

## Boşluk Taşıma Katmanının (HTL) Ters Çevrilmiş Organik Güneş Hücre Parametrelerine Etkisi

İdris Candan\*<sup>1</sup>, Yunus Özen<sup>2,3</sup>, Barış Kınacı<sup>3,4</sup><sup>1</sup>Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 41001, İzmit/Kocaeli, Türkiye<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye<sup>3</sup>Gazi Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Fotonik Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye<sup>4</sup>Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, 06500, Ankara, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Boşluk taşıma katmanının (HTL) ters çevrilmiş organik güneş hücrelerine eklenmesi.
- HTL katmanı olarak kullanılan MoO<sub>3</sub>'ün hücre parametrelerine etkisinin incelenmesi.
- Tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinde PCE değerinin HTL tabakası ile iyileştirilmesi.

### Makale Bilgileri

Geliş: 22/09/2022

Kabul: 14/11/2022

### Anahtar Kelimeler

Ters Çevrilmiş Organik Güneş Hücreleri,  
Boşluk Taşıma Katmanı,  
MoO<sub>3</sub>,  
Güneş Hücre Parametreleri

### Öz

Yüksek performanslı organik güneş hücresi elde etmek için yapıyı oluşturan katmanlar arasında bant kaymasını minimuma indiren arayüz modifikasyonu gerekli ve hayati koşullardan biridir. Bu çalışmada, HTL katmanının ters çevrilmiş organik güneş hücrelerinde verimlilik değerine ve hücre parametrelerine etkisini araştırmak için boşluk taşıma katmanı (Hole Transport Layer, HTL) olmayan (Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag) ve HTL olarak yapıya dâhil edilen MoO<sub>3</sub> ince film tabakalı (Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag) iki tür aygıt üretildi ve karşılaştırıldı. Elektron taşıma katmanı (Elektron Transport Layer, ETL) için ZnO ve foto-aktif polimer tabakası P3HT:PCBM tabakaları dönel kaplama yöntemi kullanılarak kaplandı. HTL olarak kullanılan MoO<sub>3</sub> ince film tabakası termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretildi. Kaplama sonrası ZnO, P3HT:PCBM ve MoO<sub>3</sub> ince film katmanlarının yüzey morfolojileri AFM görüntüleri yardımı ile analiz edildi. HTL olmadan ve HTL eklenerek üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik hücre parametrelerini karşılaştırmak için tüm aygıtların AM 1.5 (1 Güneş) aydınlatma koşulu altında akım yoğunluğu (J) – voltaj (V) ölçümleri gerçekleştirildi. J-V grafiği kullanılarak, kısa devre akım yoğunluğu (JSC), açık devre voltajı (VOC), dolgu faktörü (FF), şönt direnci (RSH), seri direnç (RS) ve güç dönüşüm verimliliği (PCE) değerleri her iki aygıt için hesaplandı ve karşılaştırıldı. MoO<sub>3</sub> ince film tabakasının HTL olarak aygıt yapısına eklenmesi sonrasında JSC, FF ve RSH değerlerinin yükseldiği ve RS değerinin düştüğü görüldü. HTL eklenerek üretilen aygıtların PCE değerinin %0,89'dan %2,23'e çıktığı gözlemlendi.

## Influence of The Hole Transporting Layer (HTL) on The Cell Parameters of Inverted Organic Solar Cells

### Highlights

- Addition of the hole transport layer (HTL) to inverted organic solar cells.
- Investigation of the effect of MoO<sub>3</sub> as an HTL layer on cell parameters.
- Enhancement of PCE value with HTL layer in inverted organic solar cells.

### Article Info

Received: 22/09/2022

Accepted: 14/11/2022

### Keywords

Inverted Organic Solar cells,  
Hole Transport Layer,  
MoO<sub>3</sub>,  
Solar Cell Parameters

### Abstract

To obtain high performance organic solar cells, interface modification that minimizes the large band offset between the layers forming the structure is one of the necessary and vital conditions. In this study, two different types of devices without an HTL (Glass/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag) and with an HTL of MoO<sub>3</sub> thin film layer (Glass/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag) were fabricated and compared to investigate the effect of HTL on the efficiency values and cell parameters of devices. The surface morphologies of ZnO, P3HT:PCBM and MoO<sub>3</sub> thin film layers were analyzed by using AFM images. To compare the photovoltaic cell parameters with and without HTL, current density (J) – voltage (V) measurements were performed on the devices under the illumination of AM 1.5 condition. The solar cell parameters of short-circuit current density (JSC), open-circuit voltage (VOC), fill factor (FF), shunt resistance (RSH), series resistance (RS), and power conversion efficiency (PCE) values for both devices were calculated and compared by using the J-V graph. It was observed that the values of JSC, FF and RSH increased, and the value of RS decreased after the MoO<sub>3</sub> thin film layer was added to the structure as an HTL. The PCE value increased from 0.89% to 2.23% by adding HTL.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

\* Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İdris Candan, idris.candan@kocaeli.edu.tr



