

Production and Characterization of P3HT:PCBM Photoactive Layer Based Inverted Polymer Solar Cells

İdris CANDAN^{1,*}  Yunus ÖZEN^{2,3} ¹Kocaeli University, Faculty of Arts and Science, Department of Physics, 41001, İzmit/KOCAELİ²Gazi University, Faculty of Science, Department of Physics, 06500, Yenimahalle/ANKARA³Gazi University, Photonics Application and Research Center, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

Article Info:

Research article

Received: 17/09/2019

Revision 24/10/2019

Accepted: 29/10/2019

Highlights

- Production of Inverted polymer solar cells (IPSC).
- Coating Metal oxide layer by using sputtering technique.
- Comparison of ETL effects on the P3HT:PCBM based IPSC.

Keywords

Inverted Polymer Solar Cells (IPSC)
 Metal Oxides
 P3HT:PCBM

In this study, inverted polymer solar cells (IPSC) with transparent metal oxides of tin oxide (SnO₂), titanium dioxide (TiO₂) and zinc oxide (ZnO) thin films were fabricated by using sputtering method and the solar cell structures of Glass/FTO/SnO₂/Polymer/MoO₃/Ag, Glass/FTO/TiO₂/Polymer/MoO₃/Ag and Glass/FTO/ZnO/Polymer/MoO₃/Ag were produced by using well-cleaned fluorine doped tin oxide coated glass (Glass/FTO) substrates and P3HT:PCBM polymer photoactive layer.

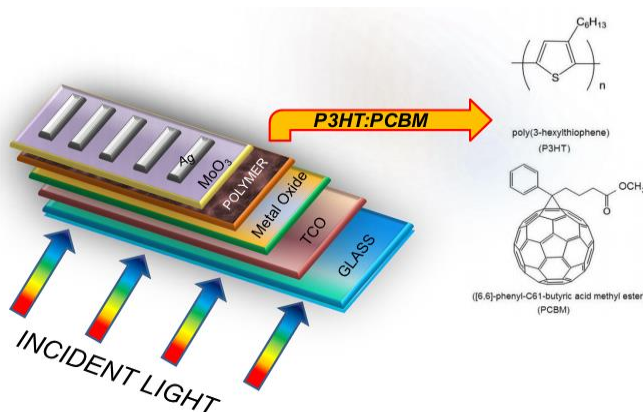


Figure A. Schematic representation of inverted polymer solar cell (IPSC) structure.

Purpose: In this study, the effects of transparent metal oxides as electron transport layer on photovoltaic performance of IPSC were investigated and the power conversion efficiencies (PCE) of cells with metal oxide layers of SnO₂, TiO₂ and ZnO were measured under AM 1.5 solar illuminations.

Theory and Methods: In order to analyze the effects of electron transport layers (ETL) of SnO₂, TiO₂ and ZnO inside polymer based IPSC, three different devices were coated onto high quality and well-cleaned FTO coated glass substrates as illustrated in Figure A. A sputtering system was used to growth all metal oxide layers. Then, a solution of blended P3HT:PCBM was spin coated onto Glass/FTO/metal oxide substrates with 600 rpm for 20 seconds and 1100 rpm for 9 seconds at room temperature. 10 nm molybdenum trioxide (MoO₃) as a anode buffer layer (ABL) and 100 nm silver (Ag) layers were coated by using a thermal deposition method.

Results: The Power conversion efficiencies (PCE) of IPSC with SnO₂, TiO₂ and ZnO layers were calculated as 1.62, 2.78 and 3.32 %, respectively. The device with sputtered SnO₂ demonstrated a short-circuit current (J_{SC}) of 6.1 mA/cm², open-circuit voltage (V_{OC}) of 0.74 V and fill factor (FF) of 35%, while the devices with device with sputtered TiO₂ indicated a J_{SC} of 9.9 mA/cm², V_{OC} 0.81 V and FF of 35% and the device with sputtered ZnO layer exhibited a J_{SC} of 8.1 mA/cm², V_{OC} 0.91 V and FF of 44%.

Conclusion: The photovoltaic performances of IPSC with different metal oxide layers showed that the cell with ZnO layer has higher PCE value than the cells with SnO₂ and TiO₂ layers.



P3HT:PCBM Fotoaktif Tabanlı Tersine Çevrilmiş Polimer Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

İdris CANDAN¹, * Yunus ÖZEN^{2,3}

¹Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 41001, İzmit/KOCAELİ

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500, ANKARA

³Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, 06500, ANKARA

Öz

Bu çalışmada, SnO₂, TiO₂ ve ZnO şeffaf metal oksit ince filmler kullanılarak tersine çevrilmiş güneş hücreleri üretildi. Cam/flor katkılı kalay oksit (Glass/FTO) alttaşlar ve P3HT:PCBM polimer foto-aktif katmanı kullanılarak Cam/FTO/SnO₂/Polimer/MoO₃/Ag, Cam/FTO/TiO₂/Polimer/MoO₃/Ag ve Cam/FTO/ZnO/Polimer/MoO₃/Ag güneş hücresi yapıları üretildi. Şeffaf metal oksitler püskürtme yöntemi, polimer tabası ise dönel kaplama yöntemi kullanılarak kaplandı. Kaplama sonrası SnO₂, TiO₂, ZnO ve P3HT:PCBM polimer katmanlarının yüzey morfolojileri Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) yardımı ile analiz edildi. Ayrıca, polimer katmanının kaplama sonrasında zamana göre kuruma süreci görüntülendi. Üretilen tersine çevrilmiş güneş hücrelerinde elektron taşıma tabakası olarak görev yapan şeffaf metal oksitlerin güneş hücrelerinin fotovoltaj performansına etkileri AM 1.5 Güneş altına incelendi ve püskürtme yöntemi ile kaplanan SnO₂, TiO₂ ve ZnO tabakalarına sahip hücrelerin güç dönüşüm verimlilikleri sırayla %1.62, %2.78 ve %3.32 olarak ölçüldü.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 17/09/2019
Düzeltilme: 24/10/2019
Kabul: 29/10/2019

