








Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

PCDTBT:PCBM Tabanlı Organik Schottky Diyotlarının ve Heteroeklem Güneş Hücrelerinin Optoelektronik Karakterizasyonu

 Kadir GÖKŞEN^{a,*},  Merve KURTAY^a,  Özge TÜZÜN ÖZMEN^b,  Muzaffer ŞAĞBAN^a,  Oğuz KÖYSAL^a

^a Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Temel Bilimler Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Bakırçay Üniversitesi, İzmir, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: kadirgoksen@duzce.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.548283

ÖZET

Bu çalışmada Gümüş/n-tipi Silisyum/poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole:[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester/Altın (Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au) organik metal-polimer yarıiletken Schottky bariyer diyotları, polimer arayüz olarak %20 PCDTBT ve %80 PCBM karışımı kullanılarak üretilmiştir. Üretilen diyotların 240 - 350 K sıcaklık aralığında akım-voltaj ölçümleri yapılarak, bu sıcaklıklardaki diyot idealite faktörü değerlerinin 1,80 ve 2,26 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, İndiyum Kalay Oksit/PCDTBT:PCBM/Gümüş (ITO/PCDTBT:PCBM/Ag) organik güneş hücresi %20:%80 PCDTBT:PCBM hacimsel oranına sahip olacak şekilde üretilmiş ve güç dönüştürme verimi % 0,85 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Güneş Hücresi, PCDTBT, PCBM, Elektriksel Karakterizasyon, Optiksel Karakterizasyon

Optoelectronic Characterization of PCDTBT:PCBM Based Organic Schottky Diodes and Heterojunction Solar Cells

ABSTRACT

In this study, Silver/n-type Silicon/poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole:[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester/Gold (Ag /n-Si/ PCDTBT: PCBM/Au) organic metal-polymer semiconductor Schottky barrier diodes were produced using 20% PCDTBT and 80% PCBM mixture as polymer interface. The current-voltage measurements of the produced diodes in the 240 - 350 K temperature range and the diode ideality factor values at these temperatures were observed to vary between 1.80 and 2.26. In the second phase of the study, Indium Tin Okside/PCDTBT:PCBM/Silver (ITO/PCDTBT:PCBM/Ag) organic solar cells were produced with 20%: 80% PCDTBT: PCBM volumetric ratio, and the power conversion efficiency of the produced solar cell was found to be 0.85%.

Keywords: Solar Cell, PCDTBT, PCBM, Electrical Characterization, Optical Characterization

Geliş: 05/04/2019, Düzeltme: 30/05/2019, Kabul: 11/06/2019

I. GİRİŞ

Organik yarıiletken malzemeler elektronik, optik ve manyetik özelliklerinden dolayı yıllardır ilgi çeken malzemeler olmuşlardır. Bu malzemelerin elektronik cihaz üretimi alanında düşük maliyet, yapısal esneklik, kolay işlenebilirlik ve geniş alan üretimi uygulamalarına uygunluk gibi potansiyel avantajları bulunmaktadır. Bu nedenle, elektronik cihaz üretiminde Schottky diyotları, güneş hücreleri, alan etkili transistörler ve ışık yayıcı diyotlar gibi bir çok uygulamaları mevcuttur [1-5]. Organik yarıiletkenler arasında poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole) (PCDTBT) ve [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM)'in elektronik aygıt üretiminde kullanılması araştırmacılar tarafından son zamanlarda ilgi gören bir konu olmuştur [6-11]. Özellikle, PCBM'in diğer bir türevi olan PC₇₁BM kullanılarak yığın heteroeklem (dağılmış heteroeklem) yapısında üretilen güneş hücrelerinde kayda değer güç dönüştürme verimleri ve etkin verimlilik süreleri elde edilmiştir [12-22]. Bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, PC₆₁BM ve PC₇₁BM kullanılarak üretilen diyot ve güneş hücrelerinin karakteristiklerinin benzer hacimsel oranlar için ve sadece oda sıcaklıklarında incelendiği görülmektedir. Maliyet açısından incelendiğinde PC₆₁BM'in PC₇₁BM'e göre çok daha avantajlı bir malzeme olduğu görülmektedir. Ancak, PC₆₁BM kullanılarak üretilen diyotlar üzerinde sıcaklığa bağlı detaylı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmayı gerçekleştirmekteki temel motivasyonumuz, PC₆₁BM kullanılarak üretilen bir PCDTBT:PC₆₁BM tabanlı bir organik diyotun sıcaklığa bağımlı karakterizasyonunun yapılmasıdır. Elde edilen sonuçlar ışığında üretilecek bir organik güneş hücresinin en yüksek verimle çalışacağı sıcaklığın tahmin edilmesi ve bu sıcaklıkta özelliklerinin incelenmesi mümkün olacaktır.

Bahsedilen uygulamalar arasında özellikle diyotların ve güneş hücrelerinin çalışma prensipleri temel olarak birbirine benzemektedir. Her iki uygulamada da üretilen cihazların çalışması ve karakteristik özellikleri, cihaz içerisinde oluşan iç elektrik alanın özellikleri ile yakından ilişkilidir. Bu nedenle, üretilen bir diyotun başarılı olarak çalışması durumunda, diyotta kullanılan aynı organik katmana sahip bir güneş hücresi üretilmesi, üretilen aygıtın fonksiyonelliğinin tam olarak incelenmesi ve açığa çıkarılması mümkün olabilir. Literatür incelendiğinde de, yüksek verime sahip başarıyla üretilmiş güneş pillerinde polimer arayüz olarak %20 PCDTBT ve %80 PC₇₁BM karışımı kullanılarak üretilen cihazlar olduğu görülmektedir [15-22]. Bu sebeple ilk olarak, Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik metal-polimer yarıiletken (OMPY) Schottky bariyer diyotları (SBD), polimer arayüz olarak %20 PCDTBT ve %80 PC₆₁BM karışımı kullanılarak üretilmiştir. Üretilen diyotların 240 - 350 °K sıcaklık aralığında akım-voltaj ölçümleri yapılarak, bu sıcaklıklardaki diyot idealite faktörü n , doyum akımı I_0 ve potansiyel bariyer yüksekliği ϕ_{b0} gibi karakteristik özellikleri ve bu özelliklerin sıcaklığa bağımlılığı analiz edilmiştir. Bu analizler kullanılarak, diyotun organik katmanında kullanılan karışımın, bir güneş hücresi üretimine de uygunluğu test edilmiştir. İkinci aşamada, diyot üretiminde elde edilen başarılı sonuçlara dayanılarak, aynı organik katmanın kullanıldığı ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag organik güneş hücresi %20:%80 PCDTBT:PC₆₁BM hacimsel oranına sahip olacak şekilde üretilmiş ve hücre karakteristikleri incelenmiştir.