## 1. GİRİŞ

Yarı iletken polimerlere dayalı organik fotovoltaik güneş hücreleri, esnek yapıları, düşük sıcaklıktaki üretim teknikleri ve ucuz malzeme yapısına sahip olmalarından dolayı bu alanda çalışan araştırmacıların dikkatini çekmiş ve 1985'te keşfedilmelerinden bu yana büyük ilgi görmüştür [1–5]. Organik fotovoltaik malzemelerde donör-akseptör yapısının 1986 yılında geliştirilmesi ve bu yapılarda %1 civarında verimlilik elde edilmesinden sonra bulk heterojunction (bulk heterojunction, BHJ) yapıların daha verimli olduğu keşfedilmiş ve %18,2 verimlilik değeri elde edilmiştir [6–9]. BHJ mimarisine sahip güneş hücresi aygıtları çok katmanlı bir yapıya sahip olup her katman farklı bir teknik ile üretilmektedir. Foto-aktif soğurucu polimer tabaka bir donör (verici) materyal (genellikle bir konjuge polimer) bir de akseptör (alıcı) materyal (genellikle fulleren türevleri) olmak üzere iki bileşenin karışımından oluşur. Donör ve akseptör malzemelerin karışımı, eksiton (elektron-boşluk çifti) ayrışması için geniş bir arayüzey alanı sağlayan BHJ nanoyapısı oluşturur [10,11]. Elektromagnetik radyasyonun bu eklem bölgesinde absorpsiyonu sonucunda eksiton üretimi gerçekleşir. Bu eksitonların ayrışması (elektron ve boşluk olarak) ve bu oluşan serbest yük taşıyıcıların yapı içerisinde difüzyonu, katman içerisinde oluşan iç elektrik alan tarafından sağlanır.

BHJ yapısındaki basit bir organik güneş hücresi, saydam bir iletken anot (örneğin, İndiyum Kalay Oksit, ITO ve Florin Kalay Oksit, FTO) ve düşük iş fonksiyonuna (work function) sahip bir katot (örneğin, Al, Ca) arasına sıkıştırılmış aktif fotovoltaik polimer bir katmana sahip olacak şekilde tasarlanır. İş fonksiyonu, bir elektronu bir metalin yüzeyinden tümüyle koparmak için gerekli olan minimum enerji miktarıdır. Fakat bu tasarımda, aktif fotovoltaik tabaka içerisindeki donör-akseptör yapısı hem katot kontak hem de anot kontak ile direk temas hâlinindedir. Bu durum elektronların boşluk (hole) toplayıcı metal kontak noktasına aktarılması neticesinde akım kaçakları oluşturmakta ve verim kaybına sebep olmaktadır. Polimer tabanlı organik güneş hücrelerinde verim kaybına neden olan bir diğer durum ise, alt ve üst metal kontakların iş fonksiyonları ve foto-aktif katmanı oluşturan polimerlerin bant aralığı en yüksek dolu moleküler orbital seviyesi (HOMO) ve en düşük boş orbital seviyesi (LUMO) arasındaki geniş bant kayması nedeniyle arayüzeylerde yük taşıyıcıların rekombinasyonu meydana gelmekte ve bu durum da aygıtların foto akımının azalmasına neden olmaktadır [12]. Dolayısıyla, yüksek verim elde etmek için kaçak akımların önlenmesi, elektronların ve boşlukların tek ve ayrı yönlerde hareket etmesini sağlanması ve rekombinasyonun önlenmesi, polimer aktif bölge ile alt ve üst kontaklar arasındaki bant kaymasını minimuma indirmek için yük taşıyıcıyı türüne göre seçici ve uygun katmanların yapı içerisine dâhil edilmesi gerekmektedir [10,13,14].

Geleneksel yapıdaki organik güneş hücrelerinde saydam iletken oksit (transparent conductive oxide, TCO) olarak kullanılan ITO ve foto-aktif katman arasına bant kayasını minimuma indirmek ve yapıya boşluk enjeksiyonu için Poli Polistiren sülfonat (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, PEDOT: PSS) katmanı ve üst katot tampon katmanı olarak kalsiyum (Ca) kullanılmaktadır. Fakat bu şekilde tasarlanan aygıtlarda kalsiyum elektrotunun kararsızlığı ve oksitlenme probleminden dolayı elektrodun metalik bir durumdan oksitlenmiş bir duruma bozulmasına sebep olmaktadır. Ayrıca zamanla performans kaybı oluşmakta ve dolayısıyla güneş hücrelerinin verimliliği düşmektedir [15,16]. Shirakawa ve ekibi tarafından, oksitlenme problemini çözmek ve uzun ömürlü güneş hücreleri üretmek için 2004 yılında ters çevrilmiş organik güneş hücreleri (inverted organic solar cell) yapısı tasarlandı [17].

Ters çevrilmiş güneş hücre yapısında, oksidasyon problemini ortadan kaldırmak için üst metal elektrot için gümüş (Ag) ve altın (Au) gibi yüksek iş fonksiyonuna sahip metaller kullanılmaktadır. Bununla beraber, alt elektrot için de ITO veya FTO üzerindeki PEDOT:PSS katmanının asidik yapısından kaynaklanan problemleri ortadan kaldırmak için ise ITO veya FTO üzerine şeffaf bir elektron iletici katman (electron transport layer, ETL) olarak ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi metal oksit malzemeler kullanılmaktadır [18–20].

PEDOT:PSS geleneksel yapıdaki güneş hücrelerinde foto-aktif polimer katmanı üzerine kaplanan ve yaygın olarak kullanılan bir delik taşıma malzemesidir. Ancak, yukarıda belirtildiği gibi PEDOT:PSS asidik yapısı ve hidrofilik doğasından dolayı ters çevrilmiş organik hücre yapısında tercih edilen bir malzeme değildir. Ayrıca, hidrofobik foto-aktif polimer katmanı üzerine doğrudan hidrofilik PEDOT:PSS'i kaplamak çok zorlu süreçler gerektirmektedir [21]. Bu sorunları aşmak için ters çevrilmiş güneş hücrelerinde HTL tabakası olarak PEDOT:PSS yerine alternatif olarak termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanabilen  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{NiO}$  gibi metal oksit malzemeler kullanılmaktadır [22]. Metal oksit malzemeler içerisinde özellikle,  $\text{MoO}_3$  toksik olmayan yapısı, 5.5-6.7 eV değer aralığındaki çalışma fonksiyonu ve termal buharlaştırma yöntemi ile kolayca foto-aktif polimer tabaka üzerine kaplanabilmesi nedeniyle yaygın bir şekilde HTL tabakası olarak kullanılmaktadır [22–24].