Anahtar Kelimeler

Tersine çevrilmiş güneş hücreleri
Metal oksitler
P3HT:PCBM

Production and Characterization of P3HT:PCBM Photoactive Layer Based Inverted Polymer Solar Cells

Abstract

In this study, inverted polymer solar cells (IPSC) were produced by using transparent metal oxides of SnO₂, TiO₂ ve ZnO thin films. The solar cell structures of Glass/FTO/SnO₂/Polymer/MoO₃/Ag, Glass/FTO/TiO₂/Polymer/MoO₃/Ag and Glass/FTO/ZnO/Polymer/MoO₃/Ag were produced by using Glass/fluorine doped tin oxide (Glass/FTO) substrates and P3HT:PCBM polymer photoactive layer. A sputtering system was used to coat the transparent metal oxides and a spin coating system was used to deposit polymer layer. The surface morphologies of SnO₂, TiO₂, ZnO and P3HT:PCBM polymer layers analyzed by Atomic Force Microscope (AFM). Moreover, the drying process of the polymer layer over time after coating was pictured. The effects of transparent metal oxides as electron transport layer on photovoltaic performance of produced inverted polymer solar cells (IPSC) under AM 1.5 solar illumination was examined and the power conversion efficiencies (PCE) of cells with SnO₂, TiO₂ and ZnO layers were measured as 1.62%, 2.78% and 3.32%, respectively.

Keywords

Inverted polymer solar cells (IPSC)
Metal oxides
P3HT:PCBM

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda organik yarıiletken tabanlı güneş hücreleri esnek malzemelerde çalışma olanağı sağlaması ve basit fabrikasyon süreçleri ile kolay şekillendirilebilme özellikleri, ayrıca ucuz üretim teknikleri ile üretilebilme olanakları sunmasından dolayı bilim dünyasında ve sanayide alternatif bir enerji kaynağı olarak oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca, organik yarıiletkenlerin yapısının büyük bir kısmını karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) elementleri ve bunların bileşimlerinden meydana geldiğinden çevre ile son derece uyumlu, temiz ve güvenli teknolojik malzemeler olarak öne çıkmaktadır.

Organik malzemelerin elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesi ve bunların opto-elektronik bir aygıt olarak kullanma düşüncesi yirminci yüzyılın başlarına dayanır [1]–[3]. 1954’de peryline-iodine yapısının

yüksek iletkenlik özelliklerinin yoğun bir şekilde araştırılması, organik yarıiletken malzemelerin hızla gelişmesi 1970'lerde yarıiletken polimer yapılarının bulunmasına olanak sağladı [4], [5]. Yarıiletken polimer malzemelerin keşfedilmesi ile organik yarıiletkenler konusunda çalışmalar hız kazanarak bu yapıların yüksek elektronik verimliliği sayesinde günümüzdeki organik fotovoltaiik (OPV), organik alan etkili transistor (OFET) ve organik yarıiletken diyot (OLED) teknolojilerinin gelişmesine olanak sağladı [6], [7]. Organik fotovoltaiik aygıtlar, üzerlerine düşen elektromagnetik radyasyonu elektrik enerjisine çeviren yapılardır. Basit ve ucuz üretim tekniklerinden dolayı inorganik güneş hücrelerine alternatif olarak düşünülmektedirler. Ayrıca, organik güneş hücrelerinin esnek malzemelerin yüzeyine üretilebilmesi ve bu malzemelerin hafif olması, taşınabilir güneş hücre uygulamalarına olanak sağlamaktadır. Organik yarıiletken kristal malzemelerde fotoakım ilk defa 1959 yılında Kallmann ve Pope tarafından gözlenmiş ve takip eden yıllarda çeşitli yapılarda organik güneş hücreleri farklı bilim insanları tarafından üretilmeye devam edilmiş fakat üretilen organik güneş hücresinde verimlilik %0.1 civarında kalmıştır [8], [9]. Organik fotovoltaiik malzelerde donör-akseptör yapısı 1986 yılında Ching Tang tarafından geliştirilerek OPV yapılarında %1 civarında verimlilik elde edilmiştir [6]. Bu gelişmeyi takip eden yıllarda bulk heteroeklem yapıların daha verimli olduğu keşfedilmiş ve son yıllarda organik yapıli güneş hücrelerin verimliliği %16.5 değerine ulaşmıştır [10]. Polimer tabanlı organik yarıiletken güneş hücrelerinin çalışma prensibi genel olarak, eksiton üretiminin gerçekleşmesini sağlayan elektromagnetik radyasyonun absorpsiyonu, donör ve akseptör yapılarından oluşan eklem bölgesinde eksitonların difüzyonu, eklem bölgesinde oluşan iç elektrik alan tarafından eksitonların ayrışması ile serbest taşıyıcıların yapı içerisinde hareket etmesi ile bu taşıyıcıların elektrotlara iletilmeleri ve toplanmaları şeklinde verilebilir. Organik foto-aktif katmanının absorpsiyon katsayısının yüksek ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) olmasından dolayı bu tabaka çok ince olacak şekilde üretilebilmektedir [11]. Foto-aktif katmanın bant aralığı en yüksek dolu moleküler orbital seviyesi (HOMO) ve en düşük boş orbital seviyesi (LUMO) arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. Organik yarıiletkenlerin bant aralığı değerleri 1 eV ile 4 eV arasındadır. HOMO seviyesinden elektron kopararak p-tipi ve LUMO seviyesine elektron eklenerek n-tipi organik katkılı yarıiletkenler elde edilebilir [12].