II. DENEY

A. Ag/n-Si/PCDTBT:PCBM/Au ORGANİK DİYOTLARIN ÜRETİMİ

Bu çalışmada kullanılan PC₆₁BM ve PCDTBT organik polimer malzemeleri Sigma Aldrich Ltd. Şirketinden temin edilmiştir. Organik arayüzey tabakası oluşturmak için bir karışım hazırlanarak Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au OMPY SBD'lerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

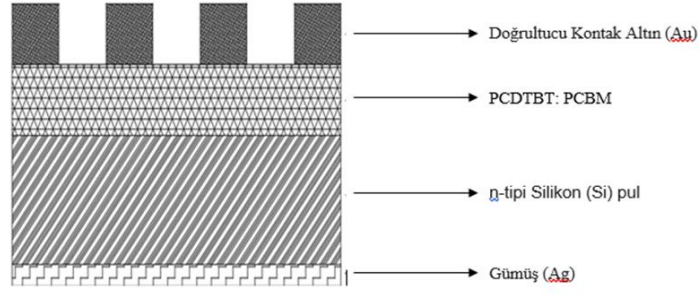
Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au OMPY SBD üretim işleminin ilk aşaması, diyotlara alttaş olarak kullanılacak Si pulların hazırlanmasıdır. Bu işlem için n-tipi, <100> yönelime sahip tek kristal silisyum (n-Si) pullar alttaş malzemesi olarak kullanılmıştır. Si pullar 350±25 µm kalınlığında ve birer yüzü fabrikasyon olarak parlatılmış şekilde temin edilmiştir. Deneysel işlemlere başlamadan önce ultrasonik banyo ile Si pullar için daha hızlı ve etkili bir temizlik yapılması sağlanmıştır. Si pul RCA temizleme yöntemi ile kimyasal olarak temizlenmiştir [26]. Temizlik sonrası Helyum (He) inört gazı ile Si pulların yüzeyinde oluşabilecek oksit tabakalarını engellemek için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Üretim işleminin ikinci aşamasında omik kontak oluşturulması planlanmıştır. Bu amaç için üretilecek Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au OMPY SBD'lerin kontakları için kullanılacak malzemeler iş fonksiyonuna uygun seçilip kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Temizlenen Si pulların mat(arka) yüzeyi omik kontak oluşturmak amacıyla herhangi bir maskeleyme yapılmaksızın ~250 nm kalınlığında gümüş (Ag) ile termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kontakların kaplama işleminde Düzce Üniversitesi Fizik Bölümü Numune Hazırlama Laboratuvarına ait Nanovak NVBJ-300TH marka termal buharlaştırma kaplama sistemi kullanılmıştır. Bu sistem kullanılarak kaplanan Ag'nin kalınlığı sistemde bulunan kuartz dedektör yardımıyla bulunmuştur.

Üretim işleminin üçüncü aşamasında diyotların organik katmanı olarak kullanılacak polimer karışımın oluşturulması planlanmıştır. Bu amaç için satın alınan toz halindeki polimerlerin öncelikle sıvı çözelti haline getirilmesi gerekmektedir. PCDTBT ve PC₆₁BM organik polimerlerin ortak çözücüsü klorobenzen olduğu için, her bir polimer için farklı tüplerde 3 saat süreyle 60°C'de 25 mg/mL'lik çözeltiler oluşturacak şekilde karıştırma işlemi manyetik balıklar aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde Dragon Lab M57-H550-Pro markalı cihaz kullanılmıştır. Polimerler çözeltilerinin hazırlanmasından sonra, polimer karışımı %20 PCDTBT ve %80 PC₆₁BM hacimsel oranına sahip olacak şekilde 12 saat boyunca homojen bir çözelti elde etmek için 60°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmışlardır.

Üretim işleminin dördüncü aşamasında, hazırlanan polimer karışımın alttaşlar üzerine kaplanması planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda temizlenmiş olan Si pulların parlatılmış yüzeyine Specialty Coating Systems G3 marka spin kaplama cihazı kullanılarak, 1500 devir/dakika sabit dönme hızıyla 30 saniye süreyle polimer kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama sonucunda elde edilen PCDTBT: PC₆₁BM tabakasının kalınlığı kesit alanı görüntü alma yöntemi kullanılarak FEI Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla yaklaşık 100 nm olarak ölçülmüştür. Kaplama işleminin tamamlanmasının ardından numuneler için 80°C'de yaklaşık 15 dakika ısı işlem gerçekleştirilerek organik yüzeyde bulunan çözücünün buharlaşması sağlanmıştır.

Üretim işleminin son aşamasında, diyotların doğrultucu özellik göstermesi için gerekli olan doğrultucu kontak kaplanması işlemi planlanmıştır. Doğrultucu kontak oluşturmak için Au metali kullanılmıştır. Kaplama işlemi Nanovak NVBJ-300TH marka termal buharlaştırma cihazı aracılığıyla yapılmıştır. Kontakların kaplanması için paslanmaz çelikten üretilmiş ve üzerinde 1 mm çapa sahip delikler olan özel yapım bir maske kullanılmıştır. Numunelerin üzerine bu maske yardımıyla dairesel şekilli Au kontaklar kaplanmıştır. Doğrultucu kontakların kalınlığı cihaz üzerindeki kalınlık monitörü ile takip edilerek, bu kalınlığın yaklaşık olarak 250 nm olması sağlanmıştır. Üretilen diyotların yapısı Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.