Bu çalışmada, boşluk taşıma katmanının (hole transport layer, HTL) BHJ yapıdaki tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinin aygıt parametrelerine etkilerini araştırmak için HTL tabakası olmayan ve HTL olarak  $\text{MoO}_3$  ince film katmanı kullanılan iki tür aygıt üretildi ve bu aygıtların güneş hücre parametreleri karşılaştırıldı. Foto-aktif soğurucu polimer tabaka için donör olarak Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT) ve akseptör (alıcı) materyal olarak fullerene bazlı poly (6, 6-phenyl C61-butyric acid methyl ester) (PCBM) karışımı kullanıldı. Güneş hücre yapısını oluşturan katmanlardan ETL olarak kullanılan  $\text{ZnO}$ , polimer foto-aktif tabakası P3HT:PCBM ve HTL olarak kullanılan  $\text{MoO}_3$  tabakalarının yüzey morfolojilerini incelemek için AFM görüntüleri elde edilerek incelendi. Üretilen aygıtların güneş hücre parametrelerini karşılaştırmak için aygıtların akım yoğunluğu (J) – voltaj ölçümleri (V) yapıldı ve hücre parametreleri hesaplanarak analiz edildi.

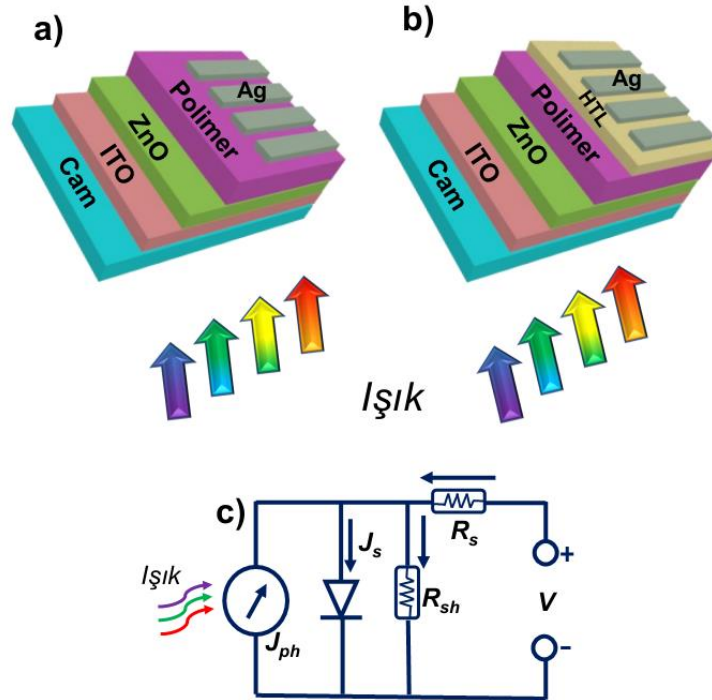
## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

Bu çalışmada, hazır olarak temin edilen  $10 \pm 5 \Omega/\text{m}^2$  direnç değerine sahip indiyum katkılı kalay oksit (ITO) kaplı camlar ters çevrilmiş polimer güneş hücresi üretmek için alttaş olarak kullanıldı. Kirliliğin deneysel üretim aşamalarını etkilememesi için tüm cam alttaşlar kullanılmadan önce temizlik işlemine tabi tutuldu. ITO kaplı cam üzerindeki organik kirliliği temizlemek için deterjan ve saf su dolu beher içerisinde ultrasonik olarak 15 dakika boyunca tutuldu. Daha sonra inorganik kirliliği temizlemek için, alttaşlar saf su ile durularak sodyum hidroksit (NaOH) solüsyonu (150 ml saf su içinde 15 gr NaOH) içeren temiz bir beher içerisine yerleştirildi, ultrasonik banyoda 15 dakika tutuldu ve sonrasında saf su ile durulandı. Son aşamada ITO kaplı camlar, izopropil alkol (IPA) içeren bir behere aktarıldı. 10 dakika ultrasonik banyoya tabi tutuldu ve yüksek saflıktaki azot ( $\text{N}_2$ ) gazı ile kurutularak elektron taşıma katmanını (ETL) oluşturacak olan metal oksit ( $\text{ZnO}$ ) kaplama işlemine geçildi.

Şekil 1 (a) ve Şekil 1 (b)'de verilen aygıt yapısında ETL görevi görecektir olan  $\text{ZnO}$  metal oksit katmanını kaplamak üzere, toz hâlindeki 100 mg çinko asetat dehidrat (Zinc acetate dehydrate), 0.28 g etanolamin (Sigma Aldrich, %99,5) ve 2-metoksi etanol (2-methoxy ethanol, Sigma Aldrich, %99,8) içinde çözülerek hava ortamında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde tutularak bir çözelti hazırlandı. Cam/ITO/ $\text{ZnO}$  yapısı elde etmek için, bu çözelti daha sonra iyi temizlenmiş ITO kaplı cam alttaşlar üzerine dönel kaplama cihazı (spin coating) yardımı ile  $\text{ZnO}$  film tabakası kalınlığının 25 nm ile 30 nm aralığında olması için 4000 rpm hızda 30 saniye sürede kaplandı. Sol-jel yöntemi kullanılarak kaplanan  $\text{ZnO}$  kaplı numuneler, sıcak yüzey (hot plate) üzerinde yerleştirildi ve 1 saat boyunca 200 °C'de ısıl işleme tabi tutuldu.

