



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

SCREEN PRINTING YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ

ERDEM ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

OCAK-2012



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

SCREEN PRINTING YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ

ERDEM ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

OCAK-2012

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SCREEN PRINTING YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ

ERDEM ASLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ danışmanlığında hazırlanan bu tez 06/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ
Jüri Başkanı

Yrd. Doç. Dr. Emin ÜNAL
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Serdar YILDIRIM
Jüri Üyesi

Bu tez Enstitümüz Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr. Hüseyin GÖZÜBENLİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: BAP-1004Y0101

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

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
1. GİRİŞ	1
1.1 Enerji ve Güneş Pilleri	1
1.2 Güneş Pili'nin Temel Yapısı ve Çalışması.....	1
1.3 Güneş Pillerinin Verimi ve Karakterizasyonu.....	4
1.3.1 Air Mass Kavramı	4
1.3.2 Akım-Gerilim (I-V) Karakterizasyonu ve Verim	6
1.4 Güneş Pillerinin Gelişim Süreci ve Mevut Durum.....	10
1.5 Güneş Pili Çeşitleri.....	12
1.5.1 Organik Güneş Pilleri.....	12
1.5.2 Hibrit Güneş Pilleri	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1 Materyal.....	26
3.1.1 P3HT	26
3.1.2 PC ₆₁ BM.....	27
3.1.3 PEDOT:PSS	29
3.1.4 Çinko Oksit (ZnO)	29
3.1.5 Gümüş Pasta (Toyo UV).....	29
3.2 Yöntem	29
3.2.1 Screen Printing Yöntemi	29
3.2.2 Screen Printing Ekranlarının Hazırlanması.....	33
3.2.3 Spin-Coating Yöntemi	36
3.2.4 Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi	37
3.2.5 Termal Buharlaştırma ile Kaplama Yöntemi	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39

4.1	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag Yapıda Üretilen Güneş Pilleri	42
4.2	Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag Yapıda Üretilen Güneş Pilleri 46	
4.3	PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al Yapıda Üretilen Güneş Pilleri.....	51
4.4	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al Yapıda Üretilen Güneş Pilleri	53
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	56
	KAYNAKLAR	60
	TEŞEKKÜR.....	64
	ÖZGEÇMİŞ	65

ÖZET**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ ELEKTRİK ELEKTRONİK****MÜHENDİSLİĞİ SCREEN PRINTING YÖNTEMİ İLE GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ**

Yenilenebilir enerjinin yaygın bir şekilde kullanımına geçilmesinde güneş pili teknolojisi bir çok avantajı ile büyük önem arz etmektedir. Güneş enerjisinin elektriğe dönüşümünde kullanılan güneş pilleri üretim maliyetlerinin yüksek olması sebebi ile halen yaygın bir şekilde kullanılamamaktadır. Bu probleme alternatif olarak geliştirilen çözümlerden biride organik ve hibrit güneş pilleridir. Organik ve hibrit güneş pilleri normal atmosfer koşullarında üretilebilmektedir ve ayrıca modern baskı teknolojileri kullanılarak seri üretimi yapılabilmektedir. Organik ve hibrit güneş pillerinin verimleri, Silisyum tabanlı pillerin verimlerine henüz ulaşamamış olsa da düşük maliyet ve kolay üretim avantajlarından dolayı oldukça ilgi çeken bir konudur.

Bu çalışmada organik ve hibrit güneş pillerinin screen printing yöntemi ile üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Üretilen güneş pilleri AM1.5 standart güneş spektrumu altında karakterize edilmiş ve akım-gerilim değerleri elde edilmiştir.

2012, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Screen printing, hibrit güneş pilleri, organik güneş pilleri.

ABSTRACT**PRODUCTION OF SOLAR CELLS BY SCREEN PRINTING METHOD**

The development of solar cell technology is very important with a lot of advantages in the context of the widely usage of renewable energy resources. Solar cells which are used to convert solar energy to electricity, had not been used yet because of the highly costs of manufacturing. Some of the developed alternative solutions for this problem are the organic and hybrid solar cells. Organic and hybrid solar cells can be manufactured serially under ambient atmospheric conditions by using modern printing technologies. The efficiency values of these solar cells have not been as much as Si based solar cells but organic and hybrid solar cells are very attractive because of the low cost and easy manufacturing advantages.

In this study organic and hybrid solar cells are manufactured by Screen printing method. The produced cells are characterized under AM1.5 standart solar spectrum and the current-voltage values are obtained.