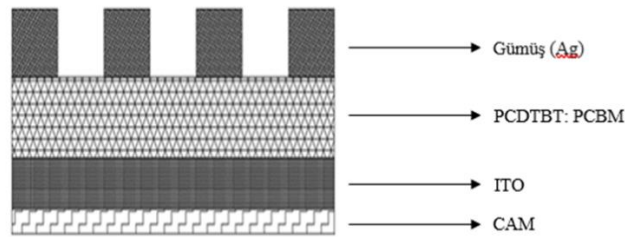


Şekil 1. Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik diyotunun yapısının şematik gösterimi.

B. ITO/PCDTBT:PCBM/Ag ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN ÜRETİMİ

Bu çalışmada kullanılan PC₆₁BM ve PCDTBT organik polimer malzemeleri Sigma Aldrich Ltd. Şirketinden temin edilmiştir. Organik ara yüzey tabakası oluşturmak için bir karışım hazırlanarak ITO/PCDTBT: PC₆₁BM /Ag organik güneş hücresinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

PCDTBT ve PC₆₁BM ilave bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Toz halindeki polimerlerin öncelikle sıvı çözelti haline getirilmesi gerekmektedir. PCDTBT ve PC₆₁BM organik polimerlerin ortak çözücüsü klorobenzen olduğu için, farklı tüplerde 6 saat süreyle 60°C’de 20 mg/mL’lik çözeltiler oluşturacak şekilde karıştırma işlemi manyetik balıklar aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Polimer karışımı %20:%80 PCDTBT: PC₆₁BM hacimsel oranına sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. ITO kaplı cam alttaşlar önce izopropil alkolde ve daha sonra bir ultrasonik temizleyicide saf su ile temizlenmiştir. Hazırlanan karışım temizlenen alttaşlar üzerine Specialty Coating Systems G3 marka spin kaplama cihazı kullanılarak, 1000 devir/dakika sabit dönme hızıyla kaplanmıştır. Kaplama sonucunda elde edilen PCDTBT: PC₆₁BM tabakasının kalınlığı kesit alanı görüntü alma yöntemi kullanılarak FEI Quanta FEG 250 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla yaklaşık 150 nm olarak ölçülmüştür. Cihazın karakterizasyonu için gerekli Gümüş kontaklar Nanovak NVBJ-300TH marka termal buharlaştırma cihazı aracılığıyla kaplanmıştır. Üretilen güneş hücresinin yapıları Şekil 2’de şematik olarak gösterilmiştir.

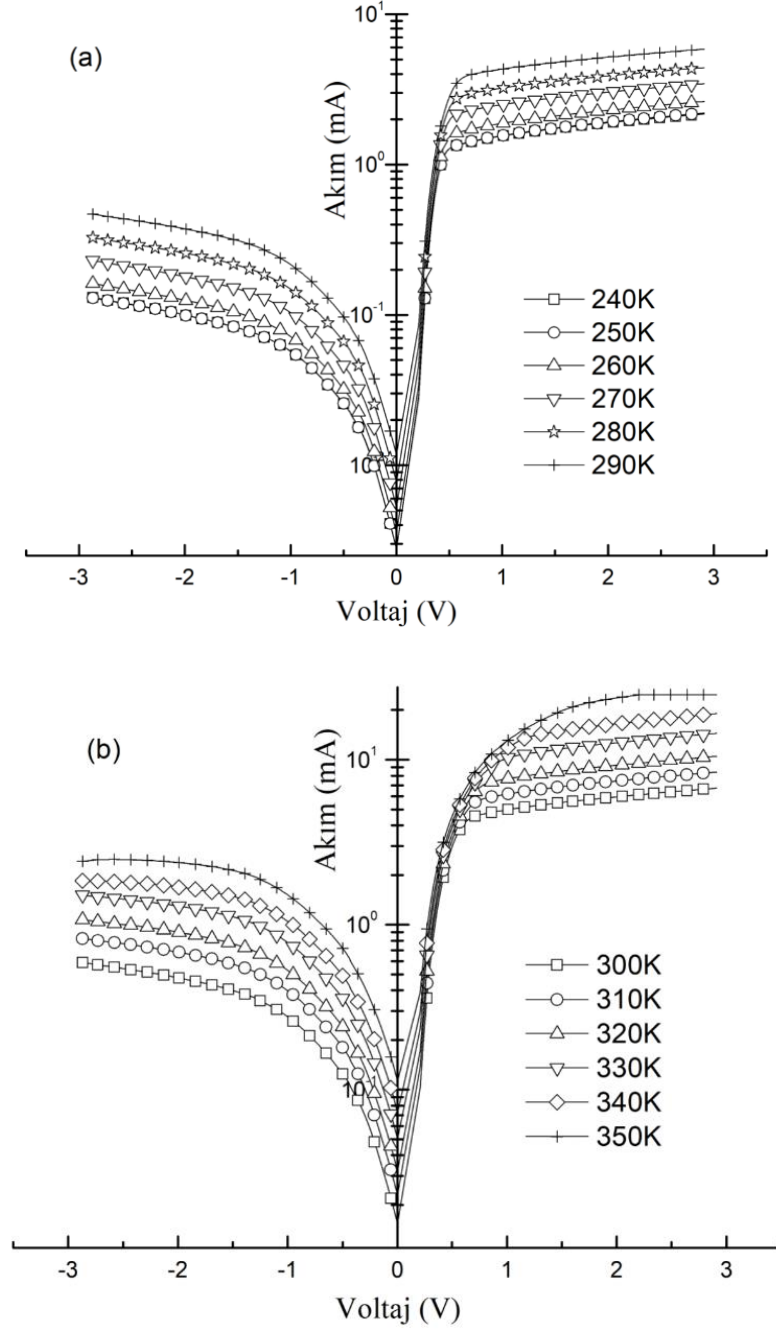


Şekil 2. ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag organik güneş hücresinin yapısının şematik gösterimi.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik diyotlarının akım-voltaj (I-V) karakteristikleri Şekil 3’de yarı-logaritmik skala ile gösterilmiştir. Şekilden I-V davranışının doğrultucu bir karakteristik gösterdiği