Foto-aktif polimer tabakası için hazır temin edilen Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT) ve poly (6, 6-phenyl C61-butyrac acid methyl ester) (PCBM) kullanıldı. Polimer çözeltisi, eşit ağırlıkta P3HT ve PCBM polimerleri kullanılarak, diklorobenzen (dichlorobenzene) çözücüsü içerisinde konsantrasyonu 20 mg/mL olarak ayarlanarak homojen bir yapı elde etmek için 80 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı üzerinde 14 saat tutularak elde edildi. Foto-aktif polimer tabakası, Cam/ITO/ZnO alttaşlar üzerine dönele kaplama (spin coating) sisteminde ilk aşamada 600 rpm hızda 20 s ve ardından 1100 rpm hızda 9 s parametreleri ve her bir numune için 25 µL polimer çözeltisi kullanılarak Cam/ITO/ZnO/Polimer yapısı elde edildi. Kaplamanın ardından örnekler, polimer tabakanın kuruması için oda sıcaklığında yaklaşık 15 dakika bekletildi. Polimer tabakanın kaplanmasından sonra kuruması için bekletilen numunelerin görüntüleri literatürden görülebilir [18]. Son aşamada, yapı içerisinde kalması istenmeyen kimyasalları buharlaştırmak için kuruyan örnekler sıcak yüzey (hot plate) üzerinde 5 dakika süresince 150 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutuldu.

Boşluk (hole) taşıma katmanının ters çevrilmiş organik güneş hücrelerindeki etkilerini araştırmak için boşluk katmanına sahip olmayan ve boşluk katmanına sahip aygıtlar üretildi. Cam/ITO/ZnO/Polimer/Ag ve Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub>/Ag yapılarını elde etmek için, ilk aşamada, Cam/ITO/ZnO/Polimer yapısı üzerine vakum ortamında ve oda sıcaklığında boşluk taşıma tabakası olarak 10 nm kalınlığında MoO<sub>3</sub> ince film tabakası kaplandı ve Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub> yapısı elde edildi. Daha sonra Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub> yapısının bulunduğu vakum çemberi içerisine Cam/ITO/ZnO/Polimer yapısındaki aygıtlarda eklenerek ön metal kontak olarak kullanılmak üzere 100 nm kalınlığında gümüş (Ag) tabakası kaplandı. Şekil 1 (a) ve (b)'de verilen tersine çevrilmiş organik güneş hücre yapıları elde edildi. Tersine çevrilmiş güneş hücresi yapısında ışık cam tarafından gelmekte ve ITO ve ZnO tabakalarını geçerek foto aktif tabakaya ulaşmaktadır. Şekil 1 (c)'de elde edilen tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinin diyot şeması verilmiştir.



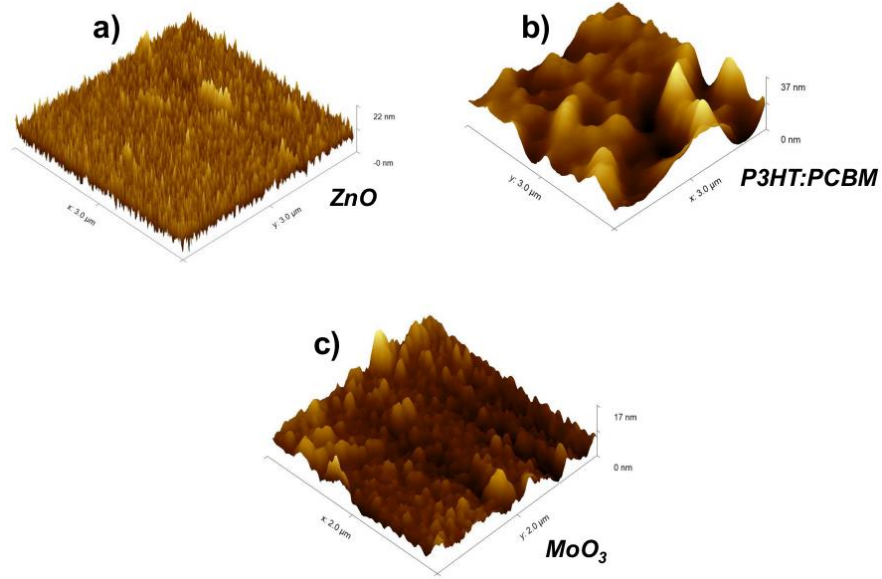
**Şekil 1.** Tersine çevrilmiş polimer güneş hücre yapısının a) HTL tabakası olmadan ve b) HTL tabakası ile şematik gösterimi c) Tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinin diyot şeması.

Bu çalışmada üretilen elektron iletim tabakası olarak kullanılan çinko oksit (ZnO), polimer aktif tabakası P3HT:PCBM ve boşluk (hole) iletim tabakası olarak kullanılan molibden trioksit ( $\text{MoO}_3$ ) tabakalarının yüzey analizleri için Atomik Kuvvet Mikroskobu (NanoMagnetics Instrument, AFM) kullanıldı. Boşluk tabakasına sahip olan ve boşluk tabakasına sahip olmayan tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinin verimliliği ve çıkış parametreleri değerleri karşılaştırmak için Keithley 4200 kaynak cihazlı bir I – V ölçüm sistemi kullanılarak Newport Oriel-Sol1A güneş simülatörü AM 1.5G (1 Güneş değeri, 0,1 W/cm<sup>2</sup>) aydınlatması altında bir I – V ölçümleri yapıldı ve sonuçlar karşılaştırıldı.