2012, 65 pages

Keywords: Screen printing, hybrid solar cells, organic solar cells.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş klorit
AM0	Air Mass 0
AM1	Air Mass 1
AM1.5	Air Mass 1.5
AM1.5D	Air Mass 1.5 Direct
AM1.5G	Air Mass 1.5 Global
BHJ	Bulk heterojunction
CdS	Kadmiyum sülfid
CdTe	Kadmiyum tellürid
CIGS	Cu(InGa)Se ₂ (Bakır indiyum galyum selenid)
CN-MEH-PPV	2-Methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)terephthalaldehyde
Cu ₂ S	Bakır sülfid
CuInS ₂	Bakır indiyum sülfür
E _g	Enerji bant aralığı
E _λ	Foton enerjisi
F8TB	Poly(9,9'- dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)
FF	Filling factor
GaAs	Galyum arsenit
GaInP	Galyum indiyum fosfit
Ge	Germanyum
HOMO	Elektron bulunan en üst moleküler yörünge
I	Pil akımı
I _d	Diyot akımı
I _{MP}	Maksimum güç noktasındaki akım değeri

I_{PH}	Foto-akım
I_{SAT}	Diyotun ters doyma akımı
I_{SC}	Kısa devre akımı
ITO	İndiyum tin oksit
I-V	Akım-gerilim
k	Boltzmann sabiti
LUMO	Elektron bulunmayan en alt moleküler yörünge
MDMO-PPV	Poly-[2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methy-loxy]-para-phenylene-vinylene
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p -phenylene vinylene]
n	Diyot kalite faktörü
P3CT	Poly(3-carboxythiophene-2,5-diyl-co-thiophene-2,5-diyl)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PbS	Kurşun sülfid
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
PET	Polietilen tereftalat
PFO-DBT	Poly[2,7-(9,9-di-octyl-fluorene)- <i>alt</i> -4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]
P_{MAX}	Maksimum güç noktasındaki güç değeri
P_{OUT}	Maksimum güç noktası haricindeki noktalarda güç değeri
P_T	Pilin teorik gücü
Pt	Platin
PVD	Fiziksel buharlaştırma ile kaplama

VII

q	Elektron yükü
R_S	Eşdeğer devredeki seri direnç değeri
R_{SH}	Eşdeğer devredeki paralel direnç değeri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
T	Pil sıcaklığı
TiO_2	Titanyum oksit
UV	Morötesi
V	Pil gerilimi
V_{MP}	Maksimum güç noktasındaki gerilim değeri
V_{OC}	Açık devre gerilimi
$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Çinko nitrat tetra hidrat
ZnO	Çinko oksit
η	Verim
η_{MAX}	Maksimum verim
λ	Dalga boyu

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.Solarmer Enerji firmasının ürettiği güneş pillerinin genel özellikleri (Solarmer Energy Inc.).....	18
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan ragle lastiklerinin özellikleri	33
Çizelge 5.1. Deneyleerde kullanılan ekran kumaşı parametreleri	56
Çizelge 5.2. Organik yarıiletken ince film katmanı üretmek amacıyla üzerinde çalışılan ve optimizasyonu yapılan screen printing parametreleri	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Temel güneş pili yapısı	1
Şekil 1.2. Güneş pilinin temel çalışma mekanizması.....	3
Şekil 1.3. Güneş ışınlarının geliş açısı ile Air Mass kavramı arasındaki ilişki.....	5
Şekil 1.4. AM0, AM1.5G ve AM1.5D spektrumları- ASTM G173-03 (NREL).....	6
Şekil 1.5. Güneş pilinin akım-gerilim grafiği	7
Şekil 1.6. Bir güneş pilinin tek diyotlu eşdeğer devre modeli (Kim ve Choi, 2010).....	8
Şekil 1.7. R_S ve R_{SH} dirençlerinin I-V grafiği üzerindeki etkisi.	9
Şekil 1.8. Vanguard-1: Güneş pili ile çalışan ilk uydu (Sun ve Sarıçiftci, 2005).	11
Şekil 1.9. Esnek olarak üretilmiş organik güneş pilleri (Konarka Teknoloji)	13
Şekil 1.10. BHJ ve Bilayer Heterojunction yapıdaki organik güneş pillerinin temel çalışma mekanizması ve enerji bant yapısı gösterimi (Liao ve ark., 2010)	14
Şekil 1.11. (a) Bilayer Heterojunction (b) BHJ pil mimarisi	15
Şekil 1.12. Tavlamadan önceki (a-c) ve tavlamadan sonraki (d-f) moleküler jonksiyon arayüzünün şematik gösterimi (Cai ve ark., 2010)	16
Şekil 1.13. Organik güneş pillerinde kullanılan elektron verici ve alıcı moleküller (Cai ve ark., 2010).....	17
Şekil 1.14. Solarmer Enerji firmasının ürettiği organik güneş pillerinden örnekler (Solarmer Energy Inc.).....	18
Şekil 1.15. Boya ile hassaslaştırılmış pillerin çalışma prensibi (Güneş ve Sarıçiftçi, 2008)	19
Şekil 1.16. Hibrit güneş pillerinde kullanılan polimer ve inorganik malzemelerin enerji bant seviyeleri ve aralıkları (Xu ve Qiao, 2011).	20
Şekil 1.17. Hibrit güneş pili geometrileri a) düzlemsel bilayer yapı b) nano-parçacık/polimer karışımı (BHJ) c) polimer ve inorganik malzemelerin iç içe üretildiği yapı d) nanorod veya nano-gözenekli yapı (Helgesen ve ark., 2010).....	21
Şekil 1.18. Hibrit güneş pillerinde kullanılan a) nano-gözenekli b) nano-rod inorganik yapılar (Helgesen ve ark., 2010).	21
Şekil 1.19. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag hibrit güneş pilinin kesit SEM görüntüsü (Hameş ve ark., 2010).	22
Şekil 2.1. 0.1 m ² yüzey alanına sahip organik güneş pilinin dış ortam şartlarında test edilmesi (Krebs ve ark., 2007).	24
Şekil 2.2. Screen printing yöntemi ile seri bir şekilde üretilmiş güneş pili modülleri (Krebs ve ark., 2009).....	25
Şekil 3.1. P3HT molekülünün kimyasal yapısı (Sigma Aldrich).....	26
Şekil 3.2. P3HT, PC ₆₁ BM ve P3HT:PC ₆₁ BM karışımının soğurma spektrumu (Cook ve ark., 2009).	26
Şekil 3.3. PC ₆₁ BM molekülünün kimyasal yapısı (Sigma Aldrich).	27
Şekil 3.4. Gelen fotonla uyarılmış konjuge polimerden C ₆₀ molekülüne elektron transferinin şematik gösterimi (Sarıçiftci ve Hoppe, 2004).	28