görülmektedir. Bir başka deyişle, negatif voltaj bölgesinde oluşan ters akımın değeri ve voltaja bağlı değişimi daha zayıfken, pozitif voltaj bölgesinde oluşan ileri akımın değeri nispeten daha yüksek ve düşük voltaj değerlerinde voltaja eksponansiyel bir bağımlılık gösterdiği görülmektedir. Yani, I-V karakteristiği asimetrik bir davranış göstermektedir. Buradan Ag/n-Si/PCDTBT: PC₆₁BM /Au doğrultucu arayüzünün yapılan üretim sonucu başarıyla oluşturulduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Ag/n-Si/PCDTBT: PC₆₁BM /Au organik diyotunun (a) 240 – 290 K ve (b) 300 – 350 K aralıklarında I-V karakteristiklerinin yarı-logaritmik skalada gösterimi.

Bir diyotun I-V karakteristiği,

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV - IR}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{q(V - IR)}{kT}\right)\right] \quad (1)$$

ve

$$I_0 = AR^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{b0}}{kT}\right) \quad (2)$$

denklemleriyle açıklanabilir [24]. Burada I_0 doyum akımını, q elektron yükünü, V uygulanan voltajı, n diyotun ideal bir diyot karakteristiğine ne kadar yaklaştığını gösteren idealite faktörünü, k Boltzman sabitini, R^* Richardson sabitini, T Kelvin olarak ortam sıcaklığını ortam sıcaklığını, A ise diyot alanını, ϕ_{b0} ise bariyer yüksekliğini temsil etmektedir. Denklemlerden görüldüğü gibi, bir diyotun I-V karakteristiği ekponansiyel bir davranış sergilemektedir. Bu davranışın daha rahat gözlemlenebilmesi ve analizlerin daha rahat yapılabilmesi için, üretilen diyotların I-V karakteristikleri tüm sıcaklık değerlerinde yarı-logaritmik skala ile çizilmiştir.

Üretilen Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik diyotunun yüzey alanı $7,85 \times 10^{-7}$ m² olarak ölçülmüştür. Diyotun ideal bir diyot karakteristiğine ne kadar yaklaştığını gösteren idealite faktörü n ,

$$n = \frac{q}{kT} \frac{d(V)}{d(\ln(I))} \quad (3)$$

denkleminde hesaplanabilir. Diyotun farklı sıcaklıklardaki n değerleri, Şekil 3'te verilen yarı logaritmik I-V grafiklerinin ileri besleme bölgesindeki doğrusal kısımların eğimlerinin kullanılmasıyla hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik diyotunun farklı sıcaklıklarda idealite faktörleri.

Sıcaklık (K°)	n	Sıcaklık (K°)	n
240	1,90	300	1,87
250	1,85	310	1,93
260	1,80	320	1,97
270	1,80	330	2,06
280	1,83	340	2,14
290	1,86	350	2,26

Tablodan görüldüğü gibi, Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun idealite faktörünün değeri 1,80 ile 2,26 arasında düzenli olarak değişmekte ve 240 – 270 K arası sıcaklık arttıkça azalmakta, 260 – 270 K sıcaklık değerlerinde en küçük değerine ulaşmakta ve daha sonra 350 K sıcaklık değerine kadar sıcaklık arttıkça artmaktadır. İdealite faktörü diyotun saf termo-iyonik emisyon davranışına ne kadar uyduğunu gösterir, ve değerinin en ideal durumda 1 veya ideal olmayan durumlarda ise 1'e yakın olması beklenir [25]. İdealite

faktörü aynı zamanda akım taşıyıcıların deplesyon bölgesini geçerken rekombinasyon ihtimalleri ile ilgilidir ve bu nedenle arayüz düzgünlüğünün de bir göstergesidir. Gözlemlenen idealite faktörleri, diyotların I-V davranışının tüm sıcaklıklar için ideale yakın bir karakteristik gösterdiği görülmektedir. İdeal durumdan küçük sapmaların arayüz düzgünlüğü ve kontak kalitesi gibi etkenlerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Pürüzsüz bir arayüz, doğrultucu karakteristik için önemli bir özelliktir. İdealite faktörünün değerinin 1 civarında olması, bu değer geçeri olduğu bölgeler için yük taşıyıcıların rekombinasyonlarının cihazın nötral alanlarında gerçekleştiği anlamına gelmektedir. İdealite faktörünün 2 civarında veya daha fazla olduğu bölgelerde, yük taşıyıcıların rekombinasyonlarının baskın olarak cihazın deplesyon bölgesi civarında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu durum elektron ve boşlukların deplesyon bölgesinde yüksek rekombinasyon olasılıklarına sahip olmalarıyla açıklanabilir [26]. İdealite faktörünün değeri aynı zamanda benzer organik katmanlar kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin de dolun faktörü değerini etkiler. İdealite faktörünün değerinin artması, dolun faktörünün değerini de azaltacaktır ve bu da bir güneş hücresi için istenmeyen bir durumdur. Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun idealite faktörünün sıcaklık bağımlılığı incelendiğinde yaklaşık olarak 250 – 300 °K sıcaklık aralığında ideale en yakın davranış gösterdiği görülmektedir. Bu durumda, PCDTBT:PC₆₁BM aktif katmanı kullanılarak üretilecek bir güneş pilinin en iyi performansı bu aralıkta göstereceği anlaşılmaktadır.

Benzer şekilde, diyotun farklı sıcaklıklardaki doyum akımı I_0 değerleri, Şekil 3'te verilen yarı logaritmik I-V grafiklerinin ileri besleme bölgesindeki doğrusal kısımların I-eksenini kestiği noktaların kullanılmasıyla hesaplanabilir. Hesaplanan I_0 değerleri kullanılarak, yine diyotun önemli bir karakteristiği olan 0 potansiyel bariyeri ϕ_{b0} değerleri, Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanabilir. Tüm hesaplar sonucu elde edilen I_0 ve ϕ_{b0} değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir. Hesaplar yapılırken, örneklerimiz için Richardson sabitinin (R^*) deneysel değeri elimizde bulunmamaktadır. Bu durumda genel olarak kabul gören bir uygulama olarak, serbest elektronlar için geçerli olan $120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ değerinin kullanılması hesaplarımızın sonucunu çok etkilemeyecektir [27, 28].

