

T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN OKSİJEN  
ORTAMINDAN YALITILMASININ ÇALIŞMA  
ÖMÜRLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Büşra Tuğba ÇAMİÇ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2011**



T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN OKSİJEN  
ORTAMINDAN YALITILMASININ ÇALIŞMA  
ÖMÜRLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Büşra Tuğba ÇAMİÇ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**  
**Doç. Dr. Sait Eren SAN**

**GEBZE**

**2011**



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24.01.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan BÜŞRA TUĞBA ÇAMIÇ 'ın tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. SAİT EREN SAN

ÜYE

: Doç. Dr. YUSUF YERLİ

ÜYE

: Doç. Dr. FARUK YILMAZ

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI: ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNİN OKSİJEN ORTAMINDAN YALITILMASININ ÇALIŞMA ÖMÜRLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**  
**TEZ YAZARI: BÜŞRA TUĞBA ÇAMIÇ**

İletken polimerlerden yapılan organik güneş pillerinin metal ve organik unsurları oksijen ve neme karşı çok hassastır. Güneş pillerinin hava ortamında kolaylıkla oksitlenmesi, pillerin fotovoltaik özelliklerinin hızla bozulmasına sebep olur ve verimlerini dolayısıyla çalışma ömürlerini olumsuz yönde etkiler. Nem ve oksijenden korumak için güneş pillerinin kaplanması gerekli hale gelmiştir.

Bu tez organik güneş pillerine, hava ortamında bulunan oksijen ve nemin girişini engellemek için pillerin kaplanmasını içermektedir. UV ışını ile sertleşen organik/anorganik hibrit nanokompozit malzeme yapılmış, organik güneş pili bu malzeme ile kaplanmıştır. Gaz bariyeri olarak yapılan kılıflamanın organik güneş pillerine kimyasal açıdan sağladığı koruma araştırılmıştır. Kaplanmış organik güneş pili ile kaplanmamış organik güneş pilinin I-V (akım-voltaj) ölçümleri belli aralıklarla yapılmıştır ve böylece pillerin ömürleri belirlenmiştir. Kaplanmış pilin ömrü, kaplanmamış pilin ömrü ile karşılaştırılmıştır ve kaplamanın çalışma ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri alınarak nano yapıların yüzey morfolojisi incelenmiştir.

## **SUMMARY**

**TITLE: EXAMINATION OF THE EFFECT OF INSULATING ORGANIC SOLAR CELLS FROM OXYGEN ENVIRONMENT TO THEIR LIFETIMES**

**AUTHOR: BÜŞRA TUĞBA ÇAMIÇ**

Metal and organic compounds of organic solar cells produced from conducting polymers are very sensitive against oxygen and humidity. Easily oxidization of solar cells in air environment causes cells to lose their photovoltaic features and affects the efficiency of cells, so their lifetime in a negative way. It has become a necessity to cover the solar cells to protect them from humidity and oxygen.

This thesis includes covering the cells to prevent the leakage of oxygen and humidity in air to the organic solar cells. An organic/inorganic hybrid nanocomposite material that solidified with UV lights was produced and the organic solar cell was covered with this material. The protection chemically provided to the organic solar cells by the coverage produced as a gas barrier was investigated. The measurements of the covered organic solar cell and uncovered organic solar cell's I-V (current-voltage) were carried out periodically and so lifetimes of the solar cells were determined. The lifetime of the covered cell was compared with the lifetime of uncovered cell and the effect of covering on lifetime was investigated. By capturing SEM (Scanning Electron Microscope) images the surface morphology of nano structures was examined.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bana laboratuvarlarında deneysel çalışma ortamı sağlayan, teorik yardımlarıyla desteklerini esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Sait Eren SAN ve Doç. Dr. Yusuf YERLİ'ye teşekkürlerimi sunarım. A20–2010 numaralı projeyi destekleyerek çalışmamın tamamlanmasını sağlayan BAP'a teşekkür ederim.

Çalışmamın başından sonuna kadar her türlü sorumu yanıtlayan, karşılaştığım problemlere çözüm üretmemde bana yardımcı olan laboratuvar arkadaşlarım Zühal ALPASLAN ve Arif KÖSEMEN'e, deneysel aşamada bilgisini paylaşarak bana destek olan arkadaşım Zekeriya DOĞRUYOL'a, çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Ahmet DEMİR'e teşekkür ederim.

İlerlediğim bu yolda bana her zaman inanmış ve güvenmiş, maddi ve manevi tüm olanaklarını benim için çekinmeden kullanmış anneme ve babama çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	V
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLO VE ÇİZELGELER DİZİNİ	XVI
1. GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1. İletken Polimerler	2
2.2. Organik Güneş pilleri	3
2.2.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi	3
2.2.2. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması	4
2.2.3. Organik Güneş Pillerinin Ölçüm Parametreleri	6
2.2.3.1. Kısa Devre Akımı	6
2.2.3.2. Açık Devre Voltajı	6
2.2.3.3. Maksimum Güç	7
2.2.3.4. Dolum Faktörü	7
2.2.3.5. Güç Dönüşüm Verimliliği	7
2.3. Organik Güneş Pillerinin Kimyasal Bozulma Mekanizması	8
2.3.1. Cihaz İçine Oksijen ve Suyun Difüzyonu	8
2.3.2. Metal Elektrotun Kimyasal Bozulması	9
2.3.3. ITO Elektrotun Kimyasal Bozulması	10
2.3.4. PEDOT:PSS Katmanının Kimyasal Bozulması	11
2.4. Nanokompozitler	12
2.4.1. Polimer Nanokompozitler	13
2.4.2. Polimerlerin Nanokompozit Sınıflandırılması	14
2.4.2.1. Anorganik-Organik Polimerler	14
2.4.2.2. Organik-Anorganik Polimerler	14
2.4.3. UV Işınları ile Sertleştirilen Hibrit Nanokompozit Kaplamalar	14



2.4.4. Işık Etkisiyle Polimerleşme	15
2.5. Organik Güneş Pillerinin Oksijen ve Nemden Korunması için Uygulanan Teknikler	16
2.5.1. Cam Kapak ile Kaplama Tekniği	17
2.5.2. Tek Katmanlı İnce Film Bariyer Büyütme Tekniği	18
2.5.3. Değişen Organik/Anorganik Çok Katmanlı İnce Film Bariyer Büyütme Tekniği	20
2.5.4. UV Işığı ile Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit Malzeme ile Kaplama Tekniği	21
2.6. UV Işınları İle Hazırlanan Sistemlerin Öğeleri	22
2.6.1. Oligomer Reçineler	22
2.6.1.1. Epoksi Oligomerler	23
2.6.1.2. Akrilat Oligomerler	24
2.6.2. Reaktif Çözücüler	25
2.6.3. Fotobaşlatıcılar	25
2.6.4. Doldurucular	27
2.7. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları	28
2.7.1. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Avantajları	28
2.7.2. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Dezavantajları	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	31
3.1.1. Güneş Pili Yapımında Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.1.2. UV Işığı ile Sertleşen Hibrit Nanokompozit Malzeme Yapımında Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.1.3. UV Işığı ile Sertleşen Hibrit Nanokompozit Malzeme Yapımında Kullanılan Cihazlar	37
3.2. Deneysel Yöntem	37
3.2.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Yapımı	38
3.2.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Yapımı	39
3.2.3. UV Işığı ile Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit Malzeme Hazırlanması	39

3.2.4. UV Işığı ile Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit Kaplamanın Organik Güneş Pillerine Uygulanması	40
3.2.4.1. Hibrit Kaplamanın ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Piline Uygulanması	40
3.2.4.2. Hibrit Kaplamanın ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Piline Uygulanması	41
3.2.5. Karakterizasyon	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisi	43
4.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisi	46
4.3. Hibrit Kaplamanın Fiziksel Yapısına Silika ve TiO <sub>2</sub> Anorganik Nano Doldurucuların Etkisi	51
5. SONUÇ VE YORUM	52
5.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisinin Değerlendirilmesi	52
5.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisinin Değerlendirilmesi	55
5.3. Hibrit Kaplamanın Fiziksel Yapısına Silika ve TiO <sub>2</sub> Anorganik Nano Doldurucuların Etkisinin Değerlendirilmesi	59
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	64

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

I:	Akım
V:	Uygulanan gerilim
A:	Amper
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
PVC:	Fotovoltaik Pil
PCE:	Güç Dönüşüm Verimliliği
ITO:	İndiyum tin oksit
Al:	Alüminyum
MEH-PPV:	Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-paraphenylene vinylene
CdS:	Kadmiyum-Selenyum
Cu <sub>2</sub> S:	Bakır sülfür
HOMO:	En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
LUMO:	En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital
I <sub>sc</sub> :	Kısa devre akımı
V <sub>oc</sub> :	Açık devre voltajı
I <sub>MP</sub> :	Maksimum akım
V <sub>MP</sub> :	Maksimum voltaj
P <sub>max</sub> :	Maksimum güç
FF:	Dolum faktörü
η:	Güç dönüşüm verimliliği
TEOF- SIMS:	Time-of-flight secondary ion mass spectrometry
OLED:	Organik ışık yayan diyot
PPV:	Poli (para-fenilenvinilen)
C:	Karbon
PEDOT:PSS:	Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)/poli(sitrensulfonat)
PCBM:	[6,6]-fenil-C <sub>61</sub> -bütrik asit metil ester
C <sub>60</sub> :	Karbon altmış (Buckminsterfullerene)

RBS:	Nükleer Reaksiyon Analizi
MDMO-PPV:	2-methoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)]-1,4-fenilenvinilen
PNK:	Polimer Nanokompozit
TiO <sub>2</sub> :	Titanyum dioksit
ZnO:	Çinko oksit
P3HT:	Poli (3-hegziltiyofen)
CS <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :	Sezyum karbonat
LiF:	Lityum florit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Alüminyum oksit
Alq <sub>3</sub> :	Tris-8-hydroxy-quinolinato alüminum
CuPc:	Bakır ftalosiyenin
BCP:	Bathocuproine
SiO <sub>x</sub> :	Silikon oksit
PECVD:	Plazma geliştirilmiş kimyasal buharlaştırma sistemi
PEN:	Poly(ethylenenaphthalate)
HO:	Hidroksil
ZnCl <sub>2</sub> :	Çinko klorür
KCl:	Potasyum klorür
HDDA:	1,6 Hekzandiol diakrilat
TMPTA:	Trimetilolpropan triakrilat
PGMEA:	Propilen glikol monometil eter asetat
SiO <sub>2</sub> :	Silika

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dağılmış hetero eklem yapıda bir güneş pilinin yapısı	5
2.2. Güneş pilinin aydınlatma altında I-V karakteristiği	6
2.3. Polimer güneş pillerinin bozulma mekanizmasının şematik gösterimi	8
2.4. Al-C Bağlarının şekillenmesi	9
2.5. PEDOT:PSS içinde ki PSS'nin oksidatif bozulması	12
2.6. Tabakalı silikatların genel yapısı	14
2.7. Güneş pillerinde cam kaplama tekniğinin gösterimi	17
2.8. (a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AL, (b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/AL, (c) ITO/PHT/CuPc/C <sub>60</sub> /Alq <sub>3</sub> /Au güneş pillerinin yapıları	19
2.9. (a) Konjuge polimer: fullerene güneş pilinin yan kesit görüntüsü (b) Bükülmüş güneş pilinin görüntüsü	21
2.10. Reaktif oligomerik reçineler ya da ön polimerlerin genelleştirilmiş yapısı	22
2.11. Basit oksiranenin kimyasal yapısı	23
2.12. Epoksi reçinenin kullanım pazarının gösterimi	24
3.1. PEDOT:PSS'nin kimyasal yapısı	31
3.2. PCBM'nin kimyasal yapısı	32
3.3. P3HT'nin kimyasal yapısı	32
3.4. HDDA'nın kimyasal yapısı	33
3.5. TMPTA'nın kimyasal yapısı	33
3.6. 3,4-Epoxycyclohexane carboxylode'nin kimyasal yapısı	34
3.7. PGMEA'nın kimyasal yapısı	34
3.8. Benzoil peroksit'in kimyasal yapısı	35
3.9. Triaryl sulfonium hexafluoroantimonate'nin kimyasal yapısı	35
3.10. Darocur 1173'ün kimyasal yapısı	36
3.11. Darocur 1173'ün UV soğurma spektrumu	36

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>3.12.</b> Thermo Oriel solar simülatörün UV spektrometresi	<b>37</b>
<b>3.13.</b> Kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pili yapısı	<b>41</b>
<b>3.14.</b> (a) Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag, (b) Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pili görüntüsü	<b>42</b>
<b>4.1.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin kısa devre akımlarının zamana göre değişimi	<b>43</b>
<b>4.2.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin açık devre voltajlarının zamana göre değişimi	<b>44</b>
<b>4.3.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin kısa devre akımı bozulma oranlarının zamana göre değişimi	<b>44</b>
<b>4.4.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin açık devre voltajı bozulma oranlarının zamana göre değişimi	<b>45</b>
<b>4.5.</b> Kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin Al elektrotunun SEM görüntüsü	<b>45</b>
<b>4.6.</b> Kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin P3HT:PCBM katmanının SEM görüntüsü	<b>46</b>
<b>4.7.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin kısa devre akımlarının zamana göre değişimi	<b>47</b>
<b>4.8.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin açık devre voltajlarının zamana göre değişimi	<b>47</b>
<b>4.9.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin kısa devre akımı bozulma oranlarının zamana göre değişimi	<b>48</b>

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>4.10.</b> Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin açık devre voltajı bozulma oranlarının zamana göre değişimi	<b>48</b>
<b>4.11.</b> Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun SEM görüntüsü	<b>49</b>
<b>4.12.</b> Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun SEM görüntüsü	<b>49</b>
<b>4.13.</b> Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun AFM görüntüsü	<b>50</b>
<b>4.14.</b> Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun AFM görüntüsü	<b>50</b>
<b>4.15.</b> (a) Polimer matris ince filmin SEM görüntüsü, (b) Polimer matris/nanosilika/TiO <sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü	<b>51</b>

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>2.1.</b>	Yaygın doldurucu materyaller ve özellikleri	<b>28</b>
<b>3.1.</b>	UV ışınları ile sertleşen sistemin bileşenlerinin kütlece yüzde oranları	<b>40</b>
<b>5.1.</b>	Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin zamana göre kısa devre akımı, açık devre voltajı, kısa devre akımı bozulma oranı, açık devre voltajı bozulma oranı değişimi	<b>53</b>
<b>5.2.</b>	Kaplanmış ve kaplanmamış. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin zamana göre kısa devre akımı, açık devre voltajı, kısa devre akımı bozulma oranı, açık devre voltajı bozulma oranı değişimi	<b>56</b>



# 1. GİRİŞ

Organik güneş pilleri esneklikleri, düşük fiyatları, hafiflikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle çok ilgi çekmektedir. İlk çift katman yapıda güneş pilleri 1986 yılında Tang tarafından tanıtıldı, organik güneş pillerinin kararlılığını ve güç dönüşüm verimini geliştirmek için farklı metotlar ileri sürüldü. Son zamanlarda kaydedilen en yüksek verim küçük molekül farklı eklem piller için %5 e, polimer yığın farklı eklemli piller için %6'nın üzerine yükseldi [1]. Fotovoltaik pil (PVC)'in güç dönüşüm verimliliği (PCE) adım adım geliştiriliyorken organik fotovoltaikler (OPVs)'i ticarileştirme talebi bilim adamlarını OPV'lerin kararlılığını ele almaya mecbur etti.

Diğer organik cihazlar gibi kaplanmamış OPV'ler de birkaç dakikadan birkaç güne kadar değişen çok kısa ömre sahiptir [2]. Elektrot olarak kullanılan metal ve organik materyallerin cihazın yan kısımlarından ya da her iki elektrotundan nüfuz eden oksijen ve su ile reaksiyona girmesinin OPV'lerin kısa ömürlü olmasına sebep olan en büyük faktör olduğuna inanılır [3]. Bu konuyla ilgili ilk yapılan çalışmalardan biri İndiyum tin oksit (ITO) ve Alüminyum (Al) elektrot arasına sıkıştırılmış Poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-paraphenylene vinylene (MEH-PPV) tek katman yapıda fotovoltaik cihaz çalışmasıdır. [4]. Çalışmada, gözlemler oksijen ve suyun cihaz içine nüfuz ettiğini ve OPV içindeki aktif materyal ile tepkimeye girerek fotovoltaik performansın bozulmasıyla sonuçlandığını göstermiştir. Oksijen ve suyun cihaz içine difüzyonunu ve cihaz içinde taşınma mekanizmasını anlamak zorunlu hale gelmiş ve bunun için B.M. Henry tarafından somut bir çaba başlatılmıştır. B.M. Henry tarafından yapılan çalışma yalnızca ince film boyunca oksijen ve suyun difüzyonunun temel sürecini değil bariyer materyallerin hazırlanması ve bunların polimer güneş pillerine uygulama alanlarını da ele almıştır [5–9]. OPV'nin uygun materyaller ile kaplanması oksijen ve suyun difüzyonunu engellemiştir fakat günümüzde bile tamamen ortadan kaldırmamıştır. Conta cam kaplama, yüksek vakum odası [10] gibi zor kaplama teknikleri bile oksijen ve suyun cihaz içine difüzyonunu verimli bir şekilde azalttığı halde cihazın bozulmasını durduramaz. Oksijen ve su var olduğu zaman bunların cihaz içine nüfuz etmeleri bozulmanın baskın kaynağı olarak kabul edilir [11].

Bu çalışmada hava ortamında oksijen girişiyle oksitlenerek bozulan güneş pillerine nem ve oksijen girişini engellemek amacıyla güneş pilleri, elektriksel iletkenliği yüksek, düşük nem ve oksijen geçirgenliğine sahip, şeffaf, yapışkanlık özelliği yüksek, mekanik olarak sağlam, ultraviyole (UV) ışını ile sertleşen organik/anorganik hibrit nanokompozit kaplama malzemesi kullanılarak kaplanmıştır. Amaç kaplama işlemi ile kimyasal koruma sağlanarak güneş pillerinin ömürlerinin geliştirilmesidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İletken Polimerler

Otuz yıl öncesine kadar bütün karbon tabanlı polimerlere yani plastiklere metallerin aksine çok iyi bir yalıtkan olarak bakılıyordu. Plastiklerin elektriği iletme fikri o yıllarda pek rağbet görmedi. İlk iletken plastikler kazara Almanya da ki BASF (Badische Anilinen und Soda Fabrik) plastik araştırma laboratuvarında keşfedilmiştir. Burada Polifenilen ve Politiyofen polimerler yapılmış ve bu polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  lik bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonradan başka birçok iletken bileşik keşfedilmiştir. Bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan Poliasetilen'in hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş olmaktadır. Bu bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonra ki çalışmalarından dolayı Nobel 2000 kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.

Polimerler uzun zincirli moleküllerdir. Bunlara makromolekül de denmektedir. Monomer denilen çok sayıda daha basit birimlerin birbirine eklenmesiyle yapılırlar. İletken bir polimerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zincir) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan sigma ( $\sigma$ ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir pi ( $\pi$ ) bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bunlara katkı maddeleri

girdirilerek iletkenlikleri arttırılabilir. Katkıların yaptığı şey malzeme içerisinde elektron ve hollerin sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir hole denir. Böyle bir hole komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bunun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır [12].