Geleneksel yapıdaki organik güneş hücrelerinde TCO olarak genellikle görünür bölgede en az %80 veya daha fazla geçirgenlik değerine sahip İndium Kalay Oksit (Indium Tin Oxide, ITO), Florin Kalay Oksit (Flourine Tin Oxide, FTO) ve Poli Polistiren sülfonat (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate PEDOT: PSS) kullanılmaktadır. Bu özlellikteki malzemelerin kullanım amacı ise bölge fotonlarının foto-aktif katmana erişmesini sağlamaktır [13]. Organik foto-aktif tabakanın içerisinde elektron-boşluk çiftleri (electron-hole pairs) yalnızca fotonların emilimi ile oluşturulabilir. Foto-aktif tabaka içerisindeki iç elektrik alan sayesinde 5 nm ile 20 nm arasında difizyon uzunluğu değerine sahip elektronlar ve boşluklar molekülden moleküle hareket ederek serbest hale geçebilir ve iş foksiyonları farklı olan üst elektrot ve alt elektrota kadar ulaşarak toplanabilirler ya da bazı elektronlar ve boşluklar yeniden birleşerek (recombination) yok olabilirler [14]–[17]. Geleneksel yapıdaki organik güneş hücrelerinde TCO tabakası ile foto-aktif bölge katmanı arasında elektron engelleyici tabaka bulunur ve foto-aktif tabaka iki farklı katmandan (donör-akseptör katmanları) meydana gelmiştir ve çift katmanlı heteroeklem (bilayer heterojunction) yapılar olarak adlandırılırlar. Fakat, bu yapıdaki güneş hücrelerinde donör malzemenin HOMO seviyesi ile akseptör malzemenin LUMO seviyesi arasındaki bant enerji kayması eksitonların ayrışması engelleyerek yük taşınımında yeterli seviyeye ulaşımına engel olmaktadır. Bu sorunla başa çıkmak için, 1995 yılında Yu ve arkadaşları tarafından polimer tabanlı organik güneş hücreleri için bulk hetero-eklem (bulk heterojunction, BHJ) yapısı geliştirilmiştir [18]. Bu yapılarda foto-aktif tabaka p-tipi organik polimer malzeme ile n-tipi fullerine tabanlı organik malzemenin karışımından meydana gelir. Bulk hetero-eklem yapısı içerisinde her yerdeki donör-akseptör ara yüzeylerine fotonlar tarafından eksitonlar üretilebilir ve bu eksitonlar bir kaç nonometre mesefede ayrışarak serbest yük taşıyıcılara dönüşebilir. Bu serbest yük taşıyıcılar elektrotlara ulaşarak foto-akım oluşturabilirler. Foto-aktif katman ile anot ve katot arasındaki direnç omik ve bulk organik malzemenin direncine göre ihmal edilebilecek kadar küçük olmalıdır [19]. Geneleksel tipik bir organik güneş hücresinde, foto-aktif tabaka genellikle kalsiyum (Ca) gibi malzemeler kullanılarak oluşturulan üst katot tampon katmanı (cathode buffer layer, CBL) ile genellikle PEDOT: PSS polimerinden oluşturulan alt anot tampon katmanı (anode buffer layer, ABL) arasına yerleştirilir. Fakat bu yapıdaki organik güneş hücrelerinde kalsiyumun yapısından kaynaklı oksitlenmelerden dolayı zamanla performans kaybı oluşmaktadır [20]. Bu sorunun önüne geçmek ve uzun ömürlü güneş hücreleri üretmek için, 2004 yılında Shirakawa ve ekibi tarafından ters çevrilmiş polimer güneş hücreleri (inverted polimer solar cell, IPSC) dizayn edildi [21]. İlk ters çevrilmiş güneş hücresinde

CBL olarak kullanılan Ca yerine ZnO ve ABL olarak kullanılan PEDOT:PSS yerine de MoO₃ kullanıldı ve yapı tersten inşa edildi [21]. Ters çevrilmiş polimer güneş hücrelerinde, ZnO tabakası elektron taşıma tabakası (electron transport layer, ETL) ve aynı zamanda boşluk bloke edici tabaka (hole blocking layer) olarak ve MoO₃ tabakası elektron bloke edici tabaka (electron blocking layer) olarak kullanıldı [21]. Ayrıca, ters çevrilmiş polimer güneş hücrelerinde TiO₂, SnO₂, Al₂O₃ ve In₂O₃ gibi çeşitli metal oksit malzemeler de ETL olarak ZnO tabakası yerine kullanılmaktadır [22]–[27]. Bunlara ek olarak, bu tasarımlarda yapı içerisinde iş fonksiyonunun uyumu için aktif bölge ve elektrotlar farklı tip malzemelerden seçilir. Genellikle, organik yarıiletken tabanlı güneş hücrelerinde, 4.7 eV iş fonksiyonu değerine sahip İndium Kalay Oksit (Indium Tin Oxide, ITO) ve 5 eV iş fonksiyonu değerine sahip Florin Kalay Oksit (Flourine Tin Oxide, FTO) anot malzemesi olarak kullanılmaktadır [28]–[30].