Tablo 2. Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik diyotunun farklı sıcaklıklarda doyum akımı I_0 ve potansiyel bariyeri ϕ_{b0} değerleri.

Sıcaklık (°K)	I_0 (mA)	ϕ_{b0} (eV)
240	0,000135	0,219
250	0,000147	0,229
260	0,000189	0,234
270	0,000312	0,233
280	0,000536	0,230
290	0,000935	0,226
300	0,001351	0,226
310	0,002337	0,221
320	0,003625	0,218
330	0,006576	0,209
340	0,010431	0,204
350	0,018064	0,195

I_0 doyum akımı, diyotun deplesyon bölgesinden difüzyon ile içeri veya dışarı hareket eden yük taşıyıcıların hareketleri sonucu oluşmaktadır ve değeri belirlenen bir sıcaklık için uygulanan voltajdan bağımsızdır. Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun I_0 değerleri incelendiğinde, doyum akımının sıcaklık arttıkça düzenli olarak arttığı görülmektedir. Bu sıcaklık bağımlılığı, I_0 akımının kaynağının azınlık yük taşıyıcıların termal uyarılması olması nedeniyle açıklanan bir durumdur. Genel kural olarak sıcaklıktaki her 10 °K artışın doyum akımının değerinin iki katına çıkmasıyla sonuçlanacağı rapor edilmiştir [29]. Elde edilen sonuçlar, Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun bu kurala hata limitleri içinde uyduğunu göstermektedir.

Potansiyel bariyeri ϕ_{b0} ise, diyot içerisinde oluşan elektrik alandan dolayı oluşur ve yük taşıyıcıların deplesyon bölgesinden serbestçe geçmelerini engeller. Tablo incelendiğinde, ϕ_{b0} değerlerinin 240-260 K sıcaklık aralığında düzenli olarak artarken, 260-270 K aralığında maksimum değerine ulaşmakta olduğu, 270-350 K aralığında ise düzenli olarak azaldığı görülmektedir. ϕ_{b0} değerlerinin sıcaklığa bağımlı bu davranışı akım mekanizması üzerinde hem termo-iyonik akımın hem de tünelleme akımının etkin olmasıyla açıklanabilir [30-35]. Eşitlik 1'e göre, yalnızca termo-iyonik akımın etkin olduğu durumlarda sıcaklık arttıkça ϕ_{b0} değerinin düzenli olarak azalması beklenir. Ancak, her iki akım mekanizmasının da etkin olduğu durumlarda, sıcaklık arttıkça belirli bir sıcaklık değerine kadar ϕ_{b0} değerinin önce artıp, maksimum bir değere ulaştıktan sonra azalması beklenen bir durumdur [31]. Bu durumda toplam akım mekanizmasının, tünelleme akımı tarafından maskelendiği söylenebilir. Düşük sıcaklıklarda tünelleme akımının değerinin artması, ϕ_{b0} değerlerinin beklenenden daha düşük değere sahip olmasına sebep olduğundan, ϕ_{b0} değerinin sıcaklık arttıkça azalması davranışı ancak sıcaklık 260 K değerini aşınca gözlemlenmiştir.

Yapılan analizler sonucu, Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun organik katmanı olan PCDTBT:PC₆₁BM karışımının, bir diyotun temel fonksiyonunu göstermesi için işlevini başarıyla yerine getirdiği söylenebilir. Bu durumda, bu katman kullanılarak üretilcek ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag organik güneş hücresinde de bu işlevi yerine getireceğini düşünmek olağandır. Bu önerinin doğruluğunu test etmek için ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag güneş hücresi %20:%80 PCDTBT:PC₆₁BM hacimsel oranına sahip olacak şekilde üretilmiştir.

Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au diyotunun idealite faktörünün sıcaklık bağımlılığı incelendiğinde yaklaşık olarak 250 – 300 K sıcaklık aralığında ideale en yakın davranış gösterdiği görüldüğünden, üretilen PCDTBT(20):PC₆₁BM(80) güneş hücresinin oda sıcaklığındaki karakteristik özellikleri AM 1.5 güneş radyasyonu altında Akım Yoğunluğu (J) – Voltaj (V) davranışları kaydedilerek incelenmiştir. Tüm filmlerin J-V karakteristikleri geleneksel olarak daha anlaşılabilir olabilmesi için -1 ile çarpılarak Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, güneş hücresinin başarı ile üretildiği ve temel işlevini yerine getirdiği görülmektedir.

Bir güneş hücresinin işlevselliğinin göstergesi olarak kabul edilen en önemli parametreler hücreden alınabilecek maksimum güç (P_{maks}), dolun faktörü (Fill Factor - FF) ve güç dönüştürme verimi (η) olarak sıralanabilir. Bu parametrelerden FF [36],