## **2.2. Organik Güneş Pilleri**

### **2.2.1. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi**

Güneş pilleri yeni bir teknoloji olarak kabul edilse bile tarihsel gelişimi 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. 1839'da Paris Doğal Tarih Müzesinde uygulamalı fizik profesörü Alexander Edmond Becquerel platin tabakalar üzerinde yaptığı bilimsel çalışmalar sırasında ilk fotovoltaiik etkiyi saptamıştır. Becquerel'in yaptığı çalışmaların ışığında 1873'de Willoughby Smith ilk basit güneş pilini üretmeyi başarmıştır. 1877'de W.G. Adams ve R.E. Day katı maddelerin de fotovoltaiik etki oluşturabildiğini kanıtlamıştır. 1883'de Charles Fritts selenyum kullanarak ilk ciddi güneş pilini yapmıştır. Bu pilin veriminin ancak %1 dolaylarında olduğu belirlenmiştir. 1887'de Heinrich Rudolf Hertz morötesi ışığın fotovoltaiik etki üzerinde yansımalarını araştırmıştır. 1094 yılında Albert Einstein güneş etkisiyle elektrik akımı oluşumuna yönelik bir makale yayınlamıştır. Aynı yıl Wilhelm Hallwachs bakır ve bakır oksit tabanlı bir güneş pili denemesinde bulunmuştur. Audobert ve Stora 1932 yılında Kadmiyum-Selenyum (CdS) kullanarak uzun bir süre kullanılacak olan fotovoltaiik bir yöntem keşfetmiştir. 1954'de Pearson ve Fuller Silisyum (silikon)'un fotovoltaiik etkisini keşfetmişlerdir. Böylece %5 verimli bir güneş pili üretmeyi başarmışlardır. 1957 yılına gelindiğinde Pearson ve grubunun çalışmaları meyvelerini vermiştir ve güneş pilindeki verim %8'lere kadar ulaşmıştır. 1858'de Vanguard I isimli uzay aracında ilk defa bir güneş pili kullanılmıştır. Bu güneş pili %9 verimle çalışıyordu ve 100 cm<sup>2</sup>'ye 0.1 W güç ürettiyordu. 1961'de Birleşmiş Milletler Solar Enerji Konferansı düzenlenmiştir. 1967 yılında Güneş pilleri Soyuz I uydusuna enerji sağlamak için kullanılmıştır. 1980'de Delaware Üniversitesinde %10 verim elde edebilen Cu<sub>2</sub>S/CdS teknolojileri geliştirilmiştir. Dünyadaki toplam güneş pili kurulu gücü 1999 yılında 1000 megavat

seviyesine ulaşmıştır. 2005 yılında Polikristal silikon kullanılarak yapılan güneş pillerinde büyük gelişmeler elde edilmiştir [13].

### 2.2.2. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması

Organik güneş pili güneşten gelen ışığı aktif polimer tabakası ile absorbe eden ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir cihazdır. Anorganik güneş pillerinden farklı olarak geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilmesi bu teknolojinin en temel cazibelerindedir.

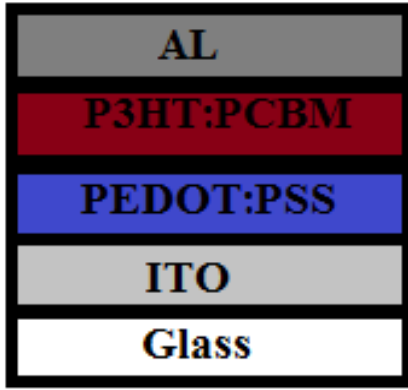
Aktif polimer tabakası güneşten gelen ışığı absorbe edip elektron ve hol(boşluk) çiftleri (eksiton) oluşturur. Yükler ayrıştıktan sonra elektronlar bir elektrota, holler ise diğer elektroda doğru yol alırlar. Bu şekilde akım ve voltaj üretilir [14].

Genel olarak üç farklı yapıda organik güneş pili yapmak mümkündür;

1. Homo Eklemler: En basit yapıdır, bir tabaka tek bir organik materyalin iki farklı iletkenliğe sahip kontak (genellikle ITO ve Al veya Ca veya Mg) arasına sıkıştırılması ile elde edilir, yeterli performansa sahip değildir.

2. Hetero Eklemler: Homo eklem yapıya göre daha iyi bir performansa sahip olan hetero eklem yapıda n-tipi verici (donor) ve p-tipi alıcı (akseptör) olmak üzere iki farklı organik materyal kullanılmaktadır. Bu iki farklı materyalin oluşturduğu ara yüzeydeki etkileşimlerin de katkısı ile klasik güneş pillerindeki mekanizmaya benzer bir mekanizma ile (ışığın absorpsiyonu sonucu yapıda elektron- boşluk çifti oluşur, oluşan bu elektron ve boşluklar ayrılarak uçlara hareket ederler) elektrik gücü elde edilmektedir.

3. Dağılmış Hetero Eklemler: Organik güneş pillerinde devrim sayılabilecek bir aşamadır ve diğer iki yapıya göre oldukça iyi performansa sahiptir. N-tipi verici (donor) ve p-tipi alıcı (akseptör) yapıdaki iki farklı organik materyalin birbirleri içerisinde dağıtılması (dispers edilmesi) ile elde edilmektedir. Bu yapıda oluşan elektron-boşluk çifti daha verimli bir şekilde ayrılmakta ve uçlara doğru daha az kayıp ile (daha uzun ömürlü ve hızlı) hareket edebilmektedir. Bu süreçte ise elektrik gücü üretimi daha verimli bir şekilde gerçekleşmektedir [15]. Şekil 2.1. de dağılmış hetero eklem yapıda bir güneş pili gösterilmektedir.

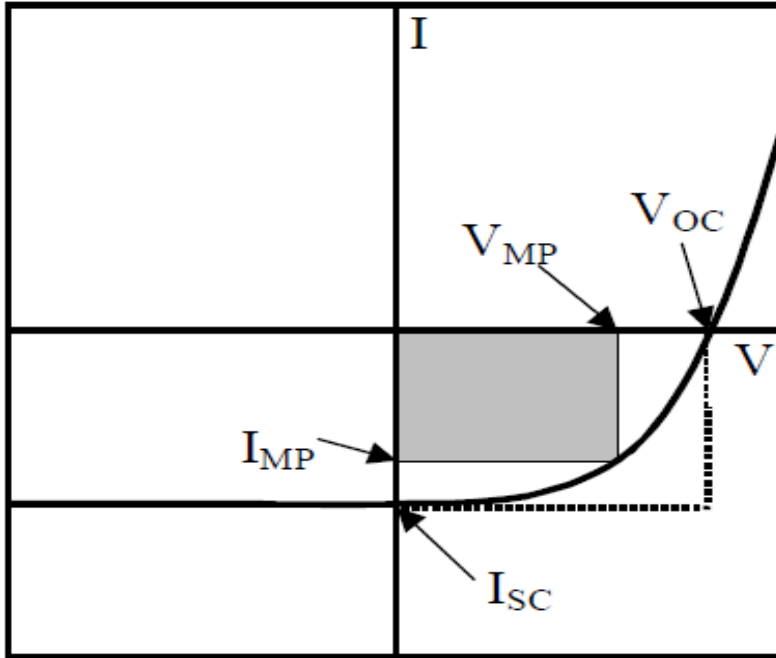


**Şekil 2.1.** Dağılmış hetero eklem yapıda bir güneş pilinin yapısı

Şu ana kadar en yüksek güç çevrim verimini Poli (3-hegziltiyofen) (P3HT) yarı-iletken polimeri ve bir karbon-60 türevi olan [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-bütrik asit metil ester (PCBM)'in homojen karışım halinde yüzeye kaplandığı yöntemin sağladığı görülmüştür. P3HT:PCBM güneş pilleri esnek yüzeylerde üretilebilir ve oldukça hafiflerdir. Bu tip organik güneş pilini incelersek esnek ve saydam ITO kaplı Polyethylene terephthalate (PET) yüzey üzerine sırasıyla boşluk-taşıyıcı katman olarak bilinen Poli(3,4-Ethilendioksitiyofen)/poli(sitrensulfonat) (PEDOT: PSS), aktif karışım P3HT:PCBM ve son olarak alüminyum kaplandığını ve bu şekilde güneş hücresinin üretiminin gerçekleştiğini görüyoruz. Güneş'ten gelen fotonlar sırasıyla PET, ITO ve PEDOT:PSS katmanlarından geçerek P3HT:PCBM filmine ulaşırlar, ve burada sahip oldukları enerjiyi elektron-boşluk çiftleri olan eksitonları oluşturmak için kullanırlar. Elektron-boşluk çiftleri birbirinden ITO ve alüminyum elektrotlarının is fonksiyonu seviyeleri arasındaki farkın sebep olduğu elektrik alan etkisiyle ayrılır. Elektronlar alüminyum, delikler ise ITO elektrotuna taşınır. Bu sayede devrede akımın akması sağlanır ve foton enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü tamamlanır [14]. Verimli fotovoltaik cihazlar için, yaratılmış yüklerin ömürleri içinde yakın elektrotlara iletilmiş olmalarına ihtiyaç vardır. Yük iletiminin elektrotlara ulaşması için itici bir güce ihtiyaçları vardır. Elektron ve hollerin kimyasal potansiyellerinde bir eğim meydana gelir. Bu eğim donörün en yüksek doldurulmuş moleküler (HOMO) seviyesi (hollerin Fermi seviyesi) ile akseptörün en düşük doldurulmamış orbital (LUMO) seviyesi (elektronların Fermi seviyesi) arasındaki farklılık tarafından belirlenir. Meydana gelen iç elektrik alan, maksimum açık devre voltajını belirler ve yük iletimine katkıda bulunur [16,17].

### 2.2.3. Organik Güneş Pillerinin Ölçüm Parametreleri

Şekil 2.2. de bir güneş pilinin tipik olarak I-V karakteristiği, eğri üzerinde güneş pilinin verimini belirlemek için kullanılan birkaç önemli nokta ile gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Güneş pilinin aydınlatma altında I-V karakteristiği [18].

#### 2.2.3.1. Kısa Devre Akımı

Y eksenini ile eğrinin kesişimi  $I_{sc}$ , kısa devre akımı olarak tanımlanmıştır. Güneş pilinin maksimum akım değeri olan  $I_{sc}$ , dış voltaj kaynağı bağlantısı olmaksızın verilen bir aydınlatma gücü altında elde edilebilir.

#### 2.2.3.2. Açık Devre Voltajı

X eksenini ile eğrinin kesişimi  $V_{oc}$ , açık devre voltajı olarak tanımlanmıştır.  $V_{oc}$ , bir güneş pilinin elde edilen maksimum voltajıdır. Aydınlatılan bir güneş pilinin voltmetreye bağlanması ile ölçülebilir.

### 2.2.3.3. Maksimum Güç

$I_{MP}$  ve  $V_{MP}$  güneş pilinin maksimum çıkış gücü noktasındaki akım ve voltaj değerleridir. Güneş pilinin maksimum güç noktası  $P_{max}$ ;  $I_{sc}$  ve  $V_{oc}$  arasında ki tüm noktalarda akım ve voltajın çarpımının ( $P_{max}=I_{MP} \cdot V_{MP}$ ) en büyük değerine eşittir.

### 2.2.3.4. Dolum Faktörü

$P_{max}$ ,  $I_{sc}$  ve  $V_{oc}$  değerleri kullanılarak dolum faktörü (FF) hesaplanabilir.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.2.3.4.1)$$

Dolum faktörü  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  ve maksimum güç noktası tarafından verilen dikdörtgenin oranları olarak tanımlanır. Dolum faktörü, güneş pilinin I-V karakteristiğinin ölçümünü de verir. Dolum faktörünün teorik limiti 0.25 ile 1 arasındadır. Pratikte FF, engelleyici bir kontak elektrotların üzerinde şekillendiği zaman 0.25 in altına bile düşebilir. Genel olarak güneş pilinin verimi, daha büyük dolum faktörü için daha büyüktür. 1'e yaklaşan FF ideal değerinde güneş pili 0 ile  $V_{oc}$  arasında ki tüm voltaj değerlerinde sabit maksimum akıma sahiptir.

### 2.2.3.5. Güç Dönüşüm Verimliliği

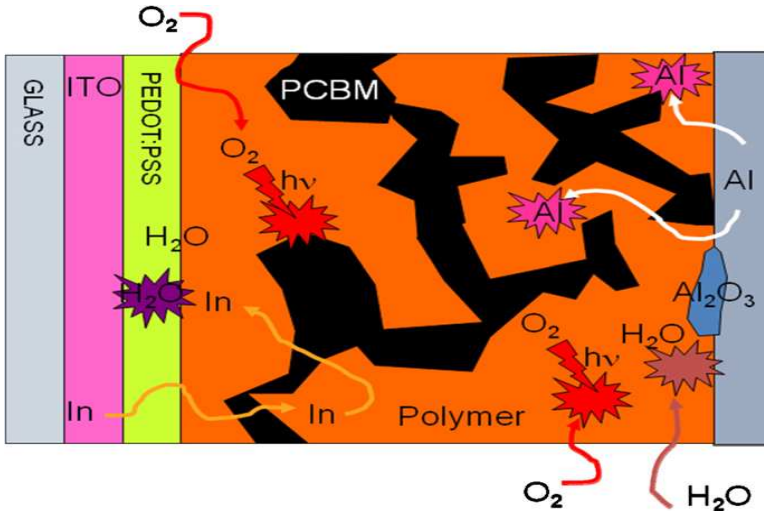
Güneş pilinin toplam verimi, güç dönüşüm verimliliği olarak isimlendirilir. Güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği, maksimum güç noktasında ki elektriksel gücün optik güce oranı olarak tanımlanır [18].

$$\eta = \frac{P_{electric}}{P_{light}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{light}} \quad (2.2.3.5.1)$$

## 2.3. Organik Güneş Pillerinin Kimyasal Bozulma Mekanizması

### 2.3.1. Cihaz İçine Oksijen ve Suyun Difüzyonu

Oksijen ve su organik güneş pillerinin kararlılığını etkileyen iki önemli faktördür [19]. Anorganik güneş pillerinin neredeyse hemen hepsi doğal olarak kimyasal açıdan karardır ve materyaller; atmosfer ortamında ve kuvvetli güneş ışığı altında dirençlidir. Organik ve polimer materyaller bu yeteneğe sahip değildir ve zamanla bozulurlar [20]. Oksijenin cihaz içine nüfuz ederek fotovoltaik cihazın aktif (organik) katmanları ve elektrotu ile reaksiyona girdiği gözlemlenmiştir [21]. Krebs ve çalışma grubu Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TEOF- SIMS) yöntemini kullanarak, oksijenin OPV cihaz içine Al zerrecikleri ve Al film üzerinde ki mikroskobik boşluklar aracılığıyla nüfuz ettiğini göstermiştir. Şekil 2.3. de gösterildiği gibi oksijen ve su, OPV cihaz içinde ITO ya da oksit elektroda varana kadar tüm katmanlar boyunca, tüm katmanlar ile reaksiyona girerek oksijenin ITO üzerinde alındığı yere kadar ilerler [22].



**Şekil 2.3.** Polimer güneş pillerinin bozulma mekanizmasının şematik gösterimi [11].

Elektrot (ITO karşısında ki elektrot) yüzeyinde ki mikroskobik boşluklar üzerinde merkezlenen çıkıntılar sebebiyle içeri giren oksijen organik materyalin alt katmanının okside olmasına neden olur. Bunun sonucunda materyal tüm yönlerde genişler [23]. Bu nedenle mikroskobik boşlukları en aza indirmek ya da ortadan kaldırmak zorunlu hale gelmiştir. Fakat bu konuyla ilgili daha önce her hangi bir çalışma yapılmamıştır. DC

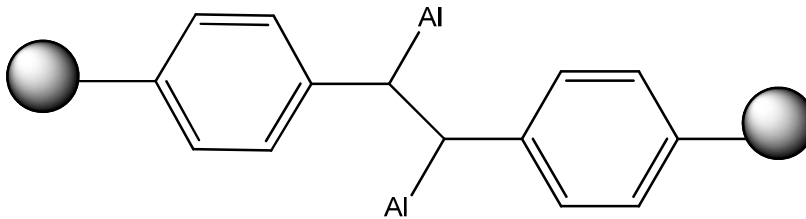


magnetron sputtering (saçtırma tekniği) ile pürüzsüz Al filmler üretmek mümkündür. Fakat bu teknik tedbirli ölçümler yapılmadığı zaman aktif katmana zarar vermektedir [24].

### 2.3.2. Metal Elektrotun Kimyasal Bozulması

Daha önceki çalışmalarda Aziz ve çalışma grubu tarafından OLED (Organik ışık yayan diyot)'lerin bozulma mekanizmaları araştırılmıştır ve bozulma sebebinin üç bağımsız sürece bağlı olduğu belirlenmiştir. Bunlar arasında güneş pilleriyle en alakalı olan süreç ITO ve Al elektrot arasında ki elektrokimyasal reaksiyonlardır. Alüminyumun düşük çalışma fonksiyonuna sahip olması, onu güneş pili içindeki negatif elektrot materyali olarak kullanışlı yapar [11]. Elektronları içeri sokma bariyerini minimize etme, açık devre voltajını maksimize etme amacı ile düşük iş fonksiyonuna sahip elektrot için materyal genellikle Al, Ca gibi metallere seçilir. Bu metaller havaya maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde oksidasyona uğrarlar. Bu ince yalıtkan oksit bariyerin şekillenmesine, elektrik iletkenliğinin ve yük taşıyıcıların birikiminin yavaşlamasına yol açar. Ayrıca suyun bir elektrokimyasal işlem tarafından organik yarı iletkenler ve metalik kontak arasında ki yüzey arasını bozabildiği ve elektrotun tabakalar halinde dizilimine neden olduğu belirlenmiştir [25].

Poli (para-fenilenvinilen) (PPV) ve Al yüzeyler arası teorik araştırması Lögdlund ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır. Bu araştırma Şekil 2.4. de gösterildiği gibi Al-C bağlarının oluşması ile direkt bir reaksiyon olduğunu öne sürer.



**Şekil 2.4.** Al-C Bağlarının şekillenmesi [11].

Alüminyum metal, organik bileşiklere elektron transferini azaltma için kullanılmaktadır ve bu tepkisellik uzun zamandır organik kimyada fark edilmektedir. Her durumda hem organik-alüminyum bileşimleri hem de anyon radikaller yüksek

derecede reaktif parçacıklardır ve oksijen ya da her proton verici ile tepkimeye gireceklerdir. Böyle bir proton verici, Poli(3,4-Ethilendioksitiyofen)/poli(sitrensulfonat) (PEDOT:PSS) kullanılarak yapılan cihazın üretiminde ortaya çıkan suyun zerrecikleri olabilir [26].

[6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-bütrik asit metil ester (PCBM) ve diğer Fullerene'ler yüksek bir elektron benzerliğine sahiptir ve metal elektrot ile reaksiyona girmeye daha çok meyillidirler. C<sub>60</sub> ile alkali metaller K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> gibi bileşimler meydana getirebilirler. Benzer bir reaksiyonun PCBM ve alüminyum elektrot arasında olduğu öngörülebilir fakat böyle bir reaksiyon henüz gözlemlenmemiştir.

Melzer ve çalışma grubu [27] ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/C<sub>60</sub>/Al yapıdaki cihazın I-V karakterizasyonunu ölçmüş ve 3 eV'lik bir dipol katkı ile Karbon altmış (C<sub>60</sub>) ve metal yüzeyleri arasında bir depleksiyon katman meydana geldiğini bulmuştur. Çalışmada C<sub>60</sub> katmanının 10<sup>16</sup> cm<sup>3</sup> değerinde düşük bir katkılama yoğunluğu ile n- katkılı olmasının muhtemel olacağı ileri sürülmüştür. Nishinaga beraber buharlaştırılmış C<sub>60</sub> ve Al filmleri araştırmış ve metal-C<sub>60</sub> arasında doğrudan karşılıklı bir etki olduğuna dair kanıt bulmuştur. Al-C<sub>60</sub> bağları tarafından neden olunan çarpıklık yüzünden normalde yasak olan HOMO-LUMO geçişinin izinli hale geldiği öne sürülmüştür. Yüzeyler arası yük geçişinde baskın bir rol oynadığı bulunan Al ve C<sub>60</sub> arasında ki karşılıklı etkinin, C<sub>60</sub> az miktarda katkılanmadığı ya da tampon katman [28] olmadığı sürece verimsiz olduğu belirlenmiştir [11].