Ters çevrilmiş polimer güneş hücrelerinde foto-aktif bölge katmanı, genellikle donör olarak HOMO seviyesi -5.2 eV ve LUMO seviyesi -3.5 eV olan Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diy) (P3HT) konjuge polimer malzeme ve akseptör olarak HOMO seviyesi -6.1 eV ve LUMO seviyesi -3.7 eV olan poly (6, 6-phenyl C61-butyric acid methyl ester) (PCBM) fullerine bazlı malzemelerinin karışımından oluşturulmaktadır [31]. P3HT polimer malzeme p-tipi özellikte olup bant enerji aralığı 1.7 eV ile 2.1 eV aralığındadır [32], [33]. Fullerin bazlı PCBM malzeme n-tipi özellikte olup bant enerji 1.3 eV ile 1.9 eV aralığındadır [34]. Ayrıca, her iki organik yarıiletken malzeme kloform (chloroform), klorobenzen (chlorobenzene), diklorobenzen (dichlorobenzene) ve toluene gibi organik çözücüler içerisinde kolayca çözülebildiklerinden bu iki malzeme BHJ yapıdaki foto-aktif tabaka için mükemmel adaylardır.

Bu çalışmada, SnO₂, TiO₂ ve ZnO metal oksit elektron transfer katmanlı ve P3HT:PCBM polimer foto-aktif tabakalı tersine çevrilmiş güneş polimer güneş hücreleri aynı koşullarda üretildi ve bu hücrelerin enerji verimlilik değerleri ölçülerek karşılaştırıldı.

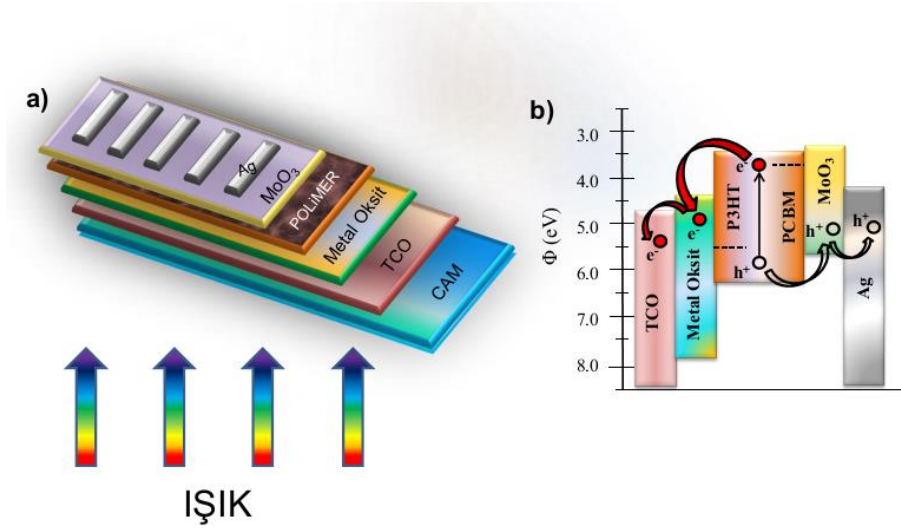
2. DENEYSEL METODLAR (EXPERIMENTAL METHODS)

2.1 Tersine Çevrilmiş Polimer Güneş Hücrelerinin Üretimi (Production of Inverted Polymer Solar Cells)

Bu çalışmada, hazır olarak temin edilen %85 optik geçirgenliğe sahip flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam alttaşlar üzerine farklı elektron taşıma tabakasına (ETL) sahip ve **Şekil 1 (a)**'da gösterilen geometride ve **Şekil 1 (b)**'deki gibi enerji bant aralıklarına sahip Cam/FTO/SnO₂/Polimer/MoO₃/Ag, Cam/FTO/TiO₂/Polimer/MoO₃/Ag ve Cam/FTO/ZnO/Polimer/MoO₃/Ag yapısında üç adet tersine çevrilmiş güneş hücresi numunesi üretildi.

2.1.1 Alttaşların Temizliği (Substrates Cleaning)

Üretim aşamalarına geçmeden önce FTO alttaşlar organik ve inorganik kirliliklerden arındırılma işlemine tabi tutuldu. Temizleme işleminde, alttaşlar öncelikli olarak deterjan ve saf su (DI-H₂O) dolu beherler içerisinde ultrasonik olarak 5 dakika tutuldu ve ardından saf su ile durulandı. İkinci aşamada, numuneler ultrasonik banyoda farklı kaplarda 10'ar dakika süreler ile sırasıyla saf aseton, izopropil alkol ile temizlendi ve saf su (DI-H₂O) ile durulandı. Son olarak, FTO alttaşlar yüksek saflıktaki azot (N₂) gazı ile kurutularak metal oksit kaplama işlemine geçildi.



Şekil 1: Cam/FTO/Metal Oksit/Polimer/MoO₃/Ag yapıdaki tersine çevrilmiş polimer güneş hücresinin (a) şematik gösterimi, (b) yapıyı oluşturan katmanların bant pozisyonları.