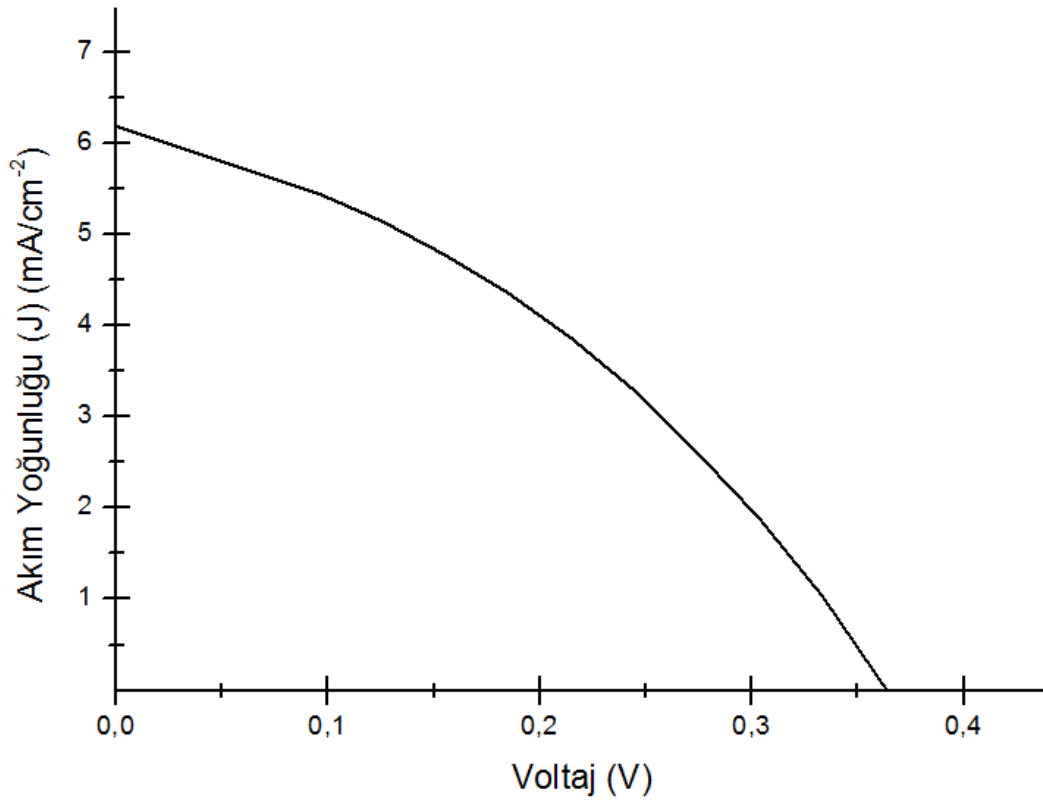
$$FF = \frac{P_{maks}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{J_{maks} \times V_{maks}}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (4)$$

olarak ifade edilebilir. Burada I_{maks} hücrenin P_{maks} noktasında ürettiği akım, V_{maks} hücrenin P_{maks} noktasında sahip olduğu gerilim, I_{sc} hücrenin kısa devre akımı ve V_{oc} ise hücrenin sağlayabileceği maksimum gerilim olan

açık devre voltajıdır. Buna ek olarak, bir güneş hücresinin üzerine düşen ışık enerjisi miktarının ne kadarının elektrik enerjisine dönüştürülebildiğinin göstergesi olan güç dönüştürme verimi η [36],

$$\eta = \frac{P_{maks}}{P_{gelen}} \quad (5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada P_{gelen} güneş hücresinin birim yüzey alanı üzerine gelen ışık enerjisinin gücünü göstermektedir. AM 1.5 güneş radyasyonu için bu değer 100 mW/cm^2 'dir. Bu parametrelerin eşitlik 4 ve eşitlik 5 kullanılarak PCDTBT(20):PC₆₁BM(80) güneş hücresi için V_{oc} değeri 0,364 V, J_{sc} değeri 6,20 mA/cm^2 , P_{maks} değeri 0,85 W, FF değeri 0,36 ve η değeri 0,0085 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. PCDTBT(20):PC₆₁BM(80) güneş hücresinin J-V karakteristiği.

PC₇₁BM tabanlı organik güneş hücreleri üzerinde daha önceden çeşitli çalışmalar yapılmıştır [15-22]. Bu çalışmalarda, aktif bölgedeki organik karışımdaki PC₇₁BM oranının % 67 ile % 80 arasında değiştirilerek kullanıldığı saptanmıştır. Yapılan incelemeler sonucu PC₇₁BM kullanılarak elde edilen V_{oc} değerlerinin, 0,62 – 0,93 V aralığında değiştiği görülmektedir. Benzer şekilde, η değerleri ise 0,0378 – 0,0677 aralığında değişmektedir. Bu değerler bizim sonuçlarımız ile kıyaslandığında, ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag güneş hücresinin sahip olduğu V_{oc} değerinin, literatürdekiler ile kıyaslanabilir derecede başarılı olduğu görülmektedir. Ancak, η değerleri için aynı durum geçerli değildir. ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag güneş hücresinin veriminin, literatürdekilerle kıyaslanamayacak kadar düşük olduğu görülmektedir. Şekil 5 incelendiğinde, bunun sebebinin ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag güneş hücrelerinin sahip olduğu I_{sc} akım değerlerine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. I_{sc} 'nin göreceli olarak düşük olması, güneş pilinden elde edilebilecek

akımın azlığını gösterse de, bu değer kontak malzemesinin türü ve kontak alma metoduna şiddetle bağlıdır. Yani güneş hücresinin iç özellikleri kadar, elektrot kontaklarının da özelliklerinden etkilenmektedir. Bunun yanısıra, aktif katmanda PC₆₁BM yerine PC₇₁BM türevinin kullanılmasının da verim üzerinde etkili olabileceği düşünülmektedir [15-22]. Bunlara ek olarak, bu yapılarda elektrotlar ile güneş hücresi arasına eklenen boşluk ve elektron transfer katmanlarının, arayüzdeki doğrultucu davranışı engelleyerek yük taşıyıcı transferini artırdığı da bilinmektedir [37-39].

Tüm bu bahsedilen sebeplerden dolayı, üretilen ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag güneş hücresinin literatürde farklı şekillerde üretilen PCBM tabanlı organik güneş hücreleri veya ticari olarak kullanılan inorganik güneş hücreleri ile rekabet edecek niteliklere bu aşamada sahip olmadığı görülmektedir. Ancak, üretilen hücre bir ön çalışma niteliği taşımaktadır. Bu hücrenin yapısında yapılacak değişiklikler ve elektrotlar üzerinde yapılacak geliştirmeler ile diğer organik güneş hücreleri ile rekabet edebilecek karakteristiklere sahip olmaları mümkün olabilecektir. Bu çalışmanın devamı olarak, üretilen PCDTBT(20):PCBM(80) güneş hücresinin yapısında ITO/PCDTBT:PC₆₁BM arayüzüne ve PCDTBT:PC₆₁BM/Ag arayüzüne boşluk ve elektron transfer katmanları eklenerek yapılacak değişiklikler ile bu hücrenin veriminin kaydedeğer miktarda artırılması planlanmaktadır.

IV. SONUÇ

Bu çalışmanın ilk aşamasında Ag/n-Si/PCDTBT:PC₆₁BM/Au organik metal-polimer yarıiletken OMPY SBD'leri polimer arayüz olarak %20 PCDTBT ve %80 PCBM karışımı kullanılarak başarıyla üretilmiştir. Üretilen diyotların çeşitli sıcaklıklarda elektriksel özelliklerinin karakterizasyonu için I-V ölçümleri 240 - 350 °K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak bu sıcaklıklardaki diyot idealite faktörü n , doyum akımı I_0 ve potansiyel bariyer yüksekliği ϕ_{b0} gibi karakteristik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen verilere dayanılarak ve bu özelliklerin sıcaklığa bağımlılığı analiz edilmiştir. Diyotların idealite faktörlerinin değerlerinin 1,80 ile 2,26 arasında düzenli olarak değiştiği, sıcaklık arttıkça azalarak 260 – 270 °K sıcaklık değerlerinde en küçük değerine ulaştığı ve daha sonra 350 K sıcaklık değerine kadar arttığı gözlemlenmiştir. Diyotların ϕ_{b0} değerlerinin ise 240-260 K sıcaklık aralığında düzenli olarak artıp, 260-270 K aralığında maksimum değerine ulaşmakta olduğu, 270-350 K aralığında ise düzenli olarak azaldığı görülmüştür. Bu davranışların sebepleri literatürde daha önce karşılaşılan durumlarla da kıyaslanarak açıklanmıştır. Yapılan tüm analizler sonucu Ag/n-Si/PCDTBT:PCBM/Au diyotunun başarıyla üretildiği sonucuna varılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, diyot üretiminde elde edilen başarılı sonuçlara dayanılarak, aynı aktif katmanın kullanıldığı ITO/PCDTBT:PC₆₁BM/Ag organik güneş hücresi %20:%80 PCDTBT:PCBM hacimsel oranına sahip olacak şekilde üretilmiştir. Üretilen güneş hücresinin optoelektronik karakterizasyonu için J-V ölçümleri AM 1.5 güneş radyasyonu altında yapılmıştır. Ölçümlerden elde edilen veriler kullanılarak yapılan analizler sonucu, güneş hücresinin başarıyla işlevini yerine getirdiği ve % 0,85 güç dönüştürme verimine sahip olduğu görülmüştür. Tüm bunlara rağmen, üretilen güneş hücresinin η değerini literatürdeki ve ticari olarak kullanılan hücrelerle kıyaslanabilecek kadar yüksek olmadığı görülmüştür. Literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak, η değerini artırmak için PC₆₁BM yerine PC₇₁BM türevinin kullanılması, elektrotlar ile güneş hücresi arasına boşluk ve elektron transfer katmanlarının eklenmesi gibi, çalışmanın devamı olarak planlanabilecek önerilerde bulunulmuştur.

V. KAYNAKLAR

- [1] P. Stallinga, H. L. Gomes, M. Murgia, K. Müllen, " Interface state mapping in a Schottky barrier of the organic semiconductor terrylene," *Organic Electronics*, vol. 43, no.3, 2002.
- [2] J. Lei, W. Liang, C. J. Brumlik, C. R. Martin, "A new interfacial polymerization method for forming metal/ conductive polymer Schottky barriers", *Synthetic Metals*, vol. 47, pp. 351,1992.
- [3] M. Willander, A. Assadi, C. Svensson, "Polymer based devices their function and characterization," *Synthetic Metals*, vol. 55, pp. 4099-4104, 1993.
- [4] R. M. Metzger, "Unimolecular Electrical Rectifiers", *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 9, pp. 3803, (2003).
- [5] R. K. Gupta, R. A. Singh, "Metal/semiconductive polymer Schottky device," *Applied Physics Letters*, vol. 16, pp. 253, 2005.
- [6] H. Noh, A. J. Diaz and S. D. Solares, "Analysis and modification of defective surface aggregates on PCDTBT: PCBM solar cell blends using combined Kelvin probe, conductive and bimodal atomic force microscopy", *Beilstein Journal Of Nanotechnology*, vol. 8, pp. 579-589, 2017
- [7] E. Klump, I. Constantinou, T.H. Lai and F. So, "Utilizing Forster resonance energy transfer to extend spectral response of PCDTBT:PCBM solar cells", *Organic Electronics*, vol. 42, pp. 87-92, 2017.
- [8] W. Guo, K. Zheng and W. Xie, "Efficiency enhancement of inverted polymer solar cells by doping NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocomposites in PCDTBT:PCBM active layer", *Solar Energy Materials And Solar Cells*, vol. 124, pp. 126-132, 2014.
- [9] T. Clarke, J. Peet, A. Nattestad, "Charge carrier mobility, bimolecular recombination and trapping in polycarbazole copolymer:fullerene (PCDTBT:PCBM) bulk heterojunction solar cells", *Organic Electronics*, vol. 13, no. 11, pp. 2639-2646, 2012.