### 2.3.3. ITO Elektrotun Kimyasal Bozulması

PEDOT:PSS ve ITO arasındaki yüzeyler arası kararlılık Jong ve çalışma grubu tarafından, atomik bileşim hakkında bilgi veren Nükleer reaksiyon analizi RBS (Rutherford backscattering) tekniği [29] ile araştırılmıştır. ITO/PEDOT:PSS/PPV yapıya sahip örnekler karanlıkta 2500 saat 100 °C sıcaklıkta tutulmuştur. PEDOT:PSS katmanının RBS ölçümleri yapılmış ve PEDOT:PSS katmanında bulunan indiyum içeriğinin %0.02'den %0.22'ye çıktığı belirlenmiştir. Örnekler hava ortamında muhafaza edildiğinde ITO katmanda daha hızlı bir aşınma meydana geldiği görülmüştür. 8 °C'de tutulan bir filmin 10 gün sonra PEDOT katmanında ki indiyum oranının %1.2 olduğu

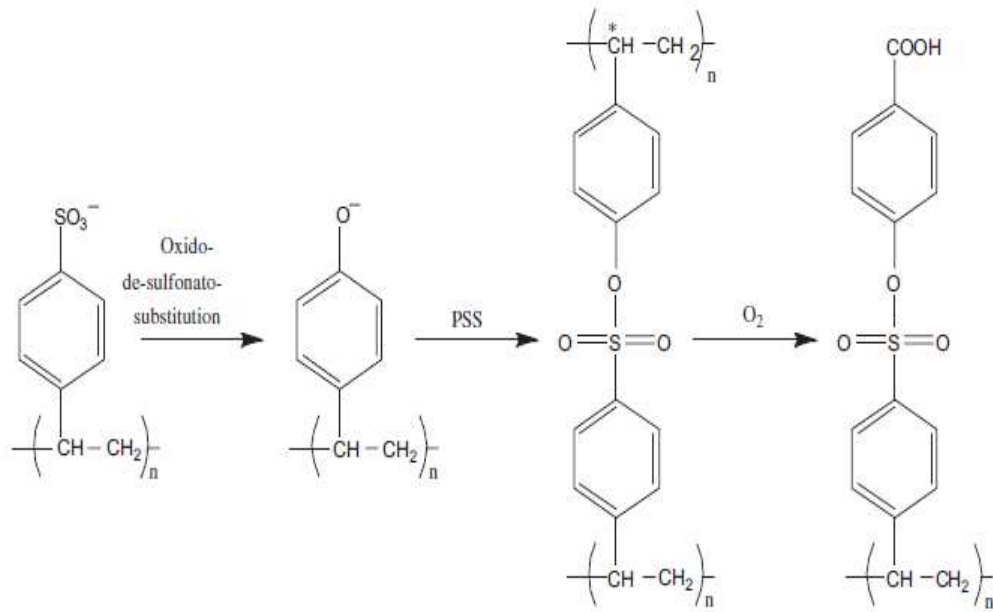
belirlenmiştir. Bu gözlemler sonucunda ITO/PEDOT yüzeyler arası katmanın havaya karşı çok hassas olduğu ve su emen yapıda ki PSS katmanın suyun emilmesine izin verdiği ve böylece ITO katmanın aşınmasının kolaylaştığı öne sürülmüştür. Krebs ve Norrman [22] Al/C<sub>60</sub>/P3CT/ITO yapıya sahip OPV cihaz içindeki katmanlara indiyum difüzyonunu gözlemleyerek dolaylı yoldan ITO elektrotun aşındığını gözlemlemiştir. Bu şaşırtıcı gözlemin doğru olduğu ileri sürülmüştür; indiyum cihaz içinde tüm katmanlar boyunca yayılmıştır ve karşı elektrotun (Al) diğer yüzeyinde son bulmuştur [11].

### 2.3.4. PEDOT:PSS Katmanın Kimyasal Bozulması

PEDOT:PSS ya da Poli (etilen dioksi tiyofen) poli (stiren sülfonik asit), aktif katman ve ITO elektrot arasında hole ileten katman olarak kullanılır. PEDOT:PSS su içinde solüsyon olarak satın alınır ve alt katman üzerine spin yöntemi ile kaplandıktan sonra kurutma işlemi yapılır. Kawano ve çalışma grubu 2-methoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)]-1,4-fenilenvinilen (MDMO-PPV):PCBM güneş pillerinin bozulması üzerine, PEDOT:PSS katmanının etkilerini araştırmıştır ve piller neme maruz bırakıldığı zaman kuru ortama kıyasla büyük bir fark belirlenmiştir [30,31]. Nitrojen ya da hava ortamında, nem altında (>%40 RH) aydınlatılan güneş pillerinin hızlı bozulduğu belirlenmiştir. PEDOT:PSS katmanı kullanılmadan hazırlanan pillerin daha yavaş bozulduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar su emen PEDOT:PSS katmanının yüzey direncinin artmasıyla atmosferden su aldığını göstermiştir. Norrman ve çalışma grubu [23] PEDOT:PSS katmanı konusunda literatürde daha önce tanımlanmamış bir gözlem yapmıştır. Araştırmacılar Al/C<sub>60</sub>/C<sub>12</sub>-PPV/PEDOT:PSS/ITO yapıları bir OPV cihazda parçacık oluşumunu gözlemlemiştir. Al elektrot kaldırıldıktan sonra aktif katmanın Floresan Mikroskopu görüntülerinden parçacıklar görünür duruma gelmiştir. C<sub>12</sub>-PPV/PEDOT:PSS/ITO yapıları cihazda parçacıkların zamanla şekillenmeleri gözlemlenmiştir.

PEDOT'a oranla Polistren sülfonik asit (PSS) fazla miktarda bulunur ve cihazın diğer bölümlerine, diğer katmanlarına yayılarak cihazın diğer içerikleriyle reaksiyona girebilir. Yapılan çalışmalar sonucunda PSS'nin altında yatan Phenolate'den şekillenen Oxido-de-sulfonato-substitution'un, bir Sülfonik ester grup aracılığıyla iki PSS zincirinin bağlanmasıyla oluşan PSS ile sık sık reaksiyona girebildiği ileri sürülmüştür.

Şekil 2.5. de yıldız işaretiyle gösterilen Karbon'un oksidasyonu, parçacıkların öngörülen moleküler yapılarının şekillenmesi sonucunda gözlemlenecektir. OPV'lerde gözlemlenen diğer çoğu olay gibi cihazın bir uçtan bir uca bozulmasına katkıda bulunan parçacıkların ne boyutta olduğu kesin değildir.



Şekil 2.5. PEDOT:PSS içinde ki PSS'nin oksidatif bozulması [11].

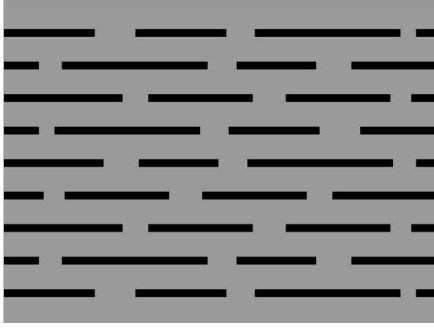
## 2.4. Nanokompozitler

İki veya daha çok farklı form veya bileşimindeki maddelerin makro boyutta bir araya gelerek, ara fazların belirgin olarak gözlenebildiği, iki veya daha çok fazlı karışımlar klasik kompozit malzemelerdir [32]. Diğer bir ifadeyle kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı maddenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Bu maddeleri bir araya getirmede amaç, birinde tek başına mevcut olmayan, bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretmektir. Temel yapıtaşları nanometre ( $10^{-9}$  m) büyüklüğünde olan kompozitlere nanokompozitler denir. Nanokompozitler matrisin yapısına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar: Metalik Nanokompozitler, Seramik Nanokompozitler ve Polimerik Nanokompozitler. Genellikle matris yapının performansını arttırmak için nanotaneçikler anisometrik bir yapıya sahiptir: Tabakalı, Lifsi, Midye kabuksu, Küresel.

Nanotaneceklerin güçlendirici etkisi, uzunluğun veya kalınlığının tanecik çapına oranı (görünüş oranı;  $p$ ) ve tanecik matris arasındaki etkileşime bağlıdır.  $P > 500$  olan taneciklerde güçlendirme etkisi maksimum değerine ulaşır. Dolayısıyla bu taneciklerin çok küçük miktarları bile çok büyük etki yapabilir. Yüzey enerjileri çok yüksek olan bu nanotaneceklerin boyutları çok küçük olduklarından ışığın geçirgenliğine etki etmezler. Bu şekilde, ışığı geçirebilen mukavemetli yapılar ancak nanokompozitler ile sağlanabilir. Genellikle hacimce %2–3, kütlece %6'dan az nanotanecekler içerdiklerinden nanokompozitler tek bir madde gibi davranırlar ve başka katkı maddeleri ile de kolayca modifiye edilebilirler [33].

### 2.4.1. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozit (PNK)'ler, polimerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla organik polimer bir matris içerisine anorganik nanotaneceklerin dağılması ile oluşurlar. PNK ilk kez 1985 yılında Toyota Araştırma Grubu [34-36] tarafından tanımlanmıştır ve Poliamid-kil organik-anorganik hibridi üzerine ilk patentler de bu grup tarafından alınmıştır. Polimer nanokompozitler endüstri için önemli plastiklerdir. Özellikleri orijinal polimer ile kıyaslandığında çok etkileyici gelişmeler gösteren silikat tabakalı polimer nanokompozitler, günümüzün malzeme araştırmacılarının ilgi odağı olmuştur. Özelliklerdeki bu gelişmeler; yüksek modül, mekanik dayanıklılık ve ısı direncinde artış, gaz geçirgenliği ve alevlenmede azalma ve biyo bozunabilir polimerlerde bozunabilirlikteki artış olarak gösterilebilir. Bu özelliklerdeki gelişmelerin ana sebebi klasik kompozitlerden farklı olarak nanokompozitlerde matris ve tabakalı silikatlar arasındaki yüzeyler arası etkileşimlerdir. Tabakalı silikatlar 1 nm kadar tabaka kalınlığına ve yüksek görünüm oranına (10 ~ 1,000) sahiptirler (Şekil 2.6.). Bu tabakalı mineralin her bir plakasına “platelet” adı verilir. Kütlece yüzdesi çok az da olsa tabakalı silikatların polimer matris içerisinde düzenli dağılımı çok büyük yüzey alanları oluşturur [37,38].



**Şekil 2.6.** Tabakalı silikatların genel yapısı [33].

## **2.4.2. Polimerlerin Nanokompozit Sınıflandırılması**

### **2.4.2.1. Anorganik- Organik Polimerler**

Bu tür polimerler, ana zincir/ağ yapı üzerinde anorganik elementler ve organik uç gruplar bulundurlar. Organik gruplar reaktif oldukları zaman bunların çapraz bağlanması ve/veya polimerleşmeleri mümkündür [39].

### **2.4.2.2. Organik- Anorganik Polimerler**

Bu tür malzemeler, ana zincir/ağ yapı üzerinde C atomları bulundururken organik ağ yapıya bağlı uç gruplarda anorganik elementler bulundurlar [39]. Genellikle 1-100 nm arasında boyuta sahip anorganik parçacıklar ile doldurulmuş organik matris olarak bilinen organik anorganik (O-I) nanokompozit polimerler, nanomateryallerin özel bir çeşididir. Uygun koşullar altında O-I polimerler her iki fazda birlikte çalışan bir etki, anorganik fazda dayanıklılık, termal direnç, yanmaz nitelik ve polimer sertlik gibi özellikler gösterirler [40].

## **2.4.3. UV Işınları İle Sertleştirilen Hibrit Nanokompozit Kaplamalar**

UV ışınları ile sertleştirilebilen kaplamalarda polimerleşmeyi başlatmak için UV ışınları kullanılır. Bu tür kaplama formülasyonları çözücü içermemekle birlikte kompozisyonlarında oligomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler (çapraz bağlanma için), dolgu maddeleri ve çeşitli katkı maddeleri içermektedirler. Kaplama, reaktif seyrelticisine ve içerdiği oligomer birimlerine bağlı olarak farklı viskozitede sıvı halde uygulanır. Kaplama belirli bir yüzeye uygulandıktan sonra uygun dalga boyunda ve

enerjide UV ışığına maruz bırakılır. Sertleşme serbest radikalik ya da katyonik mekanizma ile ilerler. Tamamen sertleşen kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışkan olmayan bir yapıdadır. UV ile sertleşebilen sistemlerdeki tüm reaktif bileşenler, reaksiyona girerek polimer kaplamanın ağ yapısında yer alırlar. Bir başka deyişle yüzeye uygulanan kaplamanın %100' ü sertleşerek bir başka kalıntıya neden olmaz. Sertleşme sırasında hiçbir şekilde uçucu organik bileşen ortaya çıkmadığı için bu tür kaplamalar çevre dostu olarak bilinirler [41].

UV ışınlarına duyarlı reaktif bileşenlerle yapılan sol-jel reaksiyonundan elde edilen kaplamalar, düşük maliyete, çok hızlı sertleşmeye, düşük viskoziteye ve uzun raf ömrüne sahiptir. Bu yöntemle, süper yapışkanlığa, sertliğe ve mükemmel mekanik, kimyasal özelliğe sahip, çevreye karşı uyumlu kaplama malzemeleri elde edilmiştir. Ancak, UV ışınları ile sertleştirmede, yoğun UV ışımalarının sebep olduğu sararma gibi sakıncalı yönler vardır. Bu problemler, özel alüminyum komplekslerinin kullanılmasıyla çözülmüştür. Bu bileşik, lakların UV ışınları ile sertleşme sürecine etki etmeksizin UV soğurucu olarak görev yaptığı gibi kaplamada önemli bir ölçüde sertleşmeyi de sağlar [39].

#### **2.4.4. Işık Etkisiyle Polimerleşme**

Işık etkisiyle polimerleşme üç şekilde olmaktadır. Bunlar Fotokimyasal Polikondenzasyon, Serbest Radikal Polimerizasyonu ve Katyonik Polimerizasyondur. Bu çalışmada yapılan polimerizasyon Katyonik Polimerizasyondur.

##### **Katyonik Polimerizasyon**

Katyonik polimerleşme reaksiyonu, büyümekte olan zincirin sonunda pozitif yüklü veya elektrofilik olarak aktif bir merkezin bulunduğu zincir katılma reaksiyonudur. Endüstriyel önemi olan epoksitler, alkil vinil eterler gibi birçok vinil ve halkalı monomer, radikal mekanizma ile polimerleştirilemezler. Bunun nedeni, örneğin vinil eterlerde çift bağlar üzerindeki elektron yoğunluğunun monomerin yapısında bulunan elektron verici gruplar tarafından arttırılması ve bu şekilde monomerin katyonik

katılmaya yatkın hale gelmesidir. Polimerleşme, iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Işık etkisi ile başlatılan katyonik polimerleşmelerde, genellikle onyum tuzları başlatıcı olarak kullanılır. Katyonik polimerleşmeyi başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Alkenlerin polimerleşmesi ile oluşan aktif merkez, karbenyum iyonu; heterosiklik yapıların polimerleşmesi ile oluşan aktif merkezler ise onyum iyonlarıdır.

Triaril sülfonyum ve Diaril iyodonyum gibi UV ışınlarına duyarlı tuzların fotobaşlatıcı olarak kullanılmaya başlanması ile birlikte, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen katyonik polimerleşme yöntemi de endüstride yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Katyonik foto polimerleşmenin, hava oksijeninden etkilenmemesi, katyonik yöntemle polimerleşebilen monomerlerin toksik ve tahriş edici özelliklerinin daha az olması katyonik polimerleşebilen foto polimerlerin koruyucu kaplama, yapıştırıcı ve mürekkep uygulamalarında tercih edilir olmasını sağlamıştır [41].

## **2.5. Organik Güneş Pillerinin Oksijen ve Nemden Korunması İçin Uygulanan Teknikler**

Aktif materyalin oksijen ve suya maruz kalmasını engellemek için güneş pillerinin kaplanması gereklidir. Kaplamasız bu tip cihazların sürekli havaya maruz kalması; metal elektrotun delikleri ve tanecik sınırları aracılığıyla oksijen ve nemin difüzyonu ile aktif katmanın bozulmasına ve elektrotun oksitlenmesine neden olabilir. Kararlılık amacını başarmak için daha az hava hassasiyeti olan cihazların ya da paketleme için iyileştirilmiş bariyer materyallerin geliştirilmesi gereklidir. Cihaz kararlılığını geliştirmek için uygulanan bir yaklaşım; ITO yüzeyler arasında elektron seçici kontak olarak Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ), Çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) gibi bir metal oksit ve hole biriktiren arka elektrot olarak daha az hava hassasiyetine sahip, yüksek iş fonksiyonlu bir metal kullanılarak yük birikiminin geri itilmesiyle ters cihaz elde etmektir. Diğer bir metot, polimer içine oksijen difüzyonunu ve difüzyonun zarar miktarını azaltmak için metal ve aktif katman arasına bir tampon katman yerleştirmektir [42]. Sert bir kaplama tekniği F.C. Krebs



tarafından araştırılmıştır; cihaz bir alüminyum arka plaka ve bir ön cam plaka arasına sıkıştırılmıştır ve termoset epoksi yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır [43]. F. C. Krebs'in [43] yaptığı diğer sert kaplama tekniği gaz tutucu materyalli cam kapak ile kaplamadır. UV ışığı ile serleşen hibrit nanokompozit kaplama tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır ve uygulanması basit olan bir kaplama tekniğidir.

### 2.5.1. Cam Kapak ile Kaplama Tekniği

Cihaz içine girmemesi gereken iki önemli tepken su ve moleküler oksijendir. Oksijen ve suyun her ikisi de kolay bir şekilde plastik film ve buharlaştırılmış ince metal katman boyunca içeri nüfuz eder. İyi bariyerler kalın cam ve döküm metal tabakalardır.

Krebs ve çalışma grubunun [43] yaptığı çalışmada fotovoltaik cihaz, vakum altında kablo vasıtasıyla elektriksek olarak beslenen tungstenli bir ampul içine kapatılmıştır (Şekil 2.7.). Kullanılan metotun, mekanik olarak katı ve sabit bir muhafaza içinde polimer fotovoltaik cihazların kaplanmasına olanak sağladığı ve cihazların ana laboratuvar dışına nakliye edilmesine ve test edilmesine izin verdiği öne sürülmüştür.



**Şekil 2.7.** Güneş pillerinde cam kaplama tekniğinin gösterimi [43].

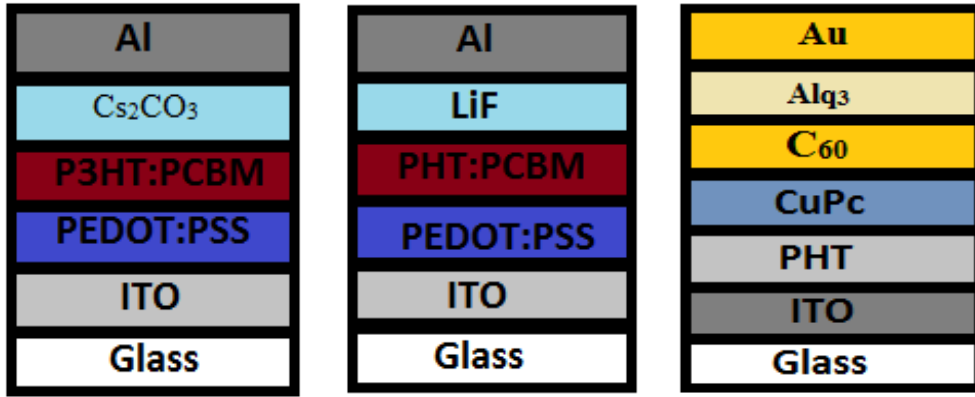
Fakat bu kaplama yöntemi yüksek derecede zahmetli birçok adım gerektirir:

1. Kablolar aracılığıyla beslenen tungstenli açık bir tüp hazırlanır,
2. Elektriksel bağlantı, gümüş epoksi kullanılarak ampul içindeki tungsten kablolarla götürülür,
3. Gümüş epoksi kullanılarak hazırlanan pilin bağlantısı yapılır,
4. Cam ampulün açık ucu boyunca cihazın girişi yapılır,
5. Ampul içinde cihaz sabitleştirilir,
6. Yalıtım süresince ısı kalkanı olarak alüminyum folyo yerleştirilir,
7. Cihazın girişi için kullanılan açık ucun yalıtımı yapılır,
8. Vakum altında ampulün yalıtımı yapılır,
9. Epoksi yapıştırıcı kullanılarak yalıtım noktalarının mekaniksel korunması sağlanır.

Çalışmada, bu metot vasıtasıyla kaplanan organik ve polimer fotovoltaiik numunelerin, glove box dışında tutulabildiği belirlenmiştir. P3HT:PCBM yapıdaki cihaz başlangıç değerine kıyasla %65 verim kaybı ile 1 yıldan fazla çalışma kararlılığı göstermiştir.

### **2.5.2. Tek Katmanlı İnce Film Bariyer Büyütme Tekniği**

Kararlılığın geliştirilmesi için diğer bir yol, polimer katman ile elektrot arasına organik ve anorganik materyal büyütme tekniğidir. Elektrot ile polimer arasında Sezyum karbonat ( $\text{CS}_2\text{CO}_3$ ) (şekil 2.8. (a)), Lityum florit ( $\text{LiF}$ ) [42] (şekil 2.8. (b)), Alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [44], Tris-8-hydroxy-quinolinato alüminyum ( $\text{Alq}_3$ ) [45] (şekil 2.8. (c)) gibi ince bariyer katman büyütülerek organik güneş pillerinin ve OLED'lerin çalışma ömürleri geliştirilmiştir.



Şekil 2.8. (a) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/AL ,  
 (b) ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/AL ,  
 (c) ITO/PHT/CuPc/C<sub>60</sub>/Alq<sub>3</sub>/Au güneş pillerinin yapıları.

Polimer güneş pillerinin performansına LiF ince bariyer katmanının etkisi Brabec ve çalışma grubu [46] tarafından araştırılmıştır ve dört ana faktör sunulmuştur;

- 1- Etkili iş fonksiyonu düşürülmüştür,
- 2- Al ve polimer arasındaki reaksiyon ortadan kaldırılmıştır,
- 3- Bir dipol katman şekillendirilmiştir,
- 4- Metalin termal buharlaştırılması sırasında sıcak Alüminyumdan polimer katman korunmuştur.

Bu çalışma ile genel olarak, 800 mW cm<sup>-2</sup> güçte beyaz ışığın sağladığı %3,3 verim, V<sub>oc</sub> ve FF değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

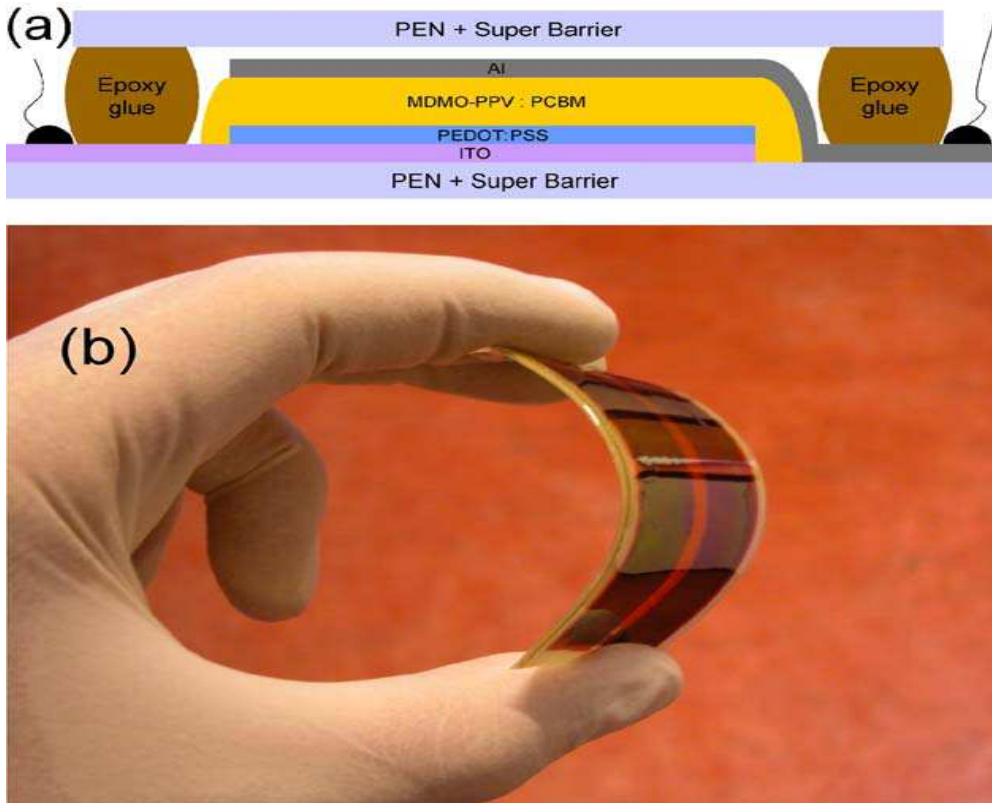
Diğer bir çalışmada tampon katman olarak birinde Bathocuproine (BCP) diğerinde Alq<sub>3</sub> kullanılan ITO/donor (verici)/akseptör (alıcı)/buffer layer (tampon katman)/Al yapıda küçük molekül iki OPV pil yapılmıştır. Tampon katman olarak Alq<sub>3</sub> kullanılan pilde 75 mW/cm<sup>2</sup> AM 1.5 G standartlarında solar simülatör ile % 2.11'lik verim, daha gelişmiş kararlılık elde edilmiştir. Alq<sub>3</sub> etkili olarak akseptör katmanını boyunca oksijen ve su geçişini engelleyen bloktur. Alq<sub>3</sub>'ün diğer bir rolü, büyütme sırasında aktif katman içine katot atomlarının geçişini engelleyerek verimliliği geliştirmektir. Özet olarak Al katot ve C<sub>60</sub> arasında sandviç edilen ince bir Alq<sub>3</sub> tampon katmana sahip OPV cihazlar için 150 katın üzerinde ömür artışı gözlenmiştir ve bu, Alq<sub>3</sub>'ün BCP'den daha etkili su,

oksijen engelleme etkisi olduğuna ve daha iyi çevresel dirence sahip olduğuna bağlanmıştır [47].

N. Karst ve J. C. Bernède [48] yaptıkları çalışmada organik/Al ara yüzeye ince bir alüminyum oksit katman büyütürerek  $V_{oc}$  değerinde bir gelişme gözlemlemiştir.

### **2.5.3. Değişen Organik/Anorganik Çok Katmanlı İnce Film Bariyer Büyütme Tekniği**

Ultra yüksek bariyer özellikleri elde etmek için kullanılan en yaygın teknik, değişen organik-anorganik çok katmanlı bariyer büyütme tekniğidir. Çok katmanlı anorganik filmlerin büyütülmesi genellikle bariyer performansını çok az geliştirir, aslında bu, büyütme sırasında ardışık katmanlar boyunca bozuklukların yayılması yüzündendir. Polimer tamponlar arasında sandviç edilmiş anorganik bariyerlerin gözenek sayısını belirgin olarak azalttığı belirlenmiştir. Bu kaplı yüzeyin pürüzsüzleştirilmesi olarak açıklanabilir, mekaniksel zarar azaltılır ve termal kararlılık artar. Daha da ötesi tekrarlanan değişen işlem, istifli yapıları oluşturur ve bu yapılar organik katmanların komşu anorganik katmanlardaki bozukluklar ile bağlantısını kesmesini sağlar. G. Dennler ve grubunun yaptığı çalışmada Silikon oksit ( $SiO_x$ ) ve Plazma geliştirilmiş buharlaştırma sistemi (PECVD) tekniği ile büyütülen organosilikon olarak adlandırılan anorganik ve organik katmanlar, aynı oda içinde sırayla Poly(ethylenenaphthalate) (PEN) film üzerine büyütülmüştür. Son ultra yüksek bariyer 100 nm'lik beş katmandan meydana gelir ve toplam kalınlık 500 nm'dir. Tamamıyla PECVD tarafından üretilen şeffaf, esnek, ultra yüksek bariyer materyalin yeni bir tipi 2-methoksi-5-(3,7-dimetiloktiloksi)-1,4-fenilenvinilen (MDMO-PPV): PCBM yapıda güneş pilini kaplamak için kullanılmıştır. Alt katman olarak, aynı bariyer materyalden yapılan şapka ile cihazın yalıtımı için iki bileşenli bir epoksi yapıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 2.9. (a)). Epoksi sertleştirildikten sonra cihazın baştan sona fark edilebilir bir şekilde hala bükülebilmekte olduğu görülmüştür (Şekil 2.9. (b)). Güneş pili için 3000 h'nin üzerinde raf ömrü elde edilmiştir.



**Şekil 2.9.** (a) Konjuge polimer: fullerene güneş pilinin yan kesit görüntüsü  
(b) Bükülmüş güneş pilinin görüntüsü [25].

#### 2.5.4. UV Işığı ile Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit Malzeme ile Kaplama Tekniği

Polimer maddeler, doldurucular, başlatıcılardan meydana gelen organik/anorganik hibrit nanokompozitler, hava ortamında nemin yanı sıra oksijen geçişini de engelleyebildikleri için son birkaç on yıldır çok ilgi çekmektedir. Polimer maddelerin gaz bariyer performanslarını arttırmak için bazı bilim adamları, son zamanlarda polimer madde içine doldurucu maddeler (silika, metal oksit, kil, v.b.) eklemiştir. UV ile sertleşen organik/anorganik hibrit nanokompozitler mükemmel gaz bariyer performansları, orta derecede yapışma gücü, düşük çekme, iyi termal direnç, hızlı sertleşme özellikleri ile sentezlenmiş ve organik güneş pillerinin kaplanması için uygulanmıştır. Laboratuvar yapımı nanokompozitlerin cihaz içine atmosferde ki oksijen

ve nem geçişini etkili bir şekilde engellediği ve böylece cihaz ömrünü uzattığı bulunmuştur [49].

## 2.6. UV Işınları ile Hazırlanan Sistemlerin Öğeleri

### 2.6.1. Oligomer Reçineler

Bir oligomer sınırsız sayıda, en azından ilke olarak, monomer birimi (ολιγος veya oligos, Yunanca "birkaç tane") içeren bir polimer ile zıt bir şekilde sınırlı sayıda monomer içermektedir [50]. Monomer küçük mol kütleli kimyasal maddelere verilen isimdir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar. Orta büyüklükte oluşan moleküllere oligomer adı verilirken, yüzlerce monomerin birleşmesinden oluşan çok daha büyük makro-moleküllere ise polimer adı verilir [51].

İşlevsel hale getirilmiş oligomerler, temel fiziksel özellikleri ile ışık ile sertleşen kaplama sağlarlar. Reaktif oligomerik reçineler ya da ön polimerler için geliştirilmiş yapı Şekil 2.10. da gösterilmektedir.

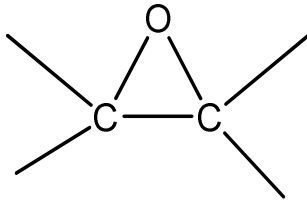


**Şekil 2.10.** Reaktif oligomerik reçineler ya da ön polimerlerin geliştirilmiş yapısı [52].

Oligomerler genel olarak Hidroksi etil akrilat ya da Hidroksi propil akrilat gibi bir akrilat ile tepkimeye girerek UV ışığı ile sertleşen sistemler için işlevsel hale getirilirler. Oligomerlerin en önemli çeşitleri Epoksi, Üretanlar, Polieterler, and Poliesterlerdir. Bu oligomerlerin her biri UV ışığı ile sertleşen filme özelliklerini verme yeteneğine sahiptirler [52]. Oligomerler dört ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar Epoksi oligomerler, Tiyol-en oligomerler, Doymamış poliester/stiren oligomerler, Akrilat oligomerlerdir. Bu çalışmada akrilat oligomer ve epoksi oligomer kullanılmıştır.

### 2.6.1.1. Epoksi Oligomerler

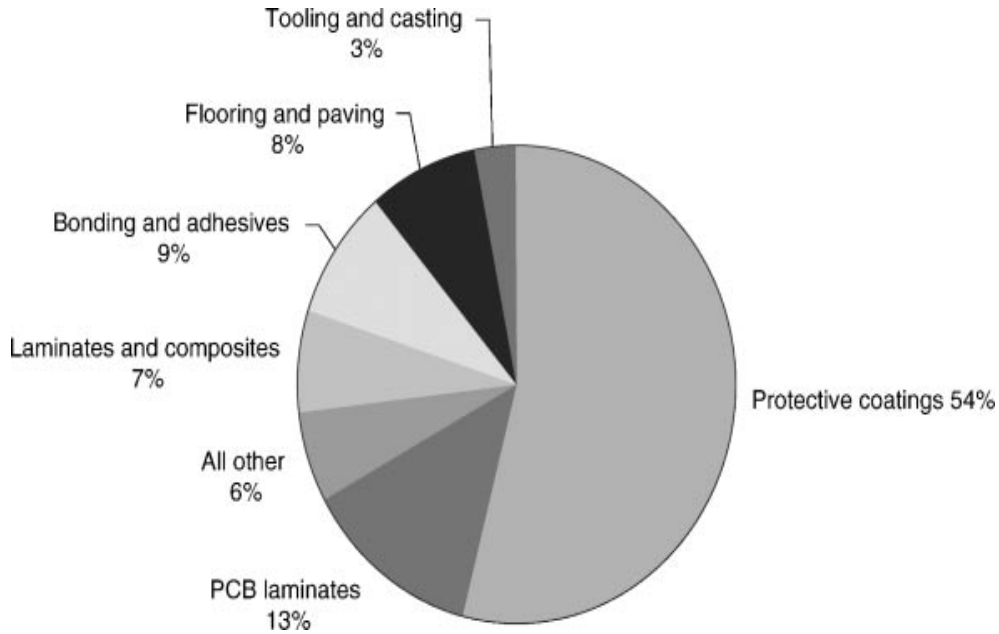
Epoksi grupları şekilde gösterildiği gibi iki karbon atomu ile bağlı oksijen atomu içeren oksirane olarak bilinir (Şekil 2.11.). Epoksi reçinelerin en seçkin özelliği, moleküler zincirler arasına yerleşmiş ikincil hidroksil (HO) grupları nedeniyle mükemmel yapışkanlıklarıdır. Daha da ötesi sertleştirilmiş epoksi reçineler, iyi mekaniksel özelliklere, üstün boyutsal kararlılığa, sıcaklığa ve kimyasal reaksiyonlara karşı iyi dirence sahiptir. Çünkü epoksi reçineler sertleştirme boyunca su gibi hiçbir yan ürün yaymazlar ve düşük çekme sergilerler.



**Şekil 2.11.** Basit oksiranenin kimyasal yapısı [53].

Epoksi reçineler her iki ucunda reaktif kısımlar içeren Vinilester'e benzer bir uzun zincir moleküler yapıdan şekillenir. Epoksi reçinede bu reaktif bölümler ester grupları yerine epoksi grupları tarafından şekillenmiştir. Ester gruplarının yokluğu epoksi gruplarının iyi su direncine sahip olduğunu gösterir. Epoksi molekülü merkezinde termal ve mekanik gerilimi lineer gruptan daha iyi soğuran iki grup zincir içerir. Daha da ötesi bu iki grup zincir epoksi reçineye çok iyi sertlik, dayanıklılık ve sıcaklığa karşı direnç özelliği verir [54,55].

Epoksiler polimerlerin metal ve yarıiletken kaplayabilme, yapıştırıcı gibi çeşitli uygulamalara sahip polimerlerin en yeteneklisidir. Bu eşsiz özellikler diğer plastik materyallerde bulunmaz. Epoksi reçinelerin kullanım alanları koruyucu kaplamalar ve yapısal uygulamalar olarak iki büyük kategoriye ayrılır. Epoksi reçinelerin U.S. tüketimi Şekil 2.12. de verilmiştir. En geniş kullanım alanı >%50 oranında koruyucu kaplamalardır, bunu yapısal bileşikler takip eder. Benzer bir eğilim Avrupa pazarı için gözlemlenir fakat Asya tüketimi ağır olarak elektriksel levha ve elektronik kaplama uygulamalarını içerir. Epoksi reçinelerin elektronik ve elektriksel uygulamalarda en geniş tüketimi > %40 oranında Japonyadadır.



**Şekil 2.12.** Epoksi reçinenin kullanım pazarının gösterimi (U.S. 2000) [56].

### 2.6.1.2. Akriyat Oligomerler

Akriyat Oligomerler: Akriillenmiş Poliesterler, Akriillenmiş Epoksiler, Akriillenmiş polieterler, Akriillenmiş akriyatlar, Akriillenmiş Poliüretanlar olmak üzere bes genel sınıfa ayrılmaktadır. Çalışmada kullanılan oligomer Akriillenmiş Epoksidir.

#### Akriillenmiş Epoksi

Epoksi halkası, asitlerle reaksiyona girerek kolaylıkla açılabilir. Bu nedenle, endüstride çeşitli epoksi türlerinin akrilik asit ile modifiye edilerek Hidroksi akrilat esterlerinin sentezleri önem kazanmıştır.

Aromatik, alifatik, novalak modifiye epoksiler ve epoksilenmiş yağ asitlerinden çıkılarak çok değişik mekanik ve kimyasal özellikler gösteren epoksi akrilatları sentezlemek mümkündür. Akrilik fonksiyonlu epoksiler, UV ışınları ile hızlı kuruyabilen kaplamalar verdiklerinden ve elde edilen filmler üstün fiziksel özellikler gösterdiğinden oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler [57].



### 2.6.2. Reaktif Çözücüler

Reaksiyon sırasında polimer yapı içinde bağlı kalarak kaplamaların fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini de etkileyen çözücülere “reaktif çözücü” adı verilir. Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler, oligomerin viskozitesini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının artmasını da sağlamaktadır. Fenoksi akrilat (PEA), Etoksietil akrilat (DEEA), Metoksietil akrilat (MEA), İzobornil akrilat (IDoA), N-vinil pirolidon (NVP), Vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerlerdendirler. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu artırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır.

Reaktif çözücü olarak kullanılacak monomerlerin seçiminde göz önünde tutulması gereken başlıca faktörler;

- Viskozitesinin düşük ve çözücülük gücünün yüksek,
- Zehirliliğinin az,
- Kolay ve ucuz bulunur,
- Reaktivitesinin fazla,
- Buhar basıncının düşük olması olarak sıralanabilir [57].

### 2.6.3. Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar, resin sistem ve ışık kaynağı arasındaki UV ışığı ile sertleştirilebilir sistemde ana bağlantıdır. Bir fotobaşlatıcının etkili olması için, ışık kaynağının çıkışına eş elektromanyetik spektrum bölgesinde yüksek soğurma katsayısına sahip olmalıdır. Bu tabii ki fotokimyanın temel prensibinden gelir: Fotokimyasal sürece sahip olmak için ilk gerekli adım içeri giren radyasyonu soğurmaktır. Yüksek soğurma katsayısına sahip olmak gereklidir fakat bir fotobaşlatıcı

gibi özel bir bileşiğin seçimi için yeterli gereksinim değildir. Fotobaşlatıcı yüksek verimli bir davranışta radikaller (serbest radikal polimerleşme) ya da asitler (katyonik polimerleşme) gibi reaktif parçacıklar üretebilmelidir [52]. Fotobaşlatıcılar, Serbest Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarında ve Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında kullanılmak üzere iki gruba ayrılır. Bu çalışmada katyonik polimerizasyon fotobaşlatıcıları kullanılmıştır.

### **Katyonik Polimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Fotobaşlatıcılar**

1. Klasik Başlatıcılar: Kuvvetli Protonik asitler (Bronsted asitleri), Lewis asitleri ( $AlCl_3$ ,  $ZnCl_4$ ,  $BF_3$  gibi) Karbenyum tuzları (trifenil metilyum) klasik tip başlatıcılara örnek olarak gösterilebilirler. Bu tür başlatıcılar ortama ilave edildikleri anda polimerleşmeyi başlatırlar. Fakat Lewis asitleri genelde, tek baslarına katyonik polimerleşme başlatmada yetersizdirler. Bu nedenle proton verme özelliğine sahip su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar.

2. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar: Bu tür başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışımaya maruz bırakıldıklarında katyon oluşturmaktadırlar. Başlatıcının ilave edilmesi ve reaksiyonun başlaması arasında ayarlanabilen bir zaman vardır. Dolayısıyla bu tür başlatıcılar polimerleşme süresinin ve hızının kontrolüne imkân vermektedir.

Fotokimyasal katyonik polimerleşme onyum tuzları etkisiyle kolayca gerçekleşir. Başlıca onyum tuzları:

- Arildiazonyum tuzu ( $ArN_2^+X^-$ )
- Diariliyodonyum tuzu ( $AR_2I^+ X^-$ )
- Triarilsulfonyum tuzu ( $Ar_3S^+ X^-$ ) olup, burada;  $X^-$ :  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  göstermektedir.

Diazonyum tuzu ısısal kararsızlığından dolayı uzun süre saklanmaya elverişli değildir. Bu nedenle, bu tür başlatıcının pratik uygulamalarda kullanımı yaygın değildir. Ayrıca azot gazı açığa çıkması nedeni ile kaplamalarda gaz kabarcıkları oluşturması dezavantajları arasındadır. Diariliyodonyum tuzları, 227 nm dalga boyuna yakın bölgede soğurma gösteren oldukça reaktif tuzlardır. Epoksi, vinil ve silikon tabanlı monomer gibi

birçok monomer katyonik polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Sülfonyum tuzları UV soğurma değeri açısından ışık ile polimerleşmelerde tercih nedenidir. Sülfonyum tuzlarının yapısına farklı sübstituentlerin eklenmesiyle maksimum soğurma değeri 315 nm dalga boyuna kadar çekilebilir. Triarilsülfonyum tuzları epoksi ve vinil gibi endüstride önemli bir yeri olan, oldukça reaktif grupların polimerleşmesinde kullanılmaktadır [58].

#### **2.6.4. Doldurucular**

Doldurucu materyaller kaplamanın özelliklerini tamamlamak için kullanılırlar. Doldurucu materyallerin seçimi uygulama gerekliliklerine bağlıdır. Kullanılan doldurucu materyallerin avantajları viskozitenin artması, çekmenin azalması, dayanıklılığın gelişmesi, aşınma direncinin gelişmesi, su emiliminin azalması, ısı değişim sıcaklığının artması, termal ve elektriksel iletkenliğin artması ve termal genişleme katsayısının azalmasını içermektedir. Kullanılan doldurucu materyallerin dezavantajları ağırlığın artması, di elektrik sabitinin artması ve aşındırıcı etkinin artmasını içerir. Aşındırıcı madde eklenmesi cihaza zarar verir. Doldurucu bir materyal, koruyucu materyalin viskozitesinin artması için faydalı olacaktır.

Doldurucu materyal koruyucu materyalin boyutsal kararlılığını geliştirmek için, koruyucu materyalin yüksekliğini muhafaza etmek için ve cihazın aktif katmanının üzerine koruyucu materyalin akmasını engellemek için de yardımcı olacaktır. Tabloda 2.1. de görüldüğü gibi Silika uygulama için en iyi doldurucu materyal adaydır, çünkü Miroelektrokimyasal sistem uygulamalarının gerekliliklerini karşılar.

**Tablo 2.1.** Yaygın doldurucu materyaller ve özellikleri [59].

Alümina	Aşınma direnci, elektriksel öz direnç, boyutsal kararlılık, sertlik, termal iletkenlik
Alüminyum trioksit	Alevlenmeyi yavaşlatma
Berilyum oksit	Termal iletkenlik
Kalsiyum silikat	Bükülme, gerilme kuvveti
Bakır	Elektriksel İletkenlik, termal iletkenlik, gerilme kuvveti
Silika	Aşınma direnci, elektriksel özellikler, boyutsal kararlılık, termal iletkenlik, nem direnci
Gümüş	Elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik

Tabloda 2.1. de görüldüğü gibi doldurucu madde organik, anorganik ve metal olabilir. Organik matris içinde kullanılan bir diğer anorganik doldurucu madde  $TiO_2$ 'dir.  $TiO_2$  su tutan özelliğe sahiptir. Sangermano ve çalışma grubu [60]  $TiO_2$ 'nin polimer matris içinde yoğunluğu arttırdıkça kaplamanın yüzeyinde ki su tutma özelliğinin de arttığını fakat UV ışık ile polimerleşme hızının azaldığını saptamıştır.

## 2.7. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları

### 2.7.1. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Avantajları

- \* UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme radikal mekanizma üzerinden ilerlediğinden polimer radikalleri birkaç saniye içerisinde en büyük boyutlara ulaşırlar. Bu nedenle üretim çok hızlı ve yüksek kapasitededir.
- \* Elde edilen filmler yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip oldukları için fiziksel ve kimyasal dirençleri oldukça yüksektir.

- \* Sertleşme işlemi kısa sürede ve homojen olarak gerçekleştiğinden kaplama kalınlığında değişiklik olmaz.
- \* Kâğıt, plastik ve ahşap gibi birçok malzeme ısıya karşı aşırı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmaktadır. Klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV tekniği ise ısıya duyarlı yapılarda rahatlıkla kullanılmaktadır.
- \* Düşük sıcaklıkta çalışılmaktadır. Oda sıcaklığında rahatlıkla uygulanabilir.
- \* Sisteme ait basit donanımlar vardır, bakımı ve kullanımı da kolaydır.
- \* Kaplama sertleştikten sonra ek bir işlem gerektirmez, toplam yatırım ve üretim maliyetleri düşüktür.
- \* Klasik kaplama sistemlerinde polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde ise oluşan film, 170–180 °C gibi sıcaklıkta 20–30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla olan dayanıklı kaplamalar elde edilebilmektedir. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte harcanan enerjinin büyük bir kısmı çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçalara ve havaya gereksiz ısı verilmektedir. Oysaki UV sisteminde böyle bir sorun olmayıp enerji tüketimi düşük seviyelerdedir.
- \* Yanmayı geciktirici yapılar gibi farklı ilavelerle çok değişik yapılarda kaplamalar elde edilebilme imkânı vardır.
- \* UV ışınlarıyla sertleştirilen kaplamalar ışık görmemek şartı ile depolamada veya uygulama cihazlarında uzun süre raf ömrü vardır.

### **2.7.2. UV Işınları ile Sertleşen Kaplamaların Dezavantajları**

- \* Bazı pigmentlerin UV ışınlarını kuvvetli bir şekilde soğurması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında

güçlülere neden olmaktadır. Bu tip filmlerin hazırlanmasında filmlerin yüzeylerinin kurumasına karşılık UV ışınlarının derine inmemesi nedeni ile iç kısımlarda yeterli kuruma olmamaktadır.

- \* İstenilen viskoziteyi sağlamakta çeşitli sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu da kaplamanın özelliklerini etkileyebilir.
- \* Pigment içeren sistemlerde pigmentlerin UV ışınlarını soğurmaları nedeniyle filmlerin sertleşmesi gecikmektedir.
- \* Özellikle metalik yüzeylerde yayılma-ıslatma özelliği zayıftır.
- \* Gözenekli yüzeylerde uygulama için uygun değildir. Monomerler ve diğer katkı maddeleri yüzeye çıkarak sistem kimyasını bozarlar ve sertleşmeyen film oluştururlar.
- \* Sistemin viskozitesini ayarlama gücü vardır [61].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada UV ışığı ile sertleşen hibrit kaplama malzemesi hazırlandı. Daha sonra ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda güneş pilleri yapıldı ve üretilen güneş pillerinden biri bu malzeme ile kaplandı. Aynı anda ve aynı şartlar altında hazırlanan kaplanmamış ve kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda güneş pillerinin I-V ölçümleri alınarak belirlenen çalışma ömürleri birbirleriyle kıyaslandı. Sonuç olarak yapılan kaplamanın güneş pilinin çalışma ömrüne etkisi incelendi. Aynı işlemler ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pili için de tekrarlandı ve kaplamanın ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pili ömrüne etkisi incelendi.

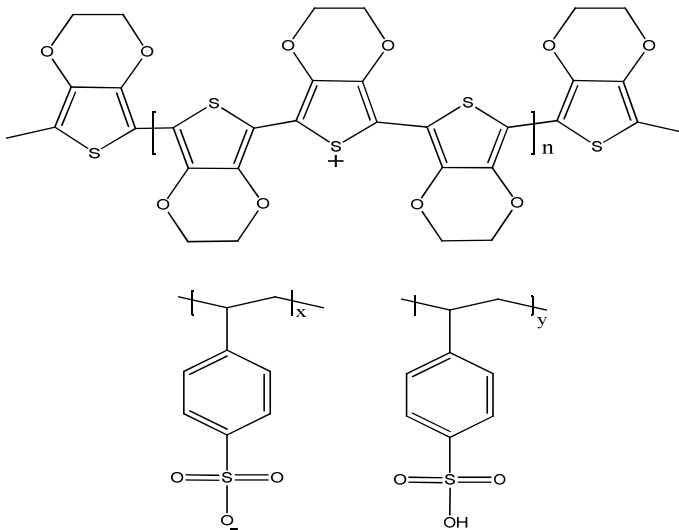
#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

##### 3.1.1. Güneş Pili Yapımında Kullanılan Kimyasal Maddeler

\* Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)/poli(sitrensulfonat) (PEDOT:PSS)

Yoğunluk: 1 g/mL (lit.)

İletkenlik: 150 S/cm (18 µm film kalınlığı)

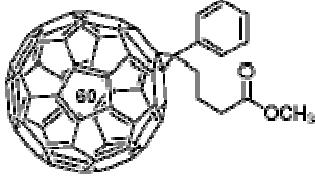


Şekil 3.1. PEDOT:PSS'nin kimyasal yapısı

\* [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-bütrik asit metil ester (PCBM)

Lineer Formül: C<sub>72</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>

Molekül Ağırlığı: 910.88 g/mol

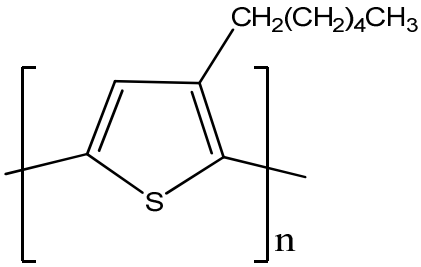


**Şekil 3.2.** PCBM'nin kimyasal yapısı

\* Poli (3-hegziltiyofen) (P3HT)

Lineer Formül: (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S)<sub>n</sub>

İletkenlik: 10<sup>3</sup> S/cm (iyodin ile katkılamada)



**Şekil 3.3.** P3HT'nin kimyasal yapısı

\* Çinko klorür

Lineer Formül: ZnCl<sub>2</sub>

Molekül Ağırlığı: 136,28 g/mol

\* Potasyum klorür

Lineer Formül: KCl

Molekül Ağırlığı: 74.55 g/mol



### 3.1.2. UV Işığı ile Sertleşen Hibrit Nanokompozit Malzeme Yapımında

#### Kullanılan Kimyasal Maddeler

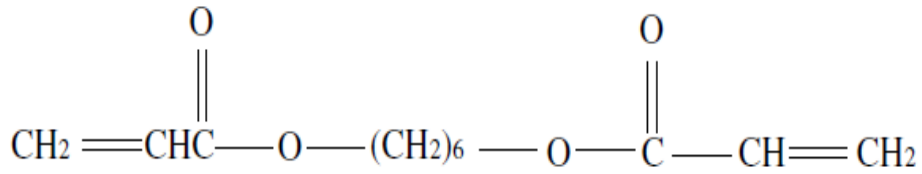
##### Reçine Monomerleri:

##### Akrilik Reçine

- \* 1,6 Hekzandiol diakrilat (HDDA)

Lineer Formül:  $[H_2C=CHCO_2(CH_2)_3-]_2$

Molekül Ağırlığı: 226.27 g/mol



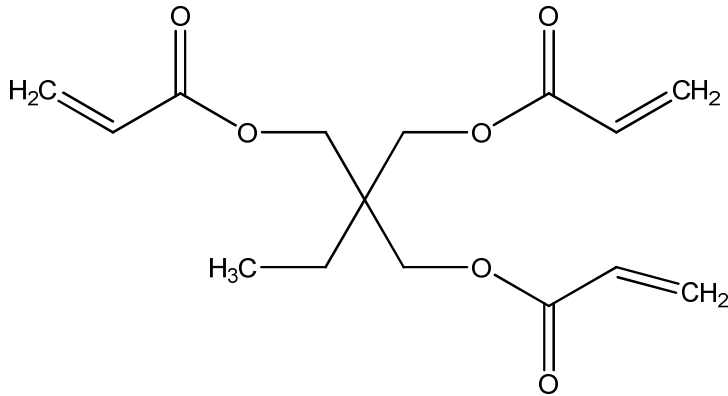
**Şekil 3.4.** HDDA'nın kimyasal yapısı

- \* Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)

Lineer Formül:  $(H_2C=CHCO_2CH_2)_3CC_2H_5$

Molekül Ağırlığı: 296.32 g/mol

Yoğunluk: 1.1 g/mL (lit.)



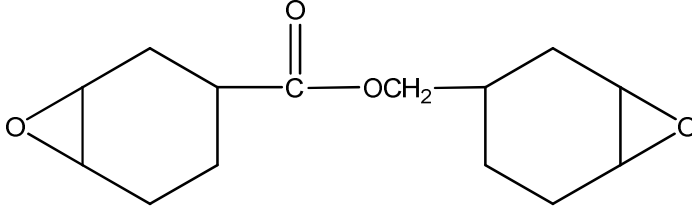
**Şekil 3.5.** TMPTA'nın kimyasal yapısı

Epoksi Reçine

- \* 3,4-Epoxycyclohexane carboxylode

Lineer Formül:  $C_{14}H_{20}O_4$

Molekül Ağırlığı: 252.31 g/mol



**Şekil 3.6.** 3,4-Epoxycyclohexane carboxylode'nin kimyasal yapısı

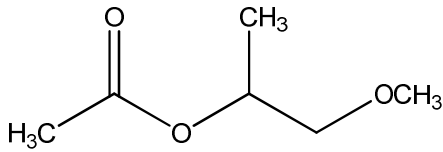
Çözücü:

- \* Propilen glikol monometil eter asetat (PGMEA)

Lineer Formül:  $CH_3CO_2CH(CH_3)CH_2OCH_3$

Molekül Ağırlığı: 132.16 g/mol

Yoğunluk: 0.970 g/ml



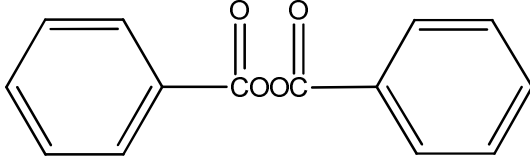
**Şekil 3.7.** PGMEA'nın kimyasal yapısı

Başlatıcılar:Termal başlatıcı

- \* Benzoil peroksit

Lineer Formül:  $(C_6H_5CO)_2O_2$

Molekül Ağırlığı: 242.23 g/mol



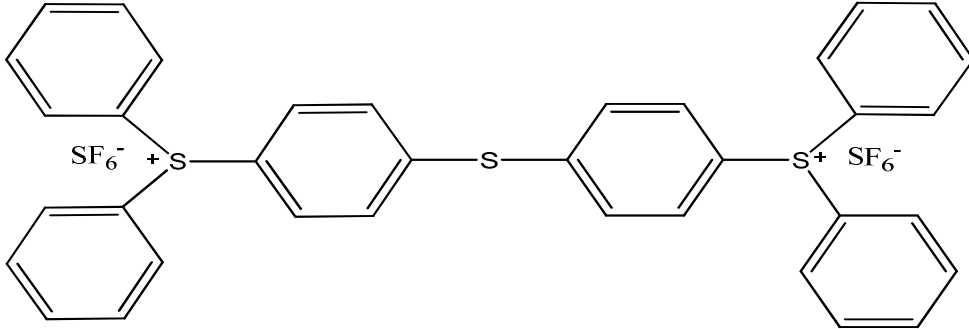
**Şekil 3.8.** Benzoil peroksit'in kimyasal yapısı

### Fotobaşlatıcılar

\* Triaryl sulfonium hexafluoroantimonate

Yoğunluk: 1.410 g/mL

Soğurma Spektrumu: 315 nm



**Şekil 3.9.** Triaryl sulfonium hexafluoroantimonate' nin kimyasal yapısı

\* 2-hidroksi-2-metil-1-fenil propan-1-one (Darocur 1173)

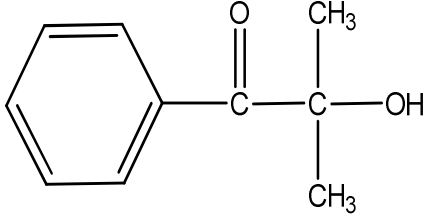
Molekül Ağırlığı: 164,2 g/mol

UV Soğurma Spektrumu:

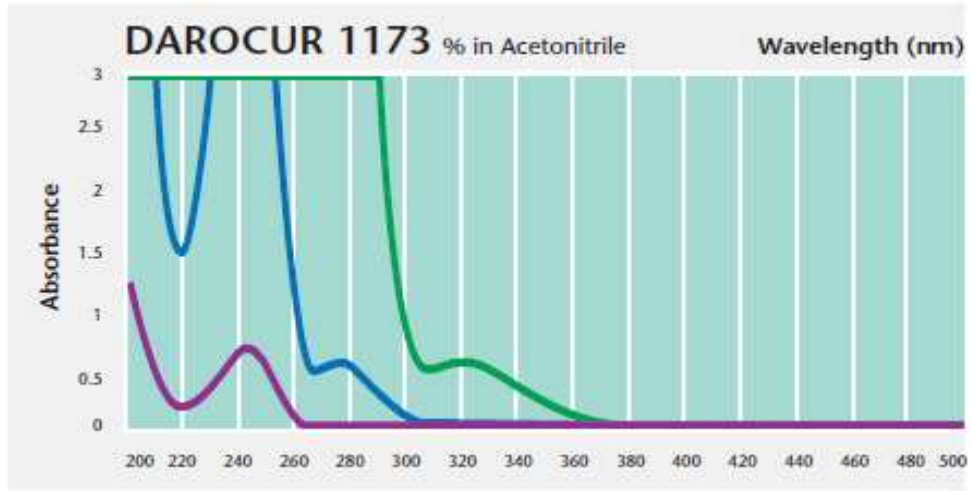
% 0.1 Asetonitril içinde: 245 nm

% 0.01 Asetonitril içinde: 280 nm

% 0.001 Asetonitril içinde: 331 nm



Şekil 3.10. Darocur 1173'ün kimyasal yapısı



Şekil 3.11. Darocur 1173'ün UV soğurma spektrumu [62].

Doldurucular:

\* Silika (SiO<sub>2</sub>)

Molekül Ağırlık: 60.08 g/mol

Parçacık Boyutu: 0.014 µm

\* Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>)

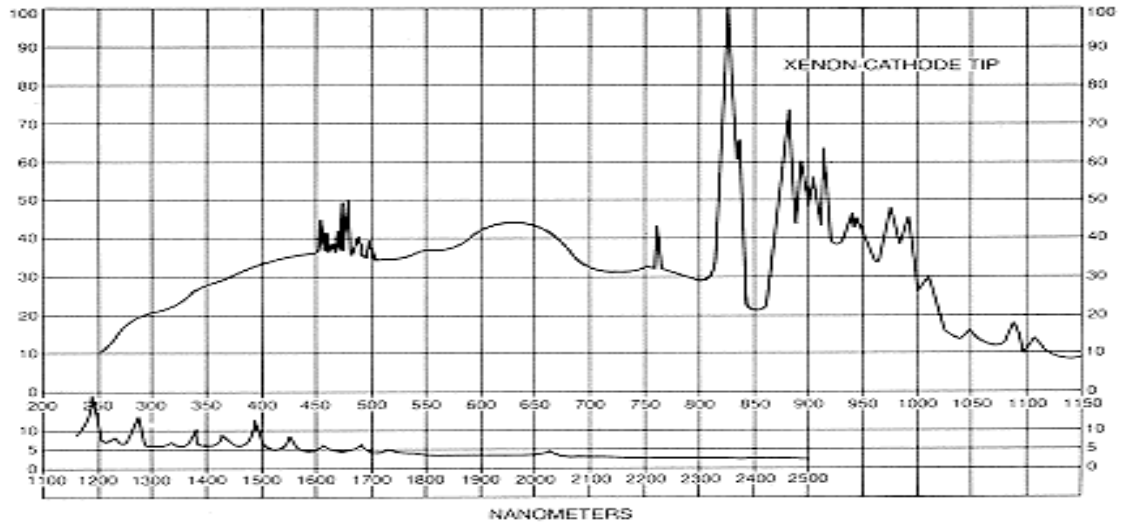
Molekül Ağırlık: 79.87 g/mol

Parçacık Boyutu: <25 nm

### 3.1.3. UV Işığı ile Sertleşen Hibrit Nanokompozit Malzeme Yapımında

#### Kullanılan Cihazlar

UV Lamba olarak Thermo Oriel marka solar simülatör kullanılmıştır. Solar simülatör'ün UV soğurma spektrumu 250 nm ile 1150 nm arasında değişmektedir. Maksimum soğurma noktası ise 800 ile 850 nm arasındadır (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. Thermo Oriel solar simülatörün UV spektrometresi [63].

## 3.2. Deneysel Yöntem

Çalışmada ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL, ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda ikişer adet güneş pili yapıldı. Her iki yapıda ki güneş pillerinden birer tanesi, bir sonra ki aşamada hazırlanacak olan UV ışığı ile sertleşen organik/anorganik hibrit nanokompozit kaplama malzemesi ile kaplandı. Diğer güneş pillerine hiçbir işlem yapılmadı.

UV ışığı ile sertleşen hibrit kaplama malzemesi iki aşamada hazırlandı. Birinci aşamada termal olarak polimerleştirilebilir akrilik reçine, termal başlatıcı ve reaktif çözücü kullanılarak termal olarak polimerleştirildi. İkinci aşamada, elde edilen karışım UV ışığı ile polimerleştirilebilir epoksi reçine ve akrilik reçine, fotobaşlatıcı, doldurucu eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve UV ışınlarına duyarlı organik/anorganik

hibrit nanokompozit malzeme hazırlandı. Çalışmanın son aşamasında hazırlanan kaplama organik güneş pili üzerine, damlatıp döndürme yöntemi ile kaplanarak UV ışık etkisiyle polimerleştirildi.

### 3.2.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Yapımı

ITO indiyum tin oksit kaplı camdır. ITO üzerine kaplanacak ince filmlerin morfolojisinin iletkenlik ve cihaz verimi üzerinde önemli etkisi vardır. Bu nedenle ITO yüzeylerin çok iyi temizlenmesi gerekir. ITO 2\*1.2 cm<sup>2</sup>'lik büyüklükte kesildikten sonra 0.3 cm'lik kısım açıkta kalacak şekilde oje ile kaplandı ve %37'lik Hidroklorik (HCL) asit içinde 15 dakika bekletilerek açıkta kalan kısmın üzerinde ki ITO tabakanın kalkması sağlandı. Daha sonra kaplanan ojenin kalkması için ITO aseton içinde sonik titreştirici ile 15 dakika titreştirildi. ITO sırayla deterjan ve saf su içinde titreştirildikten sonra saf sudan geçirildi ve argon gazı ile kurutuldu. Temizlenen ITO'nun 0.5 cm'lik kısmı kapalı olacak şekilde teflon bant ile bantlandı. Bantlama işleminden sonra ITO üzerine hole ileten katman olarak PEDOT:PSS, 25 s boyunca damlatarak döndürme yöntemi ile kaplandı. Kaplanan ITO'lar 15 dakika 105 °C de tavlandı.

Tavlanan ITO/PEDOT:PSS üzerine kaplanmak üzere P3HT:PCBM çözeltisi bir gün önceden hazırlanmış olmalıdır. P3HT:PCBM çözeltisi 5 mg P3HT, 4 mg PCBM olacak şekilde 250 µl klorobenzen içinde 60 °C de 24 saat boyunca karıştırıldı. Bordo renkli bir karışım elde edildi.

ITO/PEDOT:PSS üzerine hazırlanan P3HT:PCBM çözeltisi damlatarak döndürme yöntemi ile ince film olarak kaplandıktan sonra 115 °C de 15 dakika tavlama işlemi yapıldı.

Bantları sökülen ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM üzerine üst kontak olarak alüminyum, termal buharlaştırma yöntemi ile 10<sup>-5</sup> m bar basınç altında kaplandı. 110 °C'de 10 dakika tavlama işleminden sonra ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıda güneş pili üretilmiş oldu.

### 3.2.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Yapımı

ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pili yapımında da ITO'lar aynı şekilde kesilip temizlendi. Temizlenen ITO üzerine elektron ileten katman olarak ZnO ince film, elektrokimyasal yöntem ile kaplandı. Elektrokimyasal kaplama yöntemi üç elektrot kullanılarak yapıldı. Ag/AgCl referans çözeltisi içinde gümüş tel referans elektrotu, karbon karşıt elektrot, ITO kaplı cam ise çalışma elektrotu olarak kullanıldı. 80 ml saf su içinde 595 mg KCl ve 60 mg ZnCl<sub>2</sub> manyetik karıştırıcı ile 15 dakika karıştırıldı. Hazırlanan çözelti kullanılarak oda sıcaklığında, üç elektrotlu sistemde, 0.013 A/cm<sup>2</sup> sabit akım altında, 2500 sn süre ile ITO üzerine ZnO ince film kaplandı. Elektrokimyasal işlem CHI Electrochemical Instrument cihazıyla yapıldı. ZnO kaplanan ITO, 100 °C'de 10 dakika tavlandı.

Bir önce ki çalışmada anlatılan yöntemle hazırlanan P3HT:PCBM çözeltisi ZnO kaplı ITO üzerine damlatarak döndürme yöntemi ile kaplandıktan sonra tekrar 100 °C'de 15 dakika tavlama yapıldı. Son aşamada üst kontak olarak termal buharlaştırma yöntemi ile 10<sup>-5</sup> m bar basınç altında gümüş kaplandıktan sonra ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pili üretilmiş oldu.

### 3.2.3. UV Işığı ile Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit

#### Malzeme Hazırlanması

Kütlece oranları 50/1 olacak şekilde HDDA (termal olarak polimerleştirilebilir akrilik reçine), Benzoil peroksit (termal başlatıcı) karışımı, 2 ml PGMEA (çözücü) içinde kapalı sistem kullanılarak 70 °C de 2 saat karıştırıldı. Malzemenin ışık etkisiyle polimerleşmesini engellemek için kapalı sistem alüminyum folyo ile kapatıldı. Elde edilen karışıma 3,4-Epoxycyclohexane carboxylode (UV ışığı ile polimerleştirilebilir epoksi reçine) ve TMPTA (UV ışığı ile polimerleştirilebilir akrilik reçine), Triaryl sulfonium hexafluoroantimonate (fotobaşlatıcı), Darocur 1173 (fotobaşlatıcı) eklenerek polimer matris olan akrilik/epoksi reçine elde edildi. Daha sonra polimer matris içine anorganik nanoparçacık olarak Silika ve TiO<sub>2</sub> eklenerek manyetik karıştırıcı ile

kuvvetlice karıştırıldı ve şeffaf, laboratuvar yapımı UV ışığı ile sertleşen organik/anorganik hibrit nanokompozit malzeme elde edildi.

**Tablo 3.1.** UV ışınları ile sertleşen sistemin bileşenlerinin kütlece yüzde oranları

Bileşen	Kütlece Yüzde Oranı (%)
PGMEA	57
HDDA	5.9
Benzoil peroksit	0.1
3,4-Epoxy cyclohexane carboxylode	5.9
TMPTA	16
Triaryl sulfonium hexafluoroantimonate	6.8
Darocur 1173	8.2
Silika	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.06

### 3.2.4. UV Işığı İle Sertleşen Organik/Anorganik Hibrit Nanokompozit

#### Kaplamanın Organik Güneş Pillerine Uygulanması

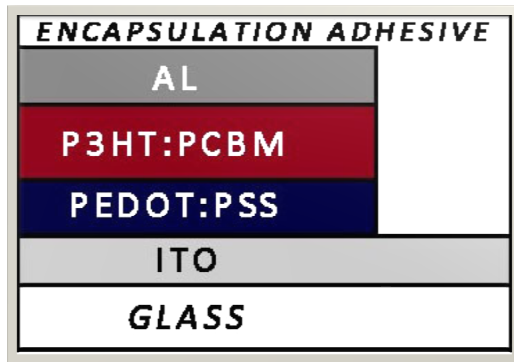
##### 3.2.4.1. Hibrit Kaplamanın ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş

##### Piline Uygulanması

Hazırlanan organik/anorganik hibrit nanokompozit kaplama malzemesi ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda organik güneş piline uygulandı. Çalışmada aynı şartlar altında hazırlanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda iki organik güneş pili kullanıldı. Pillerin Al kontakları, elektriksel karakterizasyon esnasında takılan krokodiller tarafından kolaylıkla aşınmaktadır. Bu nedenle kaplama işleminden önce



kontakt üzerinde ki fiziksel aşınmaları önleyerek doğru I-V ölçümü alabilmek için güneş pillerinin Al kontaktları üzerine, Elektrolube marka gümüş iletken pasta damlatıldı. Gümüş pastanın kurumması için güneş pilleri 50 °C de 5 dakika süre ile tavlandı. Pillerden bir tanesi hazırlanan kaplama malzemesi ile kaplanırken diğerine hiçbir işlem yapılmadı. Kaplama işlemi, cihaz içine nem ve oksijen girişini minimum seviyeye indirmek için güneş pili üretilir üretilmez gerçekleştirildi. Gümüş pasta tamamen kurduktan sonra kaplama malzemesi ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda ki organik güneş pilinin en üst katmanı olan Al elektrot üzerine, damlatıp döndürerek kaplama yöntemi ile 10 s süreyle ince film olarak kaplandı (Şekil 3.13). Kaplanan organik güneş pili 5 dakika boyunca Thermo Oriel marka solar simülatör ile UV ışığına maruz bırakılarak foto polimerleşme gerçekleştirildi. Polimerleşme ile organik güneş pilinin en üst katmanı olan Al elektrot üzerinde iyi derecede yapışmış camsı, şeffaf bir ince film elde edildi.



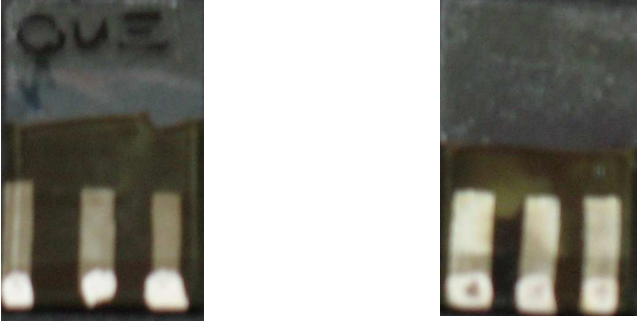
**Şekil 3.13.** Kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pili yapısı

### **3.2.4.2. Hibrit Kaplamann ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Piline**

#### **Uygulanması**

Aynı kaplama işlemi ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda ki organik güneş piline de uygulandı. Aynı şartlar altında yapılmış iki adet ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pili kullanıldı. Gümüş (Ag) elektrotlar Al elektrotlar kadar olmasa da fiziksel aşınmalara karşı dirençsizdir. Bu nedenle Ag elektrotlara da gümüş pasta damlatıldı. Pillerden bir tanesine aynı kaplama işlemi uygulanırken diğerine hiçbir işlem yapılmadı. Polimerleşme ile organik güneş pilinin en üst katmanı olan Ag elektrot üzerinde iyi

derecede yapışmış camsı, şeffaf bir ince film elde edildi. Şekil 3.14. de kaplanmış ve kaplanmamış piller gösterilmektedir.



**Şekil 3.14. (a)** Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag,

**(b)** Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pili görüntüsü

### 3.2.5. Karakterizasyon

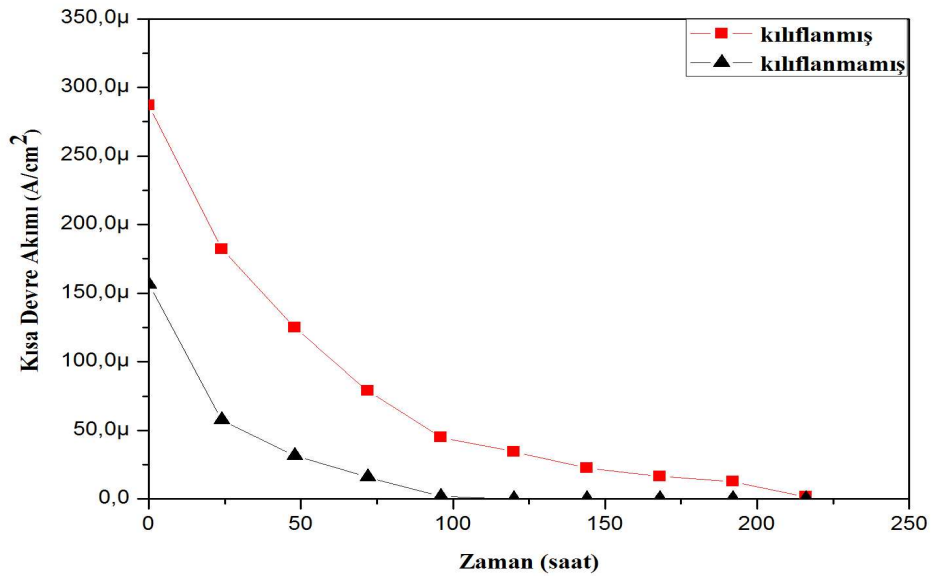
Aynı şartlar altında hazırlanan kaplanmış organik güneş pili ile kaplanmamış organik güneş pilinin 4200SCS Keithley cihazı kullanılarak Thermo Oriel marka solar simülatör yardımıyla I-V karakterizasyonları yapıldı. Kalibrasyon Radboud üniversitesinde kalibre edilmiş Si referans güneş pili ile yapıldı. Alınan I-V ölçümleri ile belirlenen çalışma ömürleri birbirleri ile karşılaştırılarak nanokompozit kaplamanın güneş pili çalışma ömrüne etkisi belirlendi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

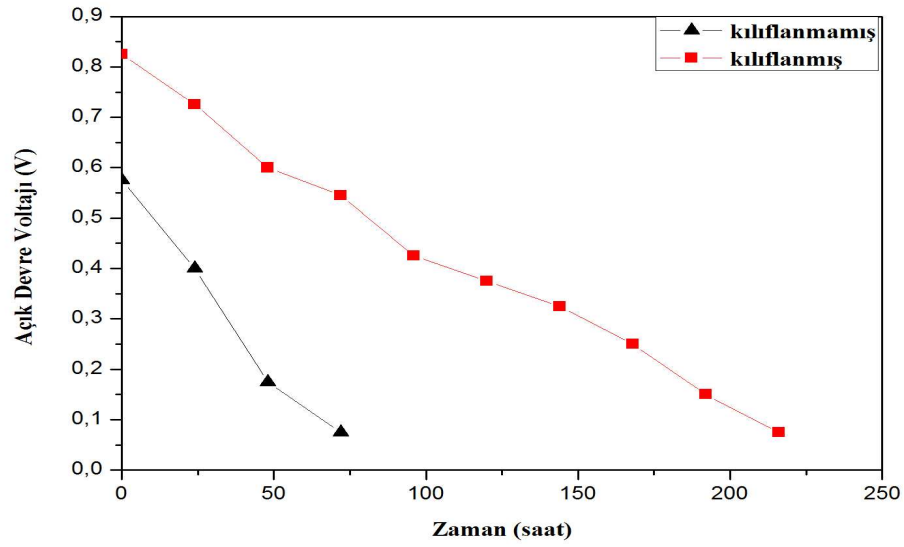
### 4.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Çalışma

#### Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisi

Hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda organik güneş pillerinin 24 saatte bir aynı anda I-V değerleri ölçülerek birbirleri ile kıyaslandı. Güneş pillerinin I-V ölçümleri, pil kaplanıp UV ışığı ile polimerleştirildikten hemen sonra yapıldı. I-V ölçümleri 4200SCS Keithley cihazı kullanılarak Thermo Oriel marka solar simülatör yardımıyla yapıldı.

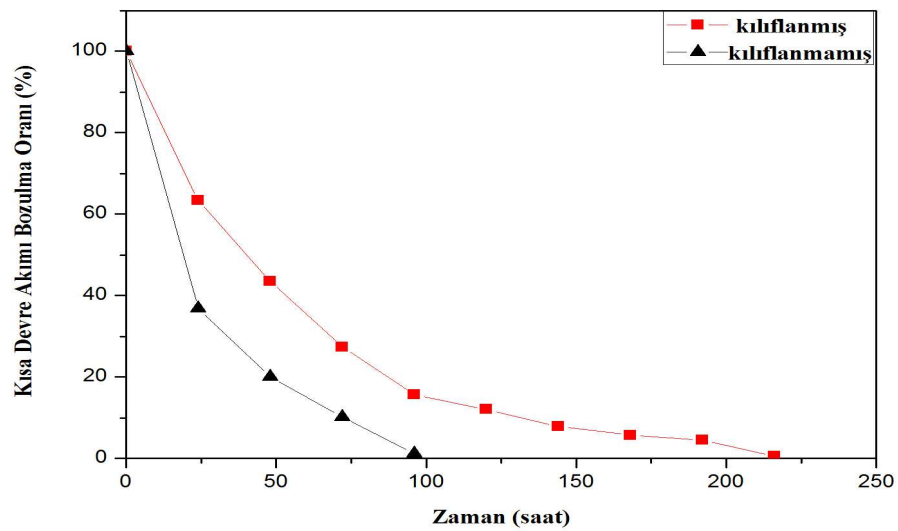


**Şekil 4.1.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin kısa devre akımlarının zamana göre değişimi

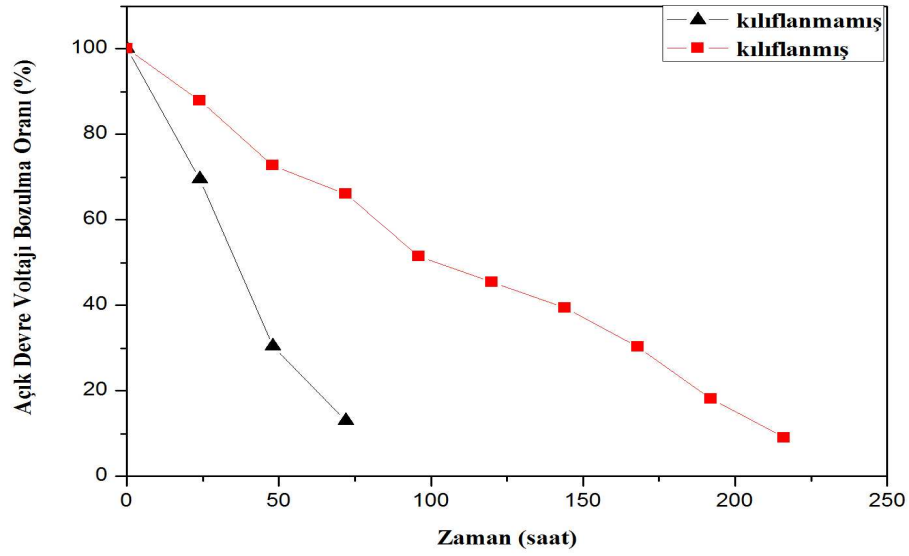


**Şekil 4.2.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin açık devre voltajlarının zamana göre değişimi

Hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda organik güneş pillerinin  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  bozulma oranları hesaplanıp birbirleriyle kıyaslandı.

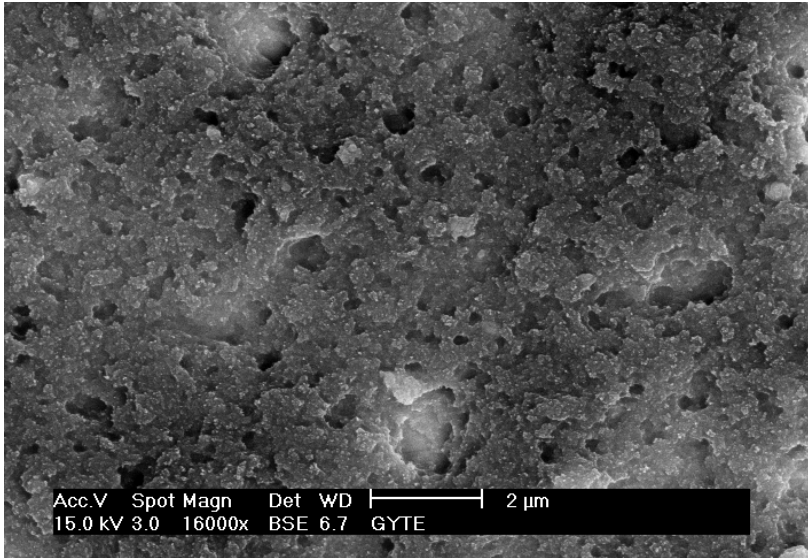


**Şekil 4.3.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin kısa devre akımı bozulma oranlarının zamana göre değişimi



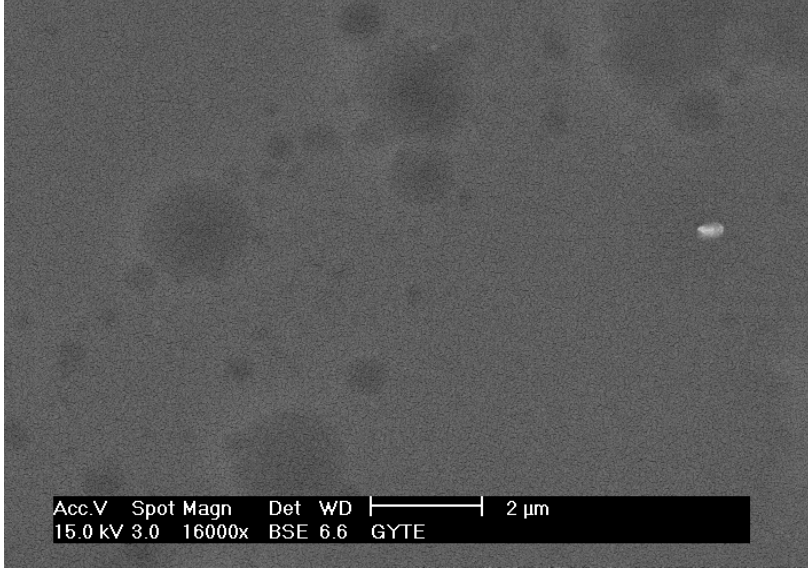
**Şekil 4.4.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin açık devre voltajı bozulma oranlarının zamana göre değişimi

Kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda güneş pilinin Al kontağı üzerinde ki bozulma etkilerini görebilmek için pilin SEM görüntüsü alındı.



**Şekil 4.5.** Kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin Al elektrotunun SEM görüntüsü

Hibrit kaplamanın organik güneş pilinin P3HT:PCBM aktif tabakasının yüzeyinde yaptığı fiziksel farklılığı görebilmek için kaplanmış güneş pilinin SEM görüntüsü alındı.

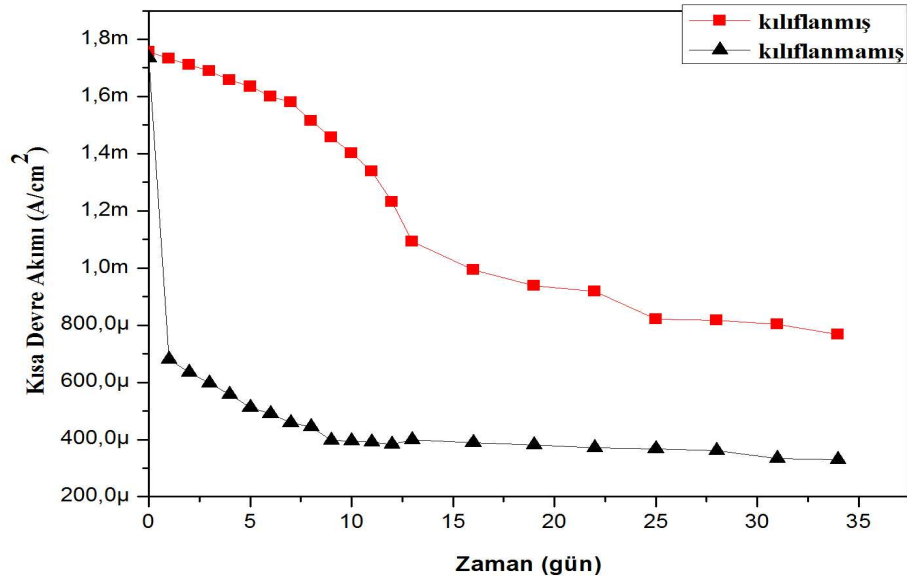


**Şekil 4.6.** Kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin P3HT:PCBM katmanının SEM görüntüsü

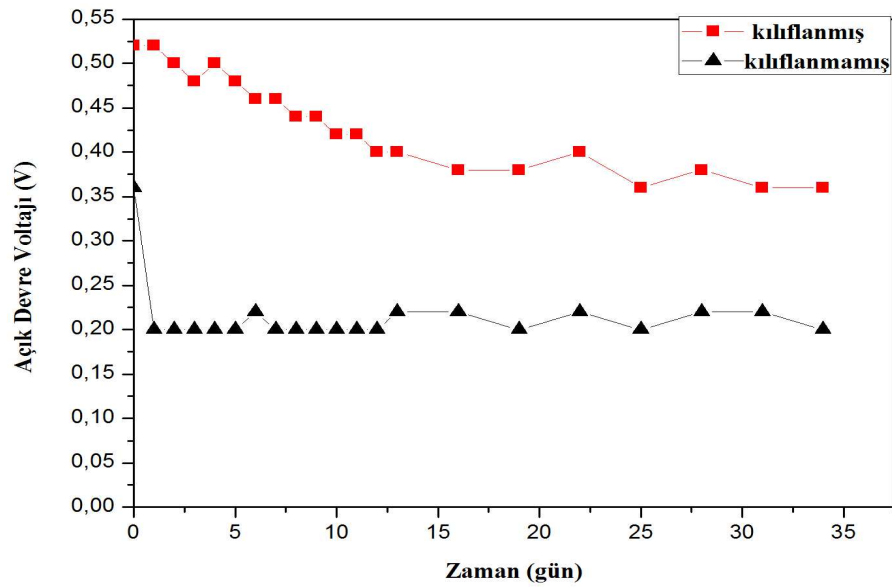
## 4.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Çalışma Ömrüne

### Hibrit Kaplamanın Etkisi

Hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda organik güneş pillerinin belli aralıklarla I-V değerleri ölçülerek birbirleri ile kıyaslandı. I-V Ölçümleri 4200SCS Keithley cihazı kullanılarak Oriol marka solar simülatör yardımıyla yapıldı.

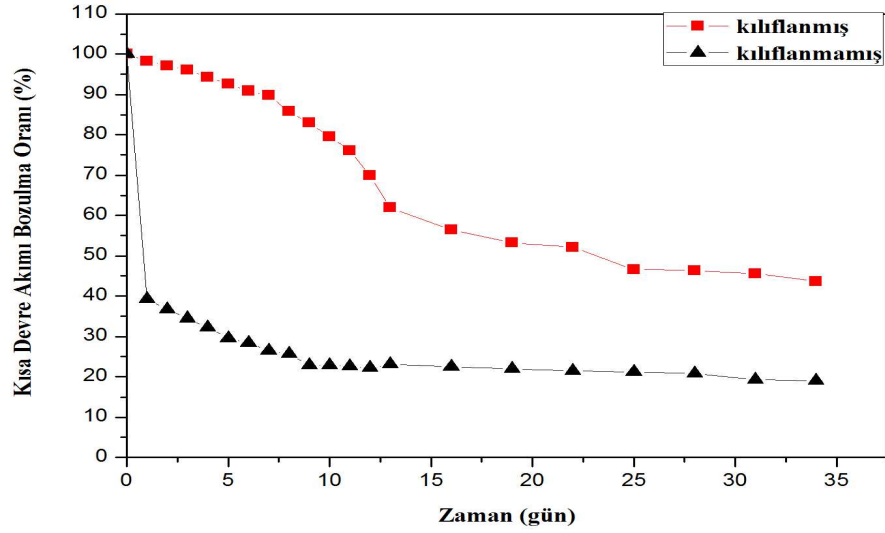


**Şekil 4.7.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin kısa devre akımlarının zamana göre değişimi

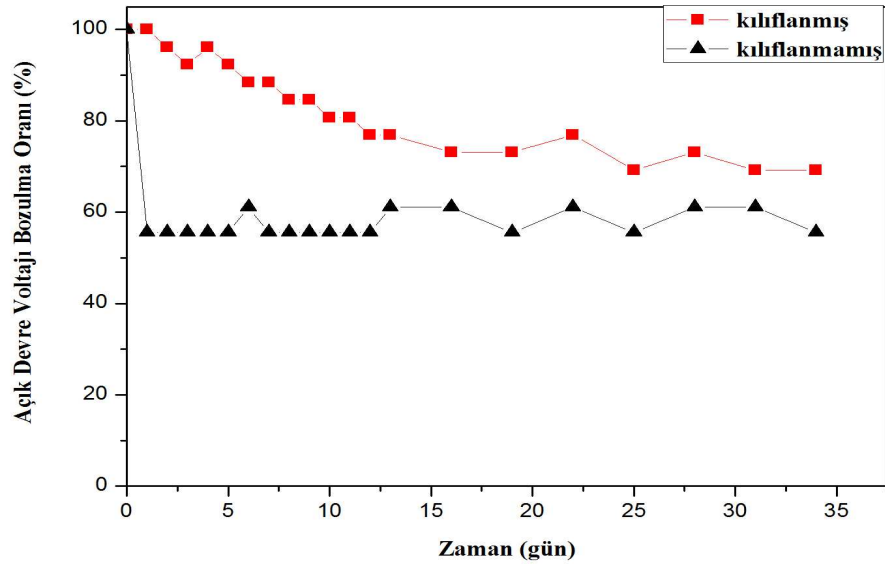


**Şekil 4.8.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin açık devre voltajlarının zamana göre değişimi

Hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda organik güneş pillerinin  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  bozulma oranları hesaplanıp birbirleriyle kıyaslandı.



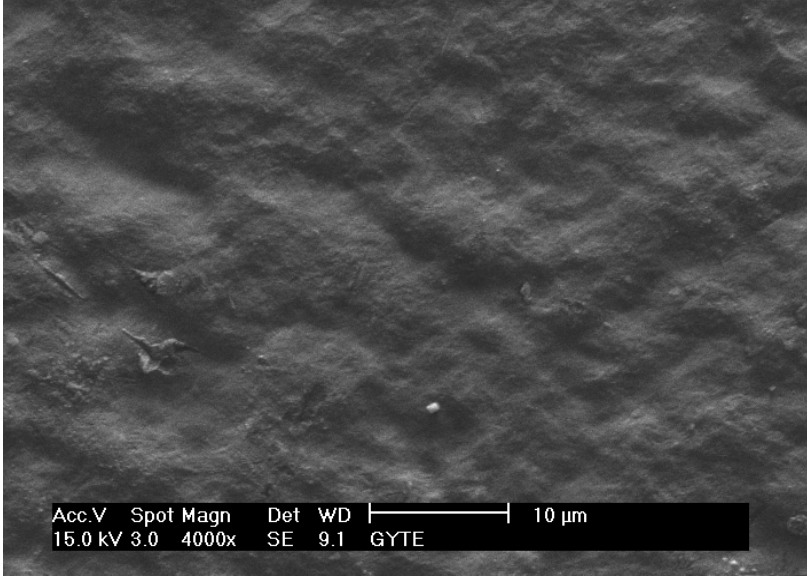
Şekil 4.9. Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin kısa devre akımı bozulma oranlarının zamana göre değişimi



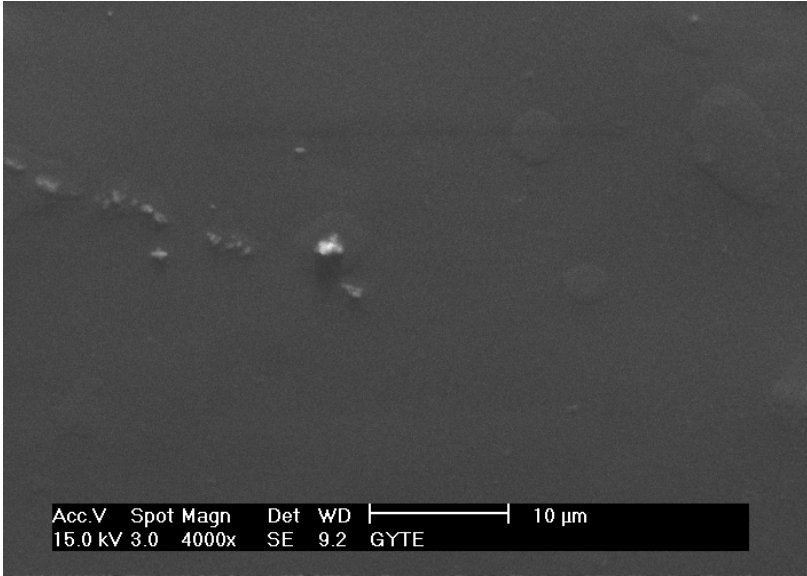
Şekil 4.10. Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin açık devre voltajı bozulma oranlarının zamana göre değişimi



Yapılan hibrit kaplamanın ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda organik güneş pilinin Ag kontak yüzeyinde yaptığı fiziksel farklılığı görebilmek için hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış güneş pillerinin SEM görüntüleri alındı ve birbirleri ile karşılaştırıldı.

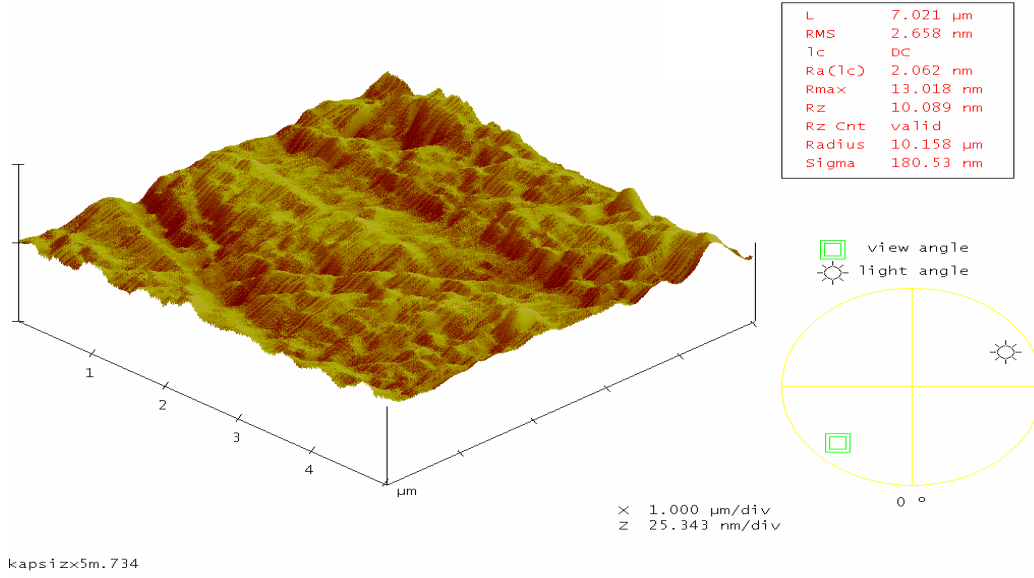


**Şekil 4.11.** Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun SEM görüntüsü

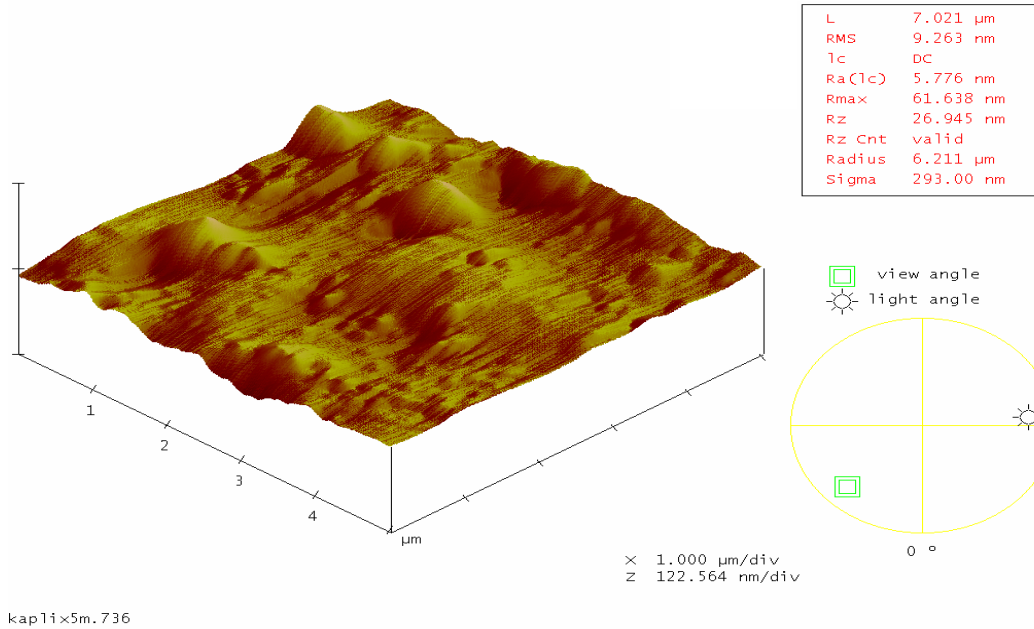


**Şekil 4.12.** Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun SEM görüntüsü

Hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda organik güneş pilinin yüzey analizinin yapılması için AFM görüntüleri alındı.



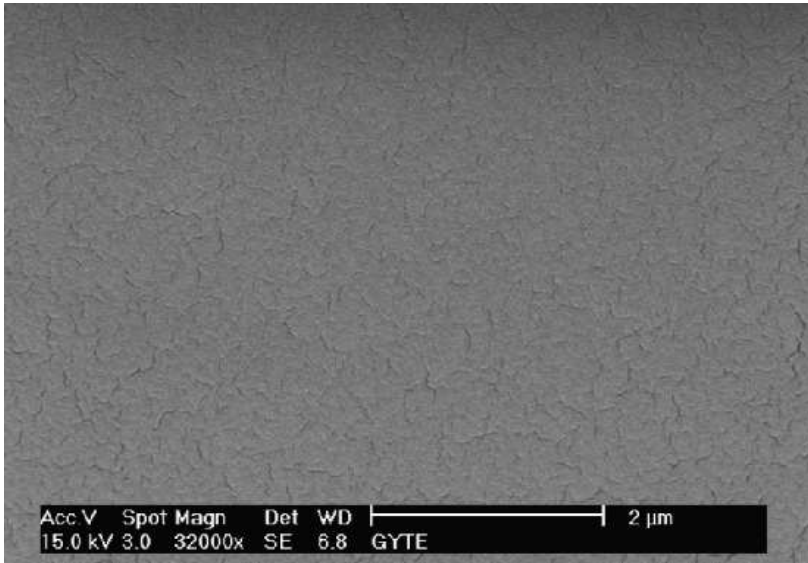
**Şekil 4.13.** Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun AFM görüntüsü



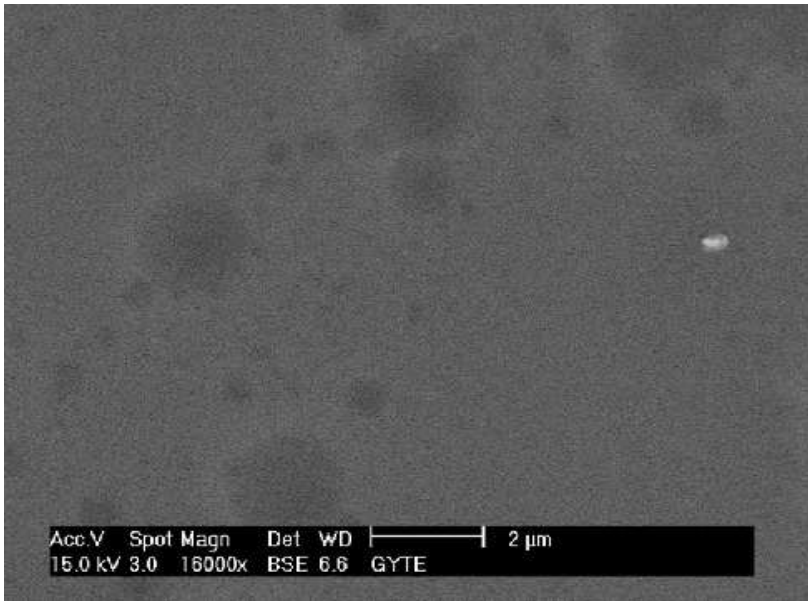
**Şekil 4.14.** Kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin Ag elektrotunun AFM görüntüsü

### 4.3. Hibrit Kaplamanın Fiziksel Yapısına Anorganik Silika ve TiO<sub>2</sub> Nano Doldurucuların Etkisi

Silika ve TiO<sub>2</sub> anorganik nanoparçacık içeren ve içermeyen hibrit malzemeden elde edilen iki ince film hazırlandı ve bu filmlerin SEM görüntüleri alınarak birbirleri ile kıyaslandı.



Şekil 4.15. a) Polimer matris ince filmin SEM görüntüsü



b) Polimer Matris/nanosilika/TiO<sub>2</sub> ince filmin SEM görüntüsü

## **5. SONUÇ VE YORUM**

### **5.1. ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisinin Değerlendirilmesi**

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda ki organik güneş pillerinin yapısında bulunan PEDOT:PSS hole ileten katman, hava ortamında nem ve oksijen ile çok kolay reaksiyona girer. Üst elektrot olarak kullanılan Al da hava ortamında oksijen ve nemin etkisiyle çok çabuk okside olur ve bu durum cihazın fotovoltaiik özelliğinin bozulmasıyla sonuçlanır. Bu nedenle ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilleri 3-5 gün gibi çok kısa bir çalışma ömrüne sahiptir. Tabloda hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış güneş pillerinin I-V değerleri birbirleri ile karşılaştırılarak, yapılan kaplamanın güneş pili çalışma ömrüne etkisi incelenmiştir.

**Tablo 5.1.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pillerinin zamana göre kısa devre akımı, açık devre voltajı, kısa devre akımı bozulma oranı, açık devre voltajı bozulma oranı değişimi

	Zaman (h)	$I_{sc}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$I_{sc}$ Bozulma Oranı (%)	$V_{oc}$ (V)	$V_{oc}$ Bozulma Oranı (%)
<b>Kaplanmamış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili</b>	0	1,56451E-4	0	0,575	0
	24	5,76042E-5	63,18068	0,4	30,43478
	48	3,14152E-5	79,9201	0,175	69,56522
	72	1,59357E-5	89,81425	0,075	86,95652
	96	1,93784E-6	98,76138		
	120	0	100		
	144	0			
	168	0			
	192	0			
	216	0			
<b>Kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL Güneş Pili</b>	0	2,87077E-4	0	0,825	0
	24	1,81933E-4	36,62571	0,725	12,12121
	48	1,2495E-4	56,47509	0,6	27,27273
	72	7,87213E-5	72,57833	0,545	33,93939
	96	4,50978E-5	84,2907	0,425	48,48485
	120	3,4637E-5	87,9346	0,375	54,54545
	144	2,25793E-5	92,13476	0,325	60,60606
	168	1,6496E-5	94,25381	0,25	69,69697
	192	1,28711E-5	95,5165	0,15	81,81818
	216	1,6835E-6	99,41357	0,075	90,90909

Tablo 5.1 de ve Şekil 4.1. de görüldüğü gibi korumasız ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri 96. saatte  $0 \text{ A/cm}^2$  değerine yaklaşırken, hibrit malzeme ile kaplanmış ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri ise 216. saatte  $0 \text{ A/cm}^2$  değerine yaklaştı.  $V_{oc}$  değeri ise Tablo 5.1 de ve Şekil 4.2. de görüldüğü gibi kaplanmamış güneş pilinde 72. saatte  $0,075 \text{ V}$  değerine inerken kaplanmış güneş pilinde 216. saatte  $0,075 \text{ V}$  değerine indi. Güneş pillerinin  $I_{sc}$  bozulma oranları % olarak hesaplandığında Tablo 5.1 de ve Şekil 4.3. de görüldüğü gibi kaplanmamış güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri 96. saatte %100 bozulmuşken, kaplanmış güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri 216. saatte %100 bozuldu.  $V_{oc}$  bozulma oranları ise Tablo 5.1. de ve Şekil 4.4. de görüldüğü gibi kaplanmamış pil için 72. saatte %87, kaplanmış pil için 216. saatte %90'dır. Bu sonuçlara bakıldığında korumasız güneş pilinin ömrü yaklaşık 4 gün iken, hibrit malzeme ile kaplanmış güneş pilinin ömrü 9 gündür. Korumalı ve korumasız iki pil aynı şartlar altında üretildi ve I-V karakterizasyonu süresince hava ortamında muhafaza edildi. Sonuçlar yapılan hibrit kaplamanın organik güneş pilini hava ortamında oksijen ve nemden koruyarak iyi bir gaz bariyeri olduğunu ispatladı. Yapılan kaplama güneş pilinin kimyasal ve dolayısıyla elektriksel kararlılığını geliştirerek pilin çalışma ömrünün uzamasını sağladı.

Kaplanmamış güneş pilinin Al kontaklarından alınan SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde deliklerin olduğu görülüyor (Şekil 4.5). Bu durum hava ortamında Al kontakların okside olmasından kaynaklanmaktadır.

P3HT:PCBM polimer üzerine yapılan kaplamanın SEM görüntüleri incelendiğinde  $\text{TiO}_2$  parçacıkları gözlemlenmektedir (Şekil 4.6.). Fakat anorganik  $\text{TiO}_2$  parçacıkları organik materyal içinde homojen olarak dağılmamıştır. Bu durum hibrit kaplama malzemelerinde kullanılan anorganik nanoparçacıkların olumsuz özelliklerinden biridir.

Pil üzerine yapılan kaplama fiziksel açıdan değerlendirildiğinde zamanla herhangi bir aşınma, büzülme, kırılma gözlemlenmedi. Hibrit kaplamanın mekanik dayanıklılığa sahip olduğu görüldü.

## **5.2. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili Çalışma Ömrüne Hibrit Kaplamanın Etkisinin Değerlendirilmesi**

ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pilinde elektron ileten katman olarak ZnO kullanıldı. PEDOT:PSS ye oranla ZnO atmosfer ortamında nem ve oksijene karşı kimyasal açıdan daha kararlı olduğu için oksijen ve nem ile daha zor tepkimeye girer ve ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pilleri ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AL yapıda güneş pillerine göre daha uzun çalışma ömrüne sahiptir. ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag yapıda güneş pilleri hibrit koruyucu kaplama ile kaplanarak kaplamanın çalışma ömrüne etkisi araştırıldı.

**Tablo 5.2.** Kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin zamana göre kısa devre akımı, açık devre voltajı, kısa devre akımı bozulma oranı, açık devre voltajı bozulma oranı değişimi

	Zaman (h)	$I_{sc}$ ( $A/cm^2$ )	$I_{sc}$ Bozulma Oranı (%)	$V_{oc}$ (V)	$V_{oc}$ Bozulma Oranı (%)
<b>Kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag Güneş Pili</b>	0	0,00173	0	0,36	0
	1	6,79667E-4	60,71289	0,2	44,44444
	2	6,35223E-4	63,28191	0,2	44,44444
	3	5,9667E-4	65,5104	0,2	44,44444
	4	5,57445E-4	67,77775	0,2	44,44444
	5	5,12223E-4	70,39173	0,2	44,44444
	6	4,90778E-4	71,63133	0,22	38,88889
	7	4,58843E-4	73,47728	0,2	44,44444
	8	4,44944E-4	74,28069	0,2	44,44444
	9	3,96833E-4	77,06168	0,2	44,44444
	10	3,94722E-4	77,1837	0,2	44,44444
	11	3,915E-4	77,36994	0,2	44,44444
	12	3,83833E-4	77,81312	0,2	44,44444
	13	3,99389E-4	76,91393	0,22	38,88889
	16	3,89389E-4	77,49197	0,22	38,88889
	19	3,805E-4	78,00578	0,2	44,44444
22	3,71833E-4	78,50676	0,22	38,88889	
25	3,66486E-4	78,81584	0,2	44,44444	
28	3,6093E-4	79,13699	0,22	38,88889	
31	3,34263E-4	80,67844	0,22	38,88889	
34	3,28975E-4	80,9841	0,2	44,44444	



<b>Kaplanmış</b>	0	0,00176	0	0,52	0
	1	0,00173	1,70455	0,52	0
<b>ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag</b>	2	0,00171	2,84091	0,5	3,84615
	3	0,00169	3,97727	0,48	7,69231
<b>Güneş Pili</b>	4	0,00166	5,68182	0,5	3,84615
	5	0,00163	7,38636	0,48	7,69231
	6	0,0016	9,09091	0,46	11,53846
	7	0,00158	10,22727	0,46	11,53846
	8	0,00151	14,20455	0,44	15,38462
	9	0,00146	17,04545	0,44	15,38462
	10	0,0014	20,45455	0,42	19,23077
	11	0,00134	23,86364	0,42	19,23077
	12	0,00123	30,11364	0,4	23,07692
	13	0,00109	38,06818	0,4	23,07692
	16	9,94147E-4	43,51438	0,38	26,92308
	19	9,37369E-4	46,7404	0,38	26,92308
	22	9,1787E-4	47,8483	0,4	23,07692
	25	8,20193E-4	53,39812	0,36	30,76923
	28	8,16468E-4	53,60977	0,38	26,92308
	31	8,0215E-4	54,4233	0,36	30,76923
	34	7,68374E-4	56,34239	0,36	30,76923

Bu çalışmada da pil kaplanıp UV ışığı ile polimerleşme yapıldıktan hemen sonra I-V ölçümleri alındı. Fakat kaplanmadan önce çalışır durumda olan güneş pilinin kaplama işleminden sonra ilk iki gün boyunca çalışmadığı belirlendi. İki gün sonra ölçüm alındığında ise hemen hemen aynı I-V değerleri ile tekrar çalışır duruma geldiği saptandı. Bu durum kaplanan hibrit malzemenin ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin en üst katmanı olan Ag elektrot içine geçerek elektrotun özelliklerini bozmasından kaynaklanıyor olabilir. Fakat ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Al güneş pilinde böyle bir bozulma gözlemlenmedi. Bu durumdan hibrit kaplamaların her yapıda güneş pili ile uyum sağlamadığı ve bazı yapıda ki pillerin alt katmanları ile reaksiyona girerek pilin fotovoltaiik özelliklerini bozduğu sonucu çıkarılabilir. Diğer bir olasılık yapılan kaplamanın, doğru I-V ölçümü alabilmek için güneş pili kontakları üzerine sürülen gümüş pastayı bozduğu yönündeydi. Fakat gümüş pasta kullanılmadan yapılan kaplanmış güneş pillerinde de böyle bir bozulma görülmesi bu olasılığı ortadan kaldırdı.

Tablo 5.2. de ve Şekil 4.7. de görüldüğü gibi kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin 34. günde  $I_{sc}$  değeri  $3,28975E-4 \text{ A/cm}^2$  değerindeyken hibrit malzeme ile kaplanmış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pilinin 34. günde  $I_{sc}$  değeri  $7,68374E-4 \text{ A/cm}^2$ 'dir.  $V_{oc}$  değeri ise Tablo 5.2. de ve Şekil 4.8. de görüldüğü gibi 34. günde kaplanmamış güneş pilinde 0,2 V değerindeyken kaplanmış güneş pilinde 0,36 V değerindedir. Güneş pillerinin  $I_{sc}$  bozulma oranları % olarak hesaplandığında Tablo 5.2. de ve Şekil 4.9. de kaplanmamış güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri 34. günde %80 bozulmuşken, kaplanmış güneş pilinin  $I_{sc}$  değeri %56 bozuldu.  $V_{oc}$  bozulma oranları ise Tablo 5.2. de ve Şekil 4.10. da kaplanmamış pil için 34. günde %44 iken, kaplanmış pil için %30 dur. Bu sonuçlara bakıldığında yapılan kaplama ile ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin kimyasal kararlılıkları geliştirildi. Böylece korumasız güneş piline göre daha uzun bir çalışma ömrü elde edildi.

Şekil 4.11. de ve Şekil 4.12. de görüldüğü gibi hibrit malzeme ile kaplanmış ve kaplanmamış ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag güneş pillerinin SEM görüntüleri kıyaslandığında Ag elektrot üzerini örten hibrit kaplama belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Fakat anorganik  $TiO_2$  parçacıkları önceki çalışmada da olduğu gibi kaplama malzemesinde organik materyal içinde homojen olarak dağılmamıştır.

### **5.3. Hibrit Kaplamanın Fiziksel Yapısına Anorganik Silika ve TiO<sub>2</sub> Nano Doldurucuların Etkisinin Değerlendirilmesi**

Anorganik nano doldurucu madde olan Silika, TiO<sub>2</sub> UV ışığı ile sertleşen organik/anorganik nanokompozit sistemlerde boşlukları, çatlakları doldurarak sistemin gaz bariyer özelliğini geliştirmek için kullanılmaktadır. Silika ve TiO<sub>2</sub> anorganik parçacık içermeyen kaplama malzemesinden elde edilen ince filmin SEM görüntüsü incelendiğinde film yüzeyinde çatlakların ve boşlukların olduğu görülüyor (Şekil 4.15. (a)). Silika ve TiO<sub>2</sub> içeren ince filmin SEM görüntüsünde ise çatlak ve boşlukların bulunmadığı bir fiziksel yapı gözlemleniyor (Şekil 4.15 (b)). Silika ve TiO<sub>2</sub> kaplama malzemesi içinde ki boşlukları doldurarak pil içine dışarıdan giren oksijen ve nemi tutar. Hibrit kaplama malzemelerinde organik madde içinde anorganik nanoparçacıkların homojen bir şekilde dağılması sağlanabilirse güneş pilleri için daha iyi bir gaz bariyeri elde edilebilir.

Bu çalışmada organik güneş pilleri UV ışınları ile sertleşen hibrit nanokompozit kaplama malzemesi ile kaplanmıştır. Yapılan kılıflama işlemi ile hava ortamında bulunan organik güneş pillerine nem ve oksijen girişi engellenerek pillerin kimyasal reaksiyonlara karşı dirençleri ve böylece elektriksel kararlılıkları geliştirilmiştir. Elektriksel kararlılıkları geliştirilen güneş pillerinin daha uzun çalışma ömrüne sahip olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] X. Xi, F. Li, Q. Meng, Y. Ding, J. Ji, Z. Shi, G. Li, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94, 924 (2010)
- [2] F.C. Krebs, H. Spanggaard, Chem. Mater. 17, 5235 (2005)
- [3] W. Cai, X. Gong, Y. Cao Solar Energy Mater. Sol. Cells 94, 114 (2010)
- [4] N. Chawdhury, A. Köhler, M.G. Harrison, D.H. Hwang, A.B. Holmes, R.H. Friend, Synth. Met. 102, 871 (1999)
- [5] B.M. Henry, F. Dinelli, K.-Y. Zhao, C.R.M. Grovenor, O.V. Kolosov, G.A.D. Briggs, A.P. Roberts, R.S. Kumar, R.P. Howson, Thin Solid Films 355–356, 500 (1999)
- [6] A.G. Erlat, B.M. Henry, J.J. Ingram, D.B. Mountain, A. McGuigan, R.P. Howson, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, Thin Solid Films 388, 78 (2001)
- [7] M. Yanaka, B.M. Henry, A.P. Roberts, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, T. Miyamoto, Y. Tsukahara, N. Takeda, R.J. Chater, Thin Solid Films 397, 176 (2001)
- [8] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, J. Membr. Sci. 208, 75 (2002)
- [9] A.G. Erlat, B.M. Henry, C.R.M. Grovenor, A.G.D. Briggs, R.J. Chater, Y. Tsukahara, J. Phys. Chem. B 108, 883 (2004)
- [10] F.C. Krebs, J.E. Carle´, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M.R. Lilliedal, M.A. Hammond, S. Hvidt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 86, 499 (2005)
- [11] M. Jørgensen, K. Norrman, F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 686 (2008)
- [12] M.Saçak “Polimer kimyası”2.baskı (2004)
- [13] [http://www.alternaturk.org/gunes\\_pili\\_tarih.php](http://www.alternaturk.org/gunes_pili_tarih.php)
- [14] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Organik\\_g%C3%BCne%C5%9F\\_pili](http://tr.wikipedia.org/wiki/Organik_g%C3%BCne%C5%9F_pili)
- [15][http://tr.wikipedia.org/wiki/Organik\\_G%C3%BCne%C5%9F\\_Pilleri\\_\(H%C3%BCc\\_releri\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Organik_G%C3%BCne%C5%9F_Pilleri_(H%C3%BCc_releri))
- [16] I. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994)
- [17] S. Güneş, H. Neugebauer, N. S. Sarıçiftçi, Chem. Rev. 107, 1324 (2007)
- [18] M. Drees, Doctorate Thesis, “Polymer/Fullerene Photovoltaic Devices - Nanoscale

Control of the Interface by Thermally-controlled Interdiffusion”, Virginia Polytechnic Institute and State University (2003)

[19] X. Xi, Q. Meng, F. Li, Y. Ding, J. Ji, Z. Shi, G. Li, *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 94, 623 (2010)

[20] S. A. Gevorgyan, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Solar Energy Mater. Sol. Cells* 92, 736 (2008)

[21] M. Lira-Cantu, K. Norrman, J.W. Andreasen, F.C. Krebs, *Chem. Mater.* 18, 5684 (2006)

[22] F.C. Krebs, K. Norrman, *Prog. Photovol. Res. Appl.* 15, 697 (2007)

[23] K. Norrman, N.B. Larsen, F.C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 2793 (2006)

[24] D.L. Rode, V.R. Gaddam, J.H. Yi, *J. Appl. Phys.* 102, 024303 (2007)

[25] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N.S. sariciftci, M. Latre´che, G. Czeremuzkin, M.R. Wertheimer, *Thin Solid Films* 511–512, 349 (2006)

[26] S. Cros, M. Firon, S. Lenfant, P. Trouslard, L. Beck, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 251, 257 (2006)

[27] C. Melzer, V.V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3101 (2003)

[28] M. Vogel, S. Doka, Ch. Breyer, M.Ch. Lux-Steiner, K. Fostiropoulos, *Appl. Phys. Lett.* 89, 163501 (2006)

[29] M.P. de Jong, L.J. van Ijzendoorn, M.J.A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2255 (2000) BAK

[30] R. Pacios, A.J. Chatten, K. Kawano, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.* 16, 2117 (2006)

[31] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 3520 (2006)

[32] G. Akovalı, N. Uyanık, “Handbook of Composite Fabrication”, Shropshire (2001)

[33] A. R. Erdem, Doktora Tezi, “Mikrodalga ile Çapraz Bağlanan Epoksi Nanokompozitlerin Polidimetil Siloksan ile İyileştirilmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi (2007)

[34] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules* 30, 6333 (1997)

- [35] M. Kato, A. Usuki, A. Okada, J. Appl. Polym. Sci. 66, 1781 (1997)
- [36] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki, J. Appl. Polym. Sci., 74, 3359 (1999)
- [37] S. S. Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci. 28, 1539 (2003)
- [38] S.S. Ray, Journal Ind. Eng. Chem. 12 (6), 811 (2006)
- [39] C. Kızılkaya, Y. Lisans Tezi, “Sol Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akriyat Kaplama”, Marmara Üniversitesi (2006)
- [40] L. Merhari, “Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology”, Springer (2009)
- [41] D. Işın, Y. Lisans Tezi, “Epoksi/Silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi”, Marmara Üniversitesi (2008)
- [42] L. Yang, H. Xu, H. Tian, S. Yin, F. Zhang, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94, 1831 (2010)
- [43] F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 3633 (2006)
- [44] S.T. Zhang, Y.C. Zhou, J.M. Zhao, Y.Q. Zhan, Z.J. Wang, Y. Wu, X.M. Ding, X.Y. Hou, Appl. Phys. Lett. 89, 043502 (2006)
- [45] P. Vivo, J. Jukola, M. Ojala, V. Chukharev, H. Lemmetyinen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 1416 (2008)
- [46] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, Appl. Phys. Lett. 80, 1288 (2002)
- [47] Q.L. Song, F.Y. Li, H. Yang, H.R. Wu, X.Z. Wang, W. Zhou, J.M. Zhao, X.M. Ding, C.H. Huang, X.Y. Hou, Chem. Phys. Lett. 416, 42 (2005)
- [48] N. Karst, J.C. Berne`de, Phys. Stat. Sol. A 203, R70 (2006)
- [49] C. M. Chen, M. H. Chung, T. E. Hsieh, M. O. Liu, J. L. Lin, W. P. Chu, R. M. Tang, Y. S. Tsai, F. S. Juang, Composites Science and Technology 68, 3041 (2008)
- [50] <http://en.wikipedia.org/wiki/Oligomer>
- [51] <http://www.polimernedir.com/polimer-nedir-2/>
- [52] C. E. Hoyle, “Radiation Curing of Polymeric Materials”, American Chemical Society, (1990)
- [53] P.F. Bruins, “Epoxy Resin Technology”, John-Wiley& Sons, Inc. (1968)
- [54] <http://netcomposites.com/education.asp?sequence=11>
- [55] İ. Çakar, Master Thesis, “Conductive Coating Materials”, ODTÜ (2006)

- [56] H. Q. Pham, M. J. Marks, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc. (2004)
- [57] Y. Mülazim, Y. Lisans Tezi, "Bor İçeren ve UV Işınlarıyla Sertleştirilebilen Yüzey Kaplama Malzemelerinin Hazırlanması", Marmara Üniversitesi (2008)
- [58] A. Mert, Y. Lisans Tezi, "Akrilat Esaslı UV Işınlarıyla Sertleşebilen Reçinelerin Sol-Jel Tekniğiyle Modifiye Edilerek Diş Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması", Marmara Üniversitesi (2006)
- [59] A. C. Bowman, Master Thesis, "A Selective Encapsulation Solution for Packaging an Optical Mikroelectromechanical System", Worcester Polytechnic Institute (2002)
- [60] M. Sangermano, G. Malucelli, E. Amerio, R. Bongiovanni, A. Priola, A. D. Gianni, B. Voit, G. Rizza, *Macromol. Mater. Eng.* 291, 517 (2006)
- [61] İ. Kartal, Doktora Tezi, "UV Işınlarıyla Sertleşebilen Çizilmeye, Aşınmaya ve Kirlenmeye Dayanıklı Kaplama Malzemeleri ve Uygulamaları", Marmara Üniversitesi (2009)
- [62] [http://www.rit.edu/~w-ue/courses/0305-676/reference/Imprint/darocur\\_1173-2.pdf](http://www.rit.edu/~w-ue/courses/0305-676/reference/Imprint/darocur_1173-2.pdf)
- [63] <http://www.pti-nj.com/products/Steady-State-Spectrofluorometer/QuantaMaster40-LightSource.html>

## ÖZGEÇMİŞ

Büşra Tuğba ÇAMİÇ 05.10.1981 tarihinde İstanbul Üsküdar'da doğdu. İlk ve Orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2000 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Marmara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Eğitimi Tezsiz Yüksek Lisans programını 2006 yılında tamamlayarak Pedagojik Formasyon aldı. 2008-2009 Eğitim-Öğretim yılında Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde Tezli Yüksek Lisans programına başladı. 2010 yılından beri Organik Güneş Pillerinin Oksijen Ortamından İzole Amaçlı Kaplanması ve Kaplamanın Güneş Pili Ömrüne Etkisinin İncelenmesi adlı BAP projesinde çalışmaktadır.