2.1.2 Metal Oksit Tabakasının Kaplanması (Deposition of Metal Oxide Layer)

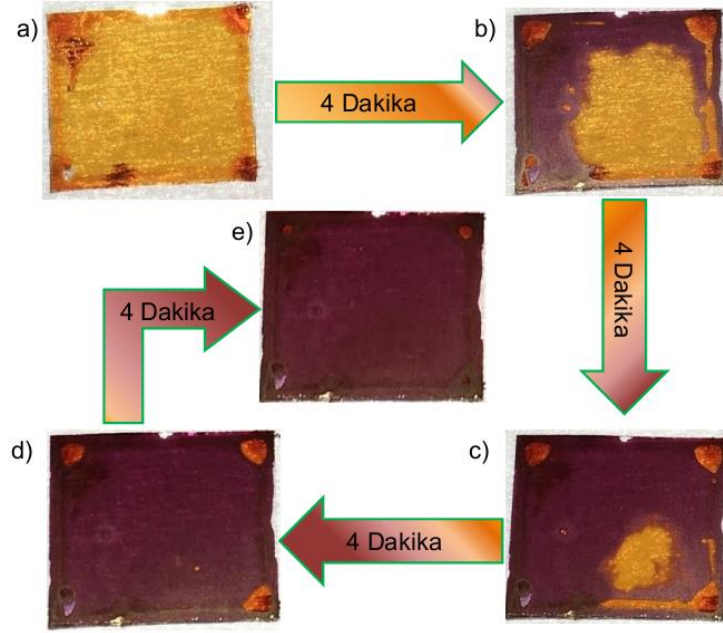
İyi temizlenmiş FTO kaplı cam alttaşlar üzerine ETL görevi görecek olan SnO₂, TiO₂ ve ZnO metal oksit kaplamalar Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Nanovak NVT500 Sıçratma (Sputtering) sistemi kullanılarak ayrı ayrı kaplandı. Temizlenmiş FTO kaplı cam alttaşlar (Cam/FTO) sıçratma cihazının yükleme odasına yüklendi ve sistem vakuma alındı. Yüksek saflıkta SnO₂ (%99.999) hedeften 50 - 60 nm civarında bir kalınlıkta kaplandı ve elde edilen Cam/FTO/SnO₂ numune 250 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutuldu. Aynı işlemler yüksek saflıktaki TiO₂ (%99,999) ve ZnO (%99.999) hedefler kullanılarak ayrı ayrı elde edilen Cam/FTO/TiO₂ ve Cam/FTO/ZnO numuneleri için de uygulandı.

2.1.3 Polimer Çözeltisinin Hazırlanması (Preparation of Polymer Solution)

Bu çalışmada foto-aktif polimer tabakası için tersine çevrilmiş güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılan Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT) ve poly (6, 6-phenyl C61-butyric acid methyl ester) (PCBM) karışım çözeltisi kullanıldı. Karışım polimer çözeltisi, hazır temin edilen P3HT ve PCBM polimerlerinden eşit ağırlıkta karıştırılması ve konsantrasyonu 20 mg/mL olacak şekilde diklorobenzen (dichlorobenzene) çözücüsü eklenerek 80 °C sıcaklıkta 14 saat manyetik karıştırıcı ile homojen bir şekilde karışması sağlanacak şekilde hazırlandı.

2.1.4 Foto-aktif Polimer Tabakanın Kaplanması (Deposition of Polymer Photoactive Layer)

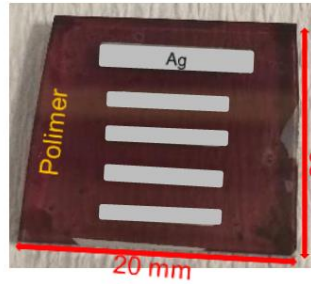
Hedeflenen tersine çevrilmiş güneş hücre yapısının elde etmek için, önceden hazırlanan Cam/FTO/SnO₂, Cam/FTO/TiO₂ ve Cam/FTO/ZnO numunelerinin üzerine dönel kaplama cihazı (spin coating) yardımı ile polimer çözeltisi kaplandı. Kaplama yapılan her bir örnek için 25 µL polimer çözeltisi kullanıldı ve Süss Microtec 6 RC marka dönel kaplama sisteminde (Süss Microtec 6 RC spin coater system) önce 600 rpm hızda 20 saniye ve sonra 1100 rpm hızda 9 saniye döndürülerek foto-aktif polimer ile kaplandı. Polimer tabakanın kuruması için çözelti ile kaplanan örnekler oda sıcaklığında yaklaşık 15-16 dakika beklendi. Polimer tabakanın kaplanmasından sonra bekletilen numunelerin her 4 dakika için, kaplanmış örneğin üzerindeki polimerin kuruma sürecinin görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Kuruma süreci tamamlanan örnekler, daha sonra sıcak yüzey (hot plate) üzerinde 150 °C sıcaklıkta 5 dakika ısıl işleme tabi tutuldu.



Şekil 2: P3HT:PCBM polimer tabakanın kaplandıktan sonra bekletilen numunelerin her 4 dakika aralıklarla çekilen kuruma sürecinin görüntüleri.

2.1.5 Metal Kontakt Kaplama İşlemi (Metal Contact Coating Process)

Cam/FTO/Metal Oksit/Polimer/MoO₃/Ag yapısını elde etmek için, polimer tabakası kaplanmış tüm örnekler BesTec marka termal buharlaştırıcı sistemi (BesTec thermal evaporation system) içerisine yerleştirildi ve vakuma alındı. Birinci aşamada, polimer katmanını üzerine 10⁻⁶ mbar başlangıç basıncında ve oda sıcaklığında elektron bolke edici ve hole taşıyıcı tabaka olarak 10 nm MoO₃ tabakası kaplandı. Daha sonra aynı vakum çemberi içerisinde üst metal kontakt olarak kullanmak için 100 nm kalınlığında gümüş (Ag) tabakası kaplandı ve Şekil 3'te verilen 20 mm x 20 mm boyutlarındaki tersine çevrilmiş polimer güneş hücresi yapısı elde edildi.



Şekil 3: Metal kontaktları oluşturulmuş tersine çevrilmiş polimer güneş hücresi.

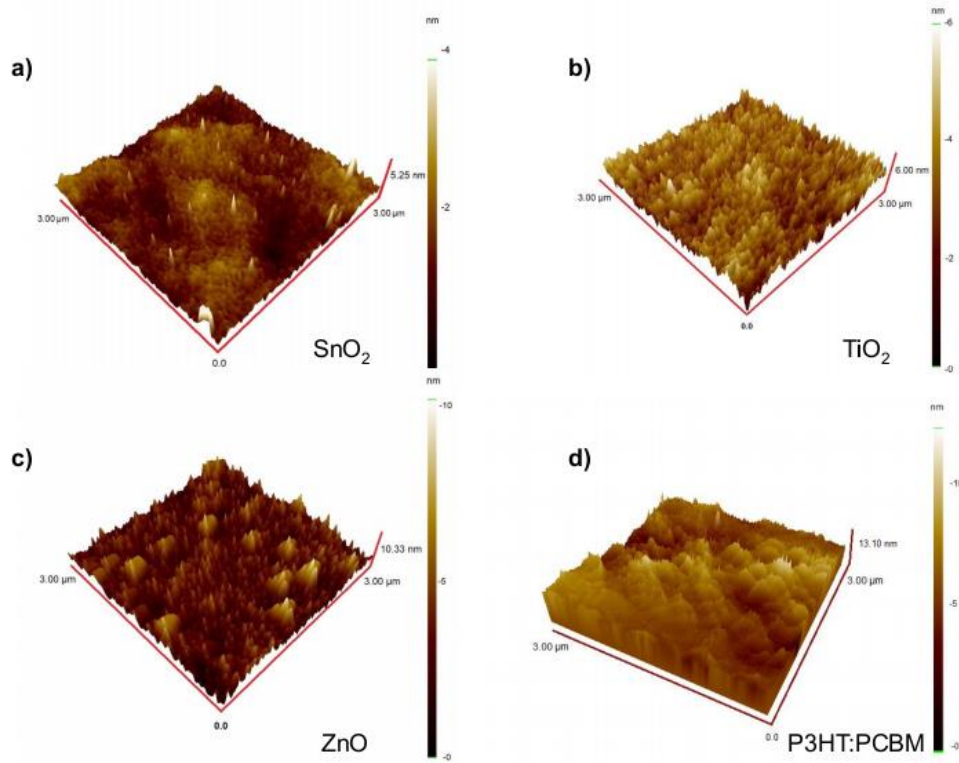
2.1.6 Numunelerin Karakterizasyonu (Characterization of Samples)

Bu çalışmada Cam/FTO/SnO₂, Cam/FTO/TiO₂, Cam/FTO/ZnO ve P3HT:PCBM polimer foto-aktif katmanlarının yüzey morfolojik özellikleri yüksek performanslı Atomik Kuvvet Mikroskobu (NanoMagnetics Instrument, AFM) ile gerçekleştirildi.

Tersine çevrilmiş güneş hücrelerinin çıkış parametreleri ve verimlik değerleri Newport Oriel-Sol1A güneş simülatöründen AM 1.5G (1 Güneş değeri, 0,1 W/cm²) aydınlatması altında Keithley 4200 kaynak cihazlı bir I – V ölçüm sistemi kullanılarak belirlendi.

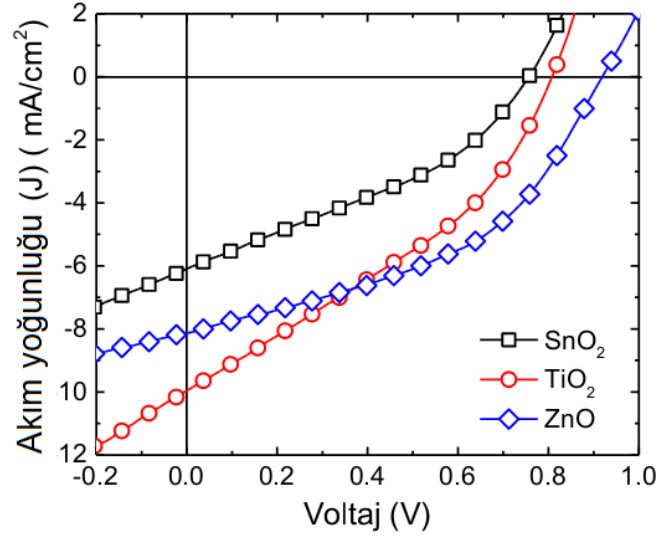
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Bu çalışmada, SnO₂, TiO₂ ve ZnO şeffaf iletken metal oksit yapıları elektron taşıyıcı tabakaları kullanılarak tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinin üretimi yapıldı ve verimlilik analizleri araştırıldı. Cam/FTO/SnO₂/TiO₂/Polimer, Cam/FTO/TiO₂/Polimer ve Cam/FTO/ZnO/Polimer olmak üzere üç farklı yapıda tersine çevrilmiş polimer güneş hücresi üretildi. Fabrikasyon işlemleri yapılmadan önce polimer güneş hücresini oluşturan katmanların yüzey morfolojileri Atomik Kuvvet Mikroskopi (Atomic Force Microscopy, AFM) kullanılarak analiz edildi. SnO₂, TiO₂, ZnO ve P3HT:PCBM polimer yüzeylerinden elde edilen üç boyutlu (3D) yüzey görüntüleri **Şekil 4**'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, kaplanan tabakaların maksimum pik yüksekliği 5.25 nm ile 13.10 nm arasında değiştiği ölçüldü. **Şekil 4 (a)** ve **Şekil 4 (d)**'den de görüldüğü gibi en düşük yüzey pik değeri 5.25 nm pik yüksekliği ile SnO₂ tabakası için ölçülürken, en yüksek yüzey pik değeri 13.10 nm pik yüksekliği ile P3HT:PCBM polimer katmanı için ölçüldü. Ayrıca, elde edilen AFM görüntüleri ince film tabakalarının ortalama pürüzlülüğünün (average roughness) 0.33 nm ile 0.94 nm arasında değiştiğini göstermektedir. SnO₂, TiO₂ ve ZnO tabakaları için ortalama pürüzlülük değerleri sırayla 0.33 nm, 0.55 nm ve 0.88 nm iken P3HT:PCBM polimer tabakasının ortalama pürüzlülük değerinin 0.94 nm olduğu görüldü.



Şekil 4: Tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinde metal oksit tabakaları (a) SnO₂, (b) TiO₂, (c) ZnO ve (d) P3HT:PCBM polimer katmanlarının üç boyutlu (3D) Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) görüntüleri.

Farklı metal oksit tabakaları kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinin fotovoltaik performansını değerlendirmek için AM 1.5G aydınlatma altında ve -1.5 V ile + 1.5 V aralığında bias voltajı uygulanarak akım yoğunluğu (current density, J) – voltaj (voltage, V) ölçümleri gerçekleştirildi. Cam/FTO/SnO₂/TiO₂/Polimer/MoO₃/Ag, Cam/FTO/TiO₂/Polimer/MoO₃/Ag ve Cam/FTO/ZnO/Polimer/MoO₃/Ag için elde edilen J -V performans grafikleri **Şekil 5**'te verilmiştir.



Şekil 5: Farklı elektron taşıma tabakalarına sahip tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinin akım yoğunluğu (J) – voltaj (V) grafiği.

Şekilde verilen J - V grafiği kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik parametreleri hesaplandı. Güneş hücresi kısa devre olduğunda, yani cihaza uygulanan gerilim sıfır olduğu noktada ($V=0$), maksimum akım sağlanır ve oluşan akım, kısa devre akımı (I_{sc}) olarak adlandırılır. Akım yoğunluğu birim alandan geçen akımın bir ölçüsüdür ve kısa devre akımının, akım yoğunluğu cinsinden karşılığı (J_{sc}), Denklem-1’de verilen eşitlik yardımı ile hesaplanır. Şekil 5’ten de görüldüğü gibi J - V eğrisinin dikey J eksenini kestiği nokta kısa devre akımını (J_{sc}) vermektedir.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad 1$$

Burada A aktif alan olarak adlandırılır.

Devredeki yükün sıfır olduğu noktada (akımın sıfır olduğu nokta) açık devre gerilimi (open-circuit voltage, V_{oc}) olarak adlandırılır. V_{oc} , açık devre gerilimi, güneş hücresinden sağlanabilen maksimum voltajdır. Bir güneş hücresinden elde edilecek en yüksek verimi belirleyen önemli parametrelerden biri olan dolgu faktörü (fill factor, FF), maksimum gücün ($J_m \cdot V_m$) üretime ($V_{oc} \cdot J_{sc}$) oranıdır ve Denklem-2’de verilen eşitlik yardımı ile hesaplanır [35].

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad 2$$

Burada kullanılan J_m ve V_m değerleri sırasıyla, hücrede üretilen maksimum akım yoğunluğu ve voltaj değerleridir.

Bir güneş hücresinin en önemli parametresi güç dönüşüm verimliliği (power conversion efficiency, PCE, η) olup çıkıştaki elektrik gücünün girişteki optik güce (P_{in}) oranı olarak tanımlanır. Dolayısıyla, güneş hücresi maksimum güç durumunda çalışırken dönüşüm verimi

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_m V_m}{P_{in}} \times 100 \quad 3$$

ifadesi ile elde edilir [35]. Farklı elektron taşıma tabakalarına sahip tersine çevrilmiş polimer güneş hücreleri için J - V eğrilerinden **Tablo 1**’de verilen değerler elde edildi.

Tablo 1: Farklı elektron taşıma tabakalarına sahip tersine çevrilmiş polimer güneş hücreleri için J-V ölçümleri kullanılarak hesaplanan fotovolttaik performans parametreleri.

Numune Adı	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	η (%)
SnO ₂ /Polimer	6.1	0.74	35	1.62
TiO ₂ /Polimer	9.9	0.81	35	2.78
ZnO/Polimer	8.1	0.91	44	3.32

Tablo 1'den görüldüğü gibi, metal oksit tabakası kayda değer şekilde fotovolttaik performansı ve parametrelerini etkilemektedir. Üretilen örnekler içerisinde açık devre akımı (J_{sc}) en yüksek olan güneş hücresinin 9.9 mA/cm² değeri ile TiO₂ elektron taşıma tabakasına sahip yapıdaki güneş hücresi olduğu görüldü. Öte yandan, diğer parametrelere ve güç dönüşüm verimliliğine bakıldığında ZnO elektron taşıma tabakasına sahip yapıdaki güneş hücresinin daha yüksek açık devre gerimine (V_{oc} = 0.91 V), dolgu faktörüne (FF = % 44) ve daha yüksek güç dönüşüm verimliliğine (η = % 3.32) değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

P3HT:PCBM foto-aktif katmanlı tersine çevrilmiş polimer güneş hücreleri üç farklı elektron taşıyıcı ince film tabakalar kullanılarak başarıyla üretildi. Hücre yapısını oluşturan ince film tabakaların yüzey morfolojisi incelendi ve çalışmada kullanılan ince filmlerin yüzey pürüzlülüğünün 0.33 nm ile 0.94 nm aralığında değiştiği görüldü. Güneş hücrelerinin en önemli parçalarından biri olan ve güneş ışığını emerek elektron-boşluk (electron-hole) ikilisinin oluşmasını sağlayan foto-aktif polimer tabakanın çözelti hazırlama sürecinden başlanarak, kaplama ve kaplama sonrası yapılması gereken işlemler bu alanda çalışmak isteyen araştırmacılara yol göstermesi açısından ayrıntılı bir biçimde anlatıldı. Ayrıca, yüzeyin zamana göre değişim fotoğrafları ile polimer tabakanın kaplama sonrasındaki değişimi gösterildi. Bunlar ile beraber, güneş hücre yapısının diğer katmanları için üretim parametreleri ve teknikleri anlatıldı.