- [10] P. A. Staniec, A. J. Parnell and A.D.F. Dunbar, "The Nanoscale Morphology of a PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blend", *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 499-504, 2011.
- [11] F. Etzold, I. A. Howard and R. Mauer, "Ultrafast Exciton Dissociation Followed by Nongeminate Charge Recombination in PCDTBT:PCBM Photovoltaic Blends", *Journal of The American Chemical Society*, vol. 133, no. 24, pp. 9469-9479, 2011.
- [12] F. Lombeck, S. Müllers, H. Komber, S. M. Menke, A. J. P. Patrick, J. C. Christopher, R. Mc N. Richard H. F. M. Sommer. "Benzoyl side-chains push the open-circuit voltage of PCDTBT/PCBM solar cells beyond 1 V", *Organic Electronics*, vol. 49, pp. 142-151, 2017.
- [13] N. Blouin, A. Michaud and M. Leclerc, "A low-bandgap poly (2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cell", *Advanced Materials*, vol. 19, no. 17, pp. 2295-2300, 2007.
- [14] C.H. Peters, I.T. Sachs-Quintana, J.P. Kastrop, S. Beaupré, M. Leclerc, M.D. McGehee "High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes", *Advanced Energy Materials*, vol. 1, pp. 491, 2011.
- [15] L. Zhao, S. Zhao, Z. Xu, W. Gong, Q. Yang, X. Fan, X. Xu, "Influence of morphology of PCDTBT:PC71BM on the performance of solar cells", *Applied Physics A*, vol. 114, no. 4, pp. 1361-1368, 2014.
- [16] M. A. R. Yusoff, H. P. Kim, J. Jang, "Inverted organic solar cells with TiO_x cathode and graphene oxide anode buffer layers", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 109, pp. 63-69, 2013.
- [17] Z. Liu, H. Ju, E.-C. Lee, "Improvement of polycarbazole-based organic bulk-heterojunction solar cells using 1,8-diiodooctane", *Applied Physics Letters*, vol. 103, 2013.
- [18] J. Liu, L. Chen, B. Gao, X. Cao, Y. Han, Z. Xie, L. Wang, "Constructing the nanointerpenetrating structure of PCDTBT:PC70BM bulk heterojunction solar cells induced by aggregation of PC70BM via mixed-solvent vapor annealing", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 6216, 2013.
- [19] D. H. Wang, K. H. Park, J. H. Seo, J. Seifter, J. H. Jeon, J. K. Kim, J. H. Park, O. O. Park, A. J. Heeger, "Enhanced power conversion efficiency in PCDTBT/PC70BM bulk

- heterojunction photovoltaic devices with embedded silver nanoparticle clusters", *Advanced Energy Materials*, vol. 1, pp.766, 2011.
- [20] Y. Zhu, X. Xu, L. Zhang, J. Chen, Y. Cao, "High efficiency inverted polymeric bulk-heterojunction solar cells with hydrophilic conjugated polymers as cathode interlayer on ITO", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 97, pp.83-88, 2012.
- [21] J. Liu, S. Shao, G. Fang, B. Meng, Z. Xie, L. Wang, "High efficiency inverted polymer solar cells with transparent and work function tunable MoO₃-Al composite film as cathode buffer layer", *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 2774-2779, 2012.
- [22] G. Fang, J. Liu, Y. Fu, B. Meng, B. Zhang, Z. Xie, L. Wang, "Improving the nanoscale morphology and processibility for PCDTBT-based polymer solar cells via solvent mixtures", *Organic Electronics*, vol.13, pp. 2733, 2012.
- [23] K.A. Reinhardt. W. Kern, "Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology", 2nd ed., William Andrew Publishing, New York, 2008.
- [24] E.H. Rhoderick, Metal–Semiconductor Contacts, *Oxford University Press*, Oxford, 1978. pp. 121–136.
- [25] C. Temirci, B. Bati, M. Saglam, A. Türüt, "High-barrier height Sn/p-Si Schottky diodes with interfacial layer by anodization process", *Applied Surface Science*, vol.172, pp. 1–7, 2001.
- [26] M. Campos, L. O. C. Bulhoes, C. A. Lindino, "Gas-sensitive characteristics of metal/semiconductor polymer Schottky device", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol.87, no. 1-2, pp. 67, 2000.
- [27] T.P. Nguyen, P. Le Rendu, P. Molinie, V.H. Tran, "Electrical characterization of phenylene-vinylene oligomer based diodes", *Synthetic Metals*, vol. 85, no. 1–3, pp. 1357-1358, 1997.
- [28] John Wiley & Sons, "S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*", second ed., New York, 1981. pp. 256.
- [29] Bogart Theodore F., Jr: Published by USA "Electronic devices and circuits", *Merill Publishing Company*, 1986, no. 1, pp. 40.

- [30] S. Chand, J. Kumar, "Current transport in Pd₂Si/n-Si(100) Schottky barrier diodes at low temperatures", *Applied Physics A*, vol. 63, no. 2, pp. 171–178, 1996
- [31] K. Shenai, R.W. Dutton, "Current transport mechanisms in atomically abrupt metal-semiconductor interfaces", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 35, no. 4 -35, pp. 468, 1988.
- [32] A.S. Bhuiyan, A. Martinez, D. Esteve, "A new Richardson plot for non-ideal schottky diodes", *Thin Solid Films*, vol. 161, pp. 93-100, 1988.
- [33] R. Hackam, P. Harrop, "Electrical properties of nickel-low-doped n-type gallium arsenide Schottky-barrier diodes", *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 19, no. 12, pp. 1231, 1972.
- [34] J.H. Werner, H. Guttler, "Barrier inhomogeneities at Schottky contacts", *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp.1522, 1991.
- [35] Zs.J. Horvath, "A New Approach to Temperature Dependent Ideality Factors in Schottky Contacts", *Materials Research Society*, vol. 260, pp. 359, 1992.
- [36] Jenny Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press. ISBN 978-1-86094-, 2003ch. 340-9, pp. 12.
- [37] Y.J. Noh, S. I. Na and S.S. Kim, "Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol.117, pp. 139-144, 2013.
- [38] X. Li, W.C.H. Choy, F. Xie, S. Zhang, J. Hou, "Low-temperature solution-processed hydrogen molybdenum and vanadium bronzes for an efficient hole-transport layer in organic electronics", *US National Library of Medicine National Institutes of Health*, vol. 11, no.25(14), pp. 2051-2055, 2013.
- [39] X. Li, W.C.H. Choy, F. Xie, S. Zhang, J. Hou, "A Room-temperature solution-processed molybdenum oxide as a hole transport layer with Ag nanoparticles for highly efficient inverted organic solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, vol.1, pp. 6614-6621, 2013.