### 3. BULGULAR

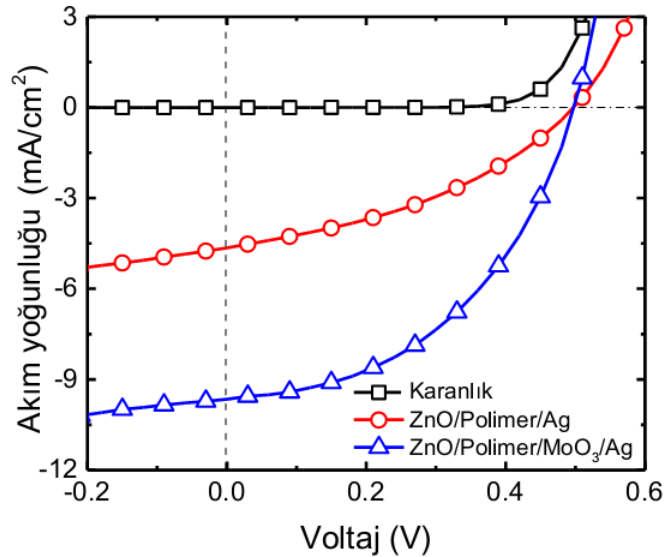
Bu çalışmada, tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinde boşluk taşıma katmanının (*hole transport layer, HTL*) hücre parametrelerine etkilerini araştırmak için HTL tabakalı Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub>/Ag ve HTL tabakası olmayan Cam/ITO/ZnO/Polimer/Ag olmak üzere iki çeşit tersine çevrilmiş güneş hücresi üretildi ve hücre parametreleri karşılaştırıldı. Her iki aygıtta da elektron transfer katmanı (*ETL*) ZnO'dır, aktif polimer katman P3HT:PCBM'dir, ön kontak ITO ve arka metal kontak Ag'dir. Üretilen aygıtlardan biri HTL tabakasına sahiptir (*Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub>/Ag*) ve HTL tabakası MoO<sub>3</sub>'tür (Şekil 1 (b)).

Polimer aktif tabanlı tersine çevrilmiş güneş hücresi işlemleri yapılmadan önce hücreleri oluşturan katmanlar Atomik Kuvvet Mikroskobu (*Atomic Force Microscopy, AFM*) kullanılarak yüzey morfolojileri incelendi. Dönel kaplama sistemi üretilen ZnO ve P3HT:PCBM ile termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen MoO<sub>3</sub> film yüzeylerinden elde edilen üç boyutlu (3D) yüzey görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir.



**Şekil 2.** Elektron iletim tabakası olarak kullanılan çinko oksit (ZnO), b) polimer aktif tabakası P3HT:PCBM ve c) boşluk (hole) iletim tabakası olarak kullanılan molibden trioksit ( $\text{MoO}_3$ ) tabakalarının AFM görüntüsü

Şekil 2’de görüldüğü gibi, pik yükseklikleri ZnO tabakası için 22 nm, polimer aktif tabakası P3HT:PCBM için 37 nm ve molibden trioksit ( $\text{MoO}_3$ ) tabakası için 17 nm olarak ölçüldü. Ayrıca, ZnO (Şekil 2 (a)), P3HT:PCBM (Şekil 2 (b)) ve  $\text{MoO}_3$  (Şekil 2 (c)) ince film tabakalarının AFM görüntülerinden elde edilen ortalama pürüzlülük (*average roughness*) değerlerinin sırayla 1.15 nm, 1.93 nm ve 1.49 nm olduğunu görüldü. Bu görüntüler incelendiğinde, ince filmlerin yüzeylerinde az miktarda ve bölgesel yığılmalara rastlansa da filmlerin yüzey üzerine neredeyse düzgün bir şekilde dağıldığı görülmektedir. İnce filmlerin üretimi sırasında farklı bölgelerde görülen az miktardaki yığılmanın nedeninin, kullanılan cam tabanların yüzey özelliklerinden ve üretim sonrası uygulanan ısıl işlemlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2 (a) ve Şekil 2 (c) de görüldüğü gibi ZnO ve  $\text{MoO}_3$  ince filmler kristal yüzey morfolojisine sahiptir. HTL tabakasının ters çevrilmiş organik güneş hücrelerinin fotovoltaik hücre parametrelerine etkisini incelemek için  $\text{MoO}_3$  katmanlı ve  $\text{MoO}_3$  katmanı olmadan üretilen aygıtlara AM 1.5 güneş simülatörü aydınlatma koşulu altında DC bias voltajı uygulanarak akım yoğunluğu (*current density, J*) – voltaj (*voltage, V*) ölçümleri gerçekleştirildi. Cam/ITO/ZnO/Polimer/ $\text{MoO}_3$ /Ag ve HTL tabakası olmayan Cam/ITO/ZnO/Polimer/Ag aygıtları için elde edilen karanlık ortamda ve AM 1.5 güneş simülatörü aydınlatması altında elde edilen *J-V* performans grafikleri Şekil 3’te verilmiştir.



**Şekil 3.** Polimer güneş hücrenin karanlık,  $\text{MoO}_3$  tabakası olmadan ve  $\text{MoO}_3$  tabakası ile AM 1.5 güneş simülatörü aydınlatma altında akım yoğunluğu (*J*) – voltaj (*V*) grafiği.

Şekil 3’te verilen *J-V* grafiği kullanılarak üretilen ters organik güneş pillerinin hücre parametreleri hesaplanarak elde edilen veriler Çizelge 1’de verilmektedir. *J-V* grafiği kullanılarak, kısa devre akım yoğunluğu (*short circuit current density, J<sub>SC</sub>*), açık devre voltajı (*open circuit voltage, V<sub>OC</sub>*), dolgu faktörü (*fill factor, FF*), şönt direnci (*shunt resistance, R<sub>SH</sub>*), seri direnç (*series resistance, R<sub>S</sub>*) ve güç dönüşüm verimliliği (*power conversion efficiency, PCE*) değerleri her iki aygıt için hesaplanarak analiz edildi ve karşılaştırıldı. *J-V* grafiğinden, *J<sub>SC</sub>* ve *V<sub>OC</sub>* değerleri *J* ve *V* eksenlerindeki kesişimler kullanılarak doğrudan belirlenebilmekte fakat diğer parametreler için hesaplamalar yapmak gerekmektedir.