Şekil 3.5.a) Bir ekran kumaşının şematik gösterimi; b)ekran kumaşının boyutları c)emülsiyon ile kısmen kaplanmış ekranın görüntüsü (Krebs ve ark., 2008).....	31
Şekil 3.6. a)Tipik ragle lastiğinin yandan görünüşü b)aşırı ragle baskısının ragle lastiğinin açısına etkisi c)çeşitli ragle lastiği kesit örnekleri (Krebs ve ark., 2008).....	31
Şekil 3.7. Screen printing işleminin şematik gösterimi (Krebs ve ark., 2008)	32
Şekil 3.8. Çalışmalarımızda kullanılan Screen-Printing makinesi.....	32
Şekil 3.9. Emülsiyon kaplanmamış ekran	33
Şekil 3.10. Ulano firmasının ürünü olan Magic Mesh Prep temizleyici sıvısının ekran üzerinde uygulanması.....	34
Şekil 3.11. Ulano CDF ışık duyarlı emülsiyonun ekrana uygulanması (Ulano).....	34
Şekil 3.12. UV ışık yayan bir kaynak altında emülsiyonun pozlanması.....	35
Şekil 3.13. Üzerinde istenilen baskı deseni oluşturulmuş kullanıma hazır ekran.....	36
Şekil 3.14. Spin coating sırasında çözeltinin damlatılması ve film oluşumu (Krebs, 2009)	37
Şekil 3.15. Termal buharlaştırma ile kaplama cihazı.....	38
Şekil 4.1. Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag yapıda üretilmesi amaçlanan ilk numuneler.....	39
Şekil 4.2. (a) 2 mm (b) 3 mm ekran mesafesinde elde edilen boya filmleri.	39
Şekil 4.3. (a) Düşük ragle hızı (b) yüksek ragle hızı ile elde edilen boya filmleri.	40
Şekil 4.4. Artan ragle basıncının film kalitesi üzerindeki etkisi.	40
Şekil 4.5. Ragle baskısının, ekran kumaşını, ekran mesafesi kadar esnetmesi.....	41
Şekil 4.6. Artan boya viskozitesinin film kalitesi üzerindeki etkisi.....	41
Şekil 4.7. Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag güneş pili yapısı	42
Şekil 4.8. Aktif katman çözeltisinin karışım süreci	42
Şekil 4.9. PEDOT:PSS'in spin-coating yöntemi ile kaplanması.....	43
Şekil 4.10. Screen printing yöntemi ile kaplanmış P3HT:PCBM katmanların görüntüsü	43
Şekil 4.11. Screen printing yöntemi ile aktif katmanın kaplanması	44
Şekil 4.12. P3HT:PCBM ile kaplanmış numunelerin tavlanması.....	45
Şekil 4.13. Ag pasta kaplanmış numunelerin UV ışık altında kurutulması	45
Şekil 4.14. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag güneş pili yapısı.....	46
Şekil 4.15. Elektrokimyasal yöntem ile ZnO kaplama	46
Şekil 4.16. ZnO katmanın elektