. Çaldıran**, C. Coşkun and Ş. Aydoğan, 2013. Electrochemical growth of GaTe onto the p-type Si substrate and the characterization of the Sn/GaTe Schottky diode as a function of temperature, Thin Solid Films, 550 (2014) 40–45.

Ali Rıza Deniz, **Zakir Çaldıran**, Önder Metin, Hasan Can, Kadem Meral, Şakir Aydoğan, 2014. Schottky diode performance of an Au/Pd/GaAs device fabricated by deposition of monodisperse palladium nanoparticles over a p-type GaAs substrate, Materials Science in Semiconductor Processing 27(2014)163–169.

Zakir Çaldıran, Mehmet Şinoforoğlu, Önder Metin, Şakir Aydoğan and Kadem Meral, 2015. Space Charge Limited Current Mechanism (SCLC) in the Graphene Oxide- Fe_3O_4 Nanocomposites/n-Si Heterojunctions, Journal of Alloys and Compounds 631 (2015) 261–265.

M. Yilmaz, **Z. Çaldıran**, A.R. Deniz, S. Aydoğan, R. Gunturkun, A. Turut, 2015. Preparation and characterization of sol-gel derived n-ZnO thin film for Schottky diode application, Appl. Phys. A, (2015) 119:547–552.

Z. Çaldıran, Ş. Aydoğan, A. Yesildag, D. Ekinici, S. V. Kurudirek, A. Türüt, 2015. Temperature dependent-the current-voltage characteristics of the Au/quinoline(C₉H₇N)/p-Si device in metal-organic-semiconductor configuration, Materials Science in Semiconductor Processing, 34(2015)58–64.

Hacı Ökkes Demir, **Zakir Çaldıran**, Kadem Meral, Yılmaz Şahin, Murat Acar and Sakir Aydoğan, 2015. The effect of temperature on the electrical characterization of Poly(phenoxy-imine)/p-silicon heterojunction, e-Polymers DOI 10.1515/epoly-2015-0170.

Ali Rıza Deniz, **Zakir Çaldıran**, Önder Metin, Kadem Meral, Şakir Aydoğan, 2016. The investigation of the electrical properties of Fe₃O₄/n-Si heterojunctions in a wide temperature range, Journal of Colloid and Interface Science, 473 (2016) 172–181.

Z. Çaldıran, Ş. Aydoğan and Ü. İncekara, 2016. Schottky Diode Applications of the Fast Green FCF Organic Material and the Analyze of Solar Cell Characteristic. Journal of Physics: Conference Series, 707 (2016) 012052.

Ş. Aydoğan, M. Yılmaz, **Z. Çaldıran**, 2016. Improving the rectifying properties of metal/semiconductor junction using novel material: Zam-zam. Sensors and Actuators A:Physical, 248 (2016) 22–28.

A. Kocayigit, I. Orak, Ş. Aydoğan, **Z. Çaldıran**, A. Turut, 2017. Temperature-dependent C-V characteristics of Au/ZnO/n-Si device obtained by atomic layer deposition technique. J Mater Sci: Mater Electron, (2017) 28:5880–5886.

Şakir Aydoğan, Maria Luisa Grilli, Mehmet Yılmaz, **Zakir Çaldıran**, Hatice Kaçuş, 2017. A facile growth of spray based ZnO films and device performance investigation for Schottky diodes: Determination of interface state density distribution. Journal of Alloys and Compounds, 708 (2017) 55-66.

Bildiri:

Bu çalışmaların dışında ulusal ve uluslararası konferanslarda sunulmuş 35 bildirisi bulunmaktadır.