**Çizelge 1.** Polimer güneş hücresinin  $MoO_3$  olmadan ve  $MoO_3$  var iken AM 1.5 güneş simülatörü aydınlatması altında elde edilen güneş hücresi parametreleri.

| Numune                   | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{OC}$ (V) | FF (%) | $R_{sh}$ (Ω/cm <sup>2</sup> ) | $R_s$ (Ω/cm <sup>2</sup> ) | PCE (%) |
|--------------------------|--------------------------------|--------------|--------|-------------------------------|----------------------------|---------|
| ZnO/Polimer/Ag           | 4.65                           | 0.5          | 38     | 264.45                        | 40.08                      | 0.89    |
| ZnO/Polimer/ $MoO_3$ /Ag | 9.66                           | 0.5          | 46     | 431.71                        | 13.01                      | 2.23    |

$J$ - $V$  ölçümlerinden elde edilen ve Şekil 3'te verilen  $J$ - $V$  eğrilerinin dikey  $J$  eksenini kestiği noktalar  $J_{SC}$  değerlerini vermektedir

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{A}. \quad (1)$$

Verilen eşitlikte  $A$  değeri aktif alan olarak adlandırılır. Bu çalışmada kullanılan tüm aygıtlar için aktif alan 8.2 mm<sup>2</sup> değerindedir. Çizelge 1'den görüldüğü gibi, boşluk taşıma katmanı yapıya eklendiğinde  $J_{SC}$  değeri kayda değer şekilde artmaktadır. HTL tabakası eklenmeden üretilen aygıtın  $J_{SC}$  değeri 4.65 mA/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanırken, HTL tabakası olarak  $MoO_3$  tabakası aygıt yapısına eklendiğinde  $J_{SC}$  değeri kayda değer bir şekilde artmış ve 9.46 mA/cm<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Aktif bölge içerisinde oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrışması sonrasında elektronları engelleyen katmanın yani HTL tabakasının olmaması elektronların çift yönlü akışına sebep olmakta ve hem ön kontak hem de arka kontak noktalarına akan elektronlar boşluklar ile rekombinasyonu neticesinde  $J_{SC}$  değerinin düşük çıkmasına sebep olmakta ve aygıt verimine ciddi oranda etki etmektedir.

Açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ), güneş hücresinin açık devre yani devre akımının sıfır olduğu ( $J_{SC} = 0$ ) anda doğrudan ölçülebilen voltaj değeridir. Bu çalışmada, HTL olan ve olmayan güneş hücreleri için 0.5 V değeri ölçülmüştür.

Dolgu faktörü (*fill factor*,  $FF$ ), güneş hücrelerinden elde edilebilecek en yüksek verimi belirleyen önemli parametrelerden biridir.  $FF$ , güneş hücresinin maksimum gücünün (*maksimum gerilim ile maksimum akım yoğunluğunun çarpımı*,  $J_M \cdot V_M$ ) üretimine (*açık devre voltajı ile kısa devre akım yoğunluğunun çarpımı*,  $J_{SC} \cdot V_{OC}$ ) oranı olarak tanımlanmaktadır

$$FF = \frac{J_M \cdot V_M}{V_{OC} \cdot J_{SC}}. \quad (2)$$

Şekil 3'te verilen  $J$ - $V$  eğrileri kullanılarak HTL olmayan aygıtlarda  $FF$  değeri %38 olarak hesaplanırken, HTL olan aygıtlarda dolgu faktörü %46 olarak hesaplanmıştır.

Güneş hücrelerindeki seri direnç ( $R_s$ ), ön ve arka metal kontakların kendi omik dirençleri ile bu kontakların elektron ve boşluk taşıma katmanları arasındaki temas neticesinde oluşan dirençler ve polimer aktif bölgedeki verici ile ön ve arka kontağa doğru oluşan tabandaki akım hareketinden kaynaklanmaktadır [25,26]. Güneş hücrelerinin verimini artırmak için seri direnç mümkün olduğu kadar düşük seviyelerde olmalıdır. Seri direnç değeri, güneş hücresinin kalınlığını arttırma, gelen ışık şiddetini optimize etme ve hücre sıcaklığını düşük düzeylerde tutma gibi prosesler ile azaltılabilmektedir. Öte yandan, güneş hücreleri içerisinde şönt direnci ( $R_{SH}$ ) yüksek değerli olmalıdır. Genel olarak, düşük şönt direnci, ideal olmayan p-n eklem bağlantılarının yakınlarındaki safsızlıkların bir sonucudur ve ışık kaynaklı akımın alternatif bir akım yolu sağlayarak bağlantının kısa devre olmasına neden olarak güneş hücreleri içerisinde güç kayıplarına sebep olmaktadır. İdeal bir fotovoltaiik güneş hücresinde seri direncin sıfır ve paralel direncin ise sonsuz olduğu varsayılır [27].

Çizelge 1'den görüldüğü gibi, HTL olmayan güneş hücresi için  $R_s$  değeri 40.08 Ω olarak hesaplanırken, HTL eklenmiş aygıt için  $R_s$  değeri 13.01 Ω olarak hesaplanmıştır.  $R_{SH}$  değeri ise HTL olmayan güneş hücresi için 264.45 Ω olarak hesaplanırken, HTL eklenmiş güneş hücresi için 431.71 Ω olarak hesaplandı.

MoO<sub>3</sub> tabakasının güneş hücrelerine HTL olarak eklenmesinden sonra beklendiği gibi seri direnç değerinde düşüş ve şönt direncinde ise artış meydana gelmiştir.