Üretilen tersine çevrilmiş polimer güneş hücrelerinin J-V ölçümleri yapılarak fotovolttaik performansları hesaplandı. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre SnO₂ kullanılan güneş hücresinin verimliliği % 1.62, TiO₂ katmanı kullanılan güneş hücresinin verimliliği % 2.78 ve ZnO tabakası kullanılan güneş hücresinin verimliliği % 3.32 olarak hesaplandı. Buna göre, elektron taşıma katmanı olarak kullanılan ve optik geçirgenli yüksek metal oksit tabakası için farklı alternatiflerin performansları ölçülerek ideal malzemenin ZnO olabileceği sonucuna varıldı.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı (Türkiye) tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2016K121220.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] A. Pochettino, "Sul comportamento foto-elettrico dell'antracene," *Acad. Lincei Rendus*, vol. 15, pp. 355–363, 1906.
- [2] J. Koenigsberger and K. Schilling, "Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln," *Ann. Phys.*, vol. 337, no. 6, pp. 179–230, 1910.
- [3] M. Volmer, "Die verschiedenen lichtelektrischen Erscheinungen am Anthracen, ihre Beziehungen zueinander, zur Fluoreszenz und Dianthracenbildung," *Ann. Phys.*, vol. 345, no. 4, pp. 775–796, 1913.
- [4] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, "Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex," *Nature*, vol. 173, pp. 168–169, 1954.
- [5] C. K. Chiang *et al.*, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, no. 22, pp. 1472–1472, May 1978.
- [6] C. W. Tang, "Two- layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, Jan. 1986.
- [7] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, Sep. 1987.
- [8] H. Kallmann and M. Pope, "Photovoltaic Effect in Organic Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, no. 2, pp. 585–586, Feb. 1959.
- [9] G. A. Chamberlain, "Organic solar cells: A review," *Sol. Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 47–83, Feb. 1983.
- [10] NREL, "Best Research - Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf> Access date: 08.23.2019."
- [11] W. Brütting, *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.
- [12] A. M. Bagher, "Introduction to Organic Solar Cells," *Sustain. Energy*, vol. 2, no. 3, pp. 85–90, 2014.
- [13] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–38, 2007.
- [14] A. Haugeneder *et al.*, "Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 23, pp. 15346–15351, 1999.
- [15] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, p. 3120, 1996.
- [16] C. W. Tang, S. a. Vanslyke, and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 9, pp. 3610–3616, 1989.
- [17] C. Richter, D. Lincot, and C. A. Gueymard, Eds., *Solar Energy*. New York: Springer, 2012.
- [18] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, and A. J. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Science (80-.)*, vol. 270, pp. 1789–1791, 1995.
- [19] Z. Lin and J. Wang, Eds., *Low-cost Nanomaterials*. Verlag-London: Springer, 2014.
- [20] M. Jørgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686–714, 2008.
- [21] T. Shirakawa, T. Umeda, Y. Hashimoto, A. Fujii, and K. Yoshino, “Effect of ZnO layer on characteristics of conducting polymer/C 60 photovoltaic cell,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 6, pp. 847–850, 2004.
- [22] Y. Zhou, H. Cheun, W. J. Potscavage, Jr, C. Fuentes-Hernandez, S.-J. Kim, and B. Kippelen, “Inverted organic solar cells with ITO electrodes modified with an ultrathin Al₂O₃ buffer layer deposited by atomic layer deposition,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 29, p. 6189, 2010.
- [23] V.-H. Tran, R. Khan, I.-H. Lee, and S.-H. Lee, “Low-temperature solution-processed ionic liquid modified SnO₂ as an excellent electron transport layer for inverted organic solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 179, pp. 260–269, Jun. 2018.
- [24] D. Yang, P. Fu, F. Zhang, N. Wang, J. Zhang, and C. Li, “High efficiency inverted polymer solar cells with room-temperature titanium oxide/polyethylenimine films as electron transport layers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 41, pp. 17281–17285, Sep. 2014.
- [25] H. Cheun *et al.*, “Oriented Growth of Al₂O₃:ZnO Nanolaminates for Use as Electron-Selective Electrodes in Inverted Polymer Solar Cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 7, pp. 1531–1538, Apr. 2012.
- [26] H.-M. Lee, Y.-J. Noh, S.-I. Na, K.-B. Chung, and H.-K. Kim, “PEDOT:PSS-free organic solar cells fabricated on buffer and anode integrated Ta-doped In₂O₃ films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 125, pp. 145–154, Jun. 2014.
- [27] S. Temel, M. Nebi, and D. Peker, “Sol- Gel Döndürerek Kaplama Tekniği ile Saydam İletken ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu,” *GU J Sci, Part C*, vol. 5, no. 3, pp. 51–59, 2017.
- [28] I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light- emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1656–1666, Feb. 1994.
- [29] M. G. Helander *et al.*, “Work function of fluorine doped tin oxide,” *Artic. J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surfaces Film.*, 2011.
- [30] M. Kaleli, D. A. Aldemir, A. B. Bayram, and C. A. Yavru, “Ultrasonik Sprey Piroliz ile Üretilen Flor Katkılı Kalay Oksit İnce Filmlerin Yapısal, Morfolojik, Optiksel ve Elektriksel Analizleri,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol. Derg.*, vol. 7, no. 3, pp. 2107–2115, Jul. 2019.
- [31] M. Al-ibrahim, S. Sensfuss, and J. Uziel, “Comparison of normal and inverse poly (3-hexylthiophene) fullerene solar cell architectures,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 85, pp. 277–283, 2005.
- [32] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophene*. New York: Wiley, 1999.
- [33] J. Li, F. Dierschke, J. Wu, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, “Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 1, pp. 96–100, 2006.
- [34] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and B. de Boer, “Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years),” *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 531–582, Aug. 2008.
- [35] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. London: Imperial College Press, 2003.