*J-V* ölçümlerinden elde edilen Şekil 3'te verilen *J-V* eğrilerinden elde edilen kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ), açık devre voltajı ( $V_{OC}$ ) ve dolgu faktörü ( $FF$ ) değerleri ve aşağıda verilen eşitlik kullanılarak HTL olmayan ve HTL eklenmiş aygıtlar için güç dönüşüm verimliliği (*power conversion efficiency, PCE*) hesaplandı [28,29]

$$\eta = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (3)$$

Bu eşitlikteki  $P_m$ , aygıtta gelen ışık şiddetinin değeridir. HTL olmayan aygıtta *PCE* değeri %0,89 olarak hesaplanırken, HTL eklenmiş aygıtta *PCE* değeri %2,23 olarak hesaplanmıştır. *PCE* değerindeki bu artışın farklı birkaç nedenden kaynaklanmaktadır. Ana nedenlerden biri, HTL tabakasının eklenmesi ile seri direnç ( $R_s$ ) değerinin düşmesi ve kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ) değerindeki artış olarak söylenebilir. Dolayısı ile, seri direncin düşmesi aygıt içerisindeki yük taşıyıcılarının mobilitesinin artmasına sebep olmuştur. Ayrıca MoO<sub>3</sub> ince film tabakasının yapıya eklenmesi, aktif polimer katman P3HT:PCBM ile gümüş (Ag) metal kontak arasındaki doğrudan teması engellemiştir. Diğer bir neden ise, ince film hâlindeki MoO<sub>3</sub> tabakasının yapıya boşluk (hole) enjeksiyonunu büyük ölçüde arttırarak seri direnç değerinin azalmasında yol açmıştır [30,31]. HTL tabakasının eklenmesi ile *PCE* değerinin artmasına sebep olan diğer bir olasılık ise, polimer foto-aktif bölgede oluşan elektron-delik çiftlerinin ayrılması sonrasında elektronların Ag metal kantağa geçmesini engelleyen bir bariyerin varlığıdır. MoO<sub>3</sub> tabakası boşlukları (holes) seçerek Ag metal kantağa geçirirken, elektronları da engelleyerek bunların ITO tarafına geçmesini ve bu kontak üzerinden toplanmasını ve *PCE* değerinin artmasını sağlar [32].

#### 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, P3HT:PCBM polimer tabanlı tersine çevrilmiş güneş hücrelerinde boşluk taşıma katmanı (hole transport layer, HTL) olarak kullanılan MoO<sub>3</sub> ince film tabakasının hücre parametrelerine etkileri araştırıldı. HTL tabakası olmayan Cam/ITO/ZnO/Polimer/Ag ve HTL tabakası olarak MoO<sub>3</sub> ince film kullanılan Cam/ITO/ZnO/Polimer/MoO<sub>3</sub>/Ag yapılarında güneş hücresi aygıtları üretildi ve analizleri yapıldı. Güneş hücresini oluşturan katmanlardan ZnO, foto-aktif polimer (P3HT:PCBM) ve MoO<sub>3</sub> katmanlarının AFM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri incelendi. Elde edilen veriler analiz edildiğinde yapıyı oluşturan ince filmlerin yüzeylerinde alttaş olarak kullanılan cam tabanların yüzey pürüzlülüğünden ve üretim sonrası uygulanan ısıl işlemlerden kaynaklanan az miktarda ve bölgesel yığılmalar haricinde filmlerin yüzey üzerine neredeyse düzgün bir şekilde dağıldığı görüldü. HTL olmadan ve HTL eklenerek üretilen aygıtlar, AM 1.5 güneş radyasyonu aydınlatma koşulu altında akım yoğunluğu–voltaj (*J-V*) ölçümleri gerçekleştirildi. *J-V* grafiği kullanılarak, her iki aygıtın sahip olduğu kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{SC}$ ), açık devre voltajı ( $V_{OC}$ ), dolgu faktörü ( $FF$ ), şönt direnci ( $R_{SH}$ ), seri direnç ( $R_s$ ) ve güç dönüşüm verimliliği (*PCE*) değerleri hesaplandı ve karşılaştırıldı.

MoO<sub>3</sub> tabakasının HTL olarak aygıt yapısına eklenmesi sonrasında  $J_{SC}$  değeri 4.65 mA/cm<sup>2</sup>'den 9.46 mA/cm<sup>2</sup>'ye çıktığı ve  $V_{OC}$  değerinin 0.5 V'ta sabit kaldığı görüldü. Benzer şekilde,  $FF$  ve  $R_{SH}$  değerlerinin HTL eklenmesi sonrasında sırayla %38 ve 264.45 Ω'dan %46 ve 431.71 Ω'a çıktığı gözlemlendi.  $R_s$  değeri ise HTL olmayan aygıt için 40.08 Ω olarak hesaplanırken, HTL eklendikten sonra azalarak 13.01 Ω değerini aldığı görüldü. Üretilen güneş hücresi aygıtlarının HTL eklendikten sonra bu parametrelerindeki iyileşmeler aygıtların *PCE* değerine de etkilediği ve *PCE* değerinin %0,89'dan %2,23'e çıktığı gözlemlendi.

Sonuç olarak, ince film MoO<sub>3</sub> boşluk taşıma katmanının (HTL) polimer tabanlı tersine çevrilmiş güneş hücrelerine eklenmesi aygıtların performanslarına olumlu yönde etkiler yapmış ve hücre parametrelerin iyileşmesine ve verimliliğinin artmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] C.W. Tang, (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183.
- [2] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, (2005). Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1617–1622.
- [3] H.J. Snaith, A.C. Arias, A.C. Morteani, C. Silva, R.H. Friend, (2002). Charge Generation Kinetics and Transport Mechanisms in Blended Polyfluorene Photovoltaic Devices. *Nano Lett.* 2, 1353–1357.
- [4] M. Al-Ibrahim, S. Sensfuss, J. Uziel, G. Ecke, O. Ambacher, (2005). Comparison of normal and inverse poly(3-hexylthiophene)/fullerene solar cell architectures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 85, 277–283.
- [5] A.K.K. Kyaw, X.W. Sun, C.Y. Jiang, G.Q. Lo, D.W. Zhao, D.L. Kwong, (2008). An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO<sub>3</sub> hole selective layer. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 221107.
- [6] C.W. Tang, (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183–185.
- [7] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, (1995). Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270, 1789–1791.
- [8] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, (2009). Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.*, 21, 1323–1338.
- [9] NREL, Best Research - Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-rev220630.pdf> Access date: 09.13.2022, (n.d.).
- [10] A. Facchetti, (2013). Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. *Mater. Today*, 16, 123–132.
- [11] X. Liu, H. Kim, L.J. Guo, (2013). Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells. *Org. Electron.*, 14, 591–598.
- [12] J. Kettle, H. Waters, M. Horie, S.-W. Chang, (2012). Effect of hole transporting layers on the performance of PCPDTBT : PCBM organic solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45, 125102.
- [13] R.A. Street, K.W. Song, J.E. Northrup, S. Cowan, (2011). Photoconductivity measurements of the electronic structure of organic solar cells. *Phys. Rev. B.*, 83, 165207.
- [14] R.A. Street, (2011). Localized state distribution and its effect on recombination in organic solar cells. *Phys. Rev. B.*, 84 075208.
- [15] M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, (2008). Stability/degradation of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 686–714.
- [16] B. Paci, A. Generosi, V. Rossi Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, C. Sentein, (2008). Time-resolved morphological study of organic thin film solar cells based on calcium/aluminium cathode material. *Chem. Phys. Lett.*, 461, 77–81.
- [17] T. Shirakawa, T. Umeda, Y. Hashimoto, A. Fujii, K. Yoshino, (2004). Effect of ZnO layer on characteristics of conducting polymer/C 60 photovoltaic cell. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37847–850.
- [18] İ. Candan, Y. Özen, (2019). P3HT:PCBM Fotoaktif Tabanlı Tersine Çevrilmiş Polimer Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg. Part C Tasarım ve Teknol.*, 7, 916–926.
- [19] N. Oka, S. Yamada, T. Yagi, N. Taketoshi, J. Jia, Y. Shigesato, (2014). Thermophysical properties of SnO<sub>2</sub> -based transparent conductive films: Effect of dopant species and structure compared with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -, ZnO-, and TiO<sub>2</sub> -based films. *J. Mater. Res.*, 291579–1584.
- [20] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, Y. Fang, Y. Cai, H. Li, A.K. Sigdel, J. Meyer, J. Maibach, A. Dindar, Y. Zhou, J.J. Berry, J.-L. Bredas, A. Kahn, K.H. Sandhage, B. Kippelen, (2012). Oriented Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO Nanolaminates for Use as Electron-Selective Electrodes in Inverted Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 1531–1538.
- [21] C. Liu, J. Tu, X. Hu, Z. Huang, X. Meng, J. Yang, X. Duan, L. Tan, Z. Li, Y. Chen, (2019). Enhanced Hole Transportation for Inverted Tin-Based Perovskite Solar Cells with High Performance and Stability. *Adv. Funct. Mater.*, 291808059.
- [22] H.N. Tran, D.Q. Dao, Y.J. Yoon, Y.S. Shin, J.S. Choi, J.Y. Kim, S. Cho, (2021). Inverted Polymer Solar Cells with Annealing-Free Solution-Processable NiO. *Small*, 17, 2101729.
- [23] Y. Wang, Q. Luo, N. Wu, Q. Wang, H. Zhu, L. Chen, Y.-Q. Li, L. Luo, C.-Q. Ma, (2015). Solution-Processed MoO<sub>3</sub> :PEDOT:PSS Hybrid Hole Transporting Layer for Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 7, 7170–7179.

- [24] I. Irfan, A. James Turinske, Z. Bao, Y. Gao, (2012). Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 101, 093305.
- [25] Ü. Murat, S. Çamur, B. Arifoğlu, (2013). *Fotovoltaik hücrenin tek diyot eşdeğer devre parametrelerinin çıkarılması ve MATLAB/SIMULINK modeli*, in: *5. Enerji Veriml. ve Kalitesi Sempozyumu*. Kocaeli, 232–236.
- [26] M. Kul, (1989). *Güneş pili seri direncinin belirlenmesi ile ilgili yöntemler (Yüksek Lisans Tezi)*, Anadolu Üniversitesi.
- [27] W. Kim, W. Choi, (2010). A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model. *Sol. Energy*, 84, 1008–1019.
- [28] J. Nelson, (2003). *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press. London.
- [29] C. Zafer, M. Kus, G. Turkmen, H. Dincalp, S. Demic, B. Kuban, Y. Teoman, S. Icli, (2007). New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 427–431.
- [30] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, (2009). Role of the deep-lying electronic states of MoO<sub>3</sub> in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 123301.
- [31] P.R. Brown, R.R. Lunt, N. Zhao, T.P. Osedach, D.D. Wanger, L.Y. Chang, M.G. Bawendi, V. Bulović, (2011). Improved current extraction from ZnO/PbS quantum dot heterojunction photovoltaics using a MoO<sub>3</sub> interfacial layer. *Nano Lett.*, 11, 2955–2961.
- [32] Patel, V., Trivedi, P., Gohel, H., & Khetani, D. (2014). Synthesis and Characterization of Schiff Base of p - chloro aniline and their Metal Complexes and their evaluation for Antibacterial Activity. *International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry*, 3(4), 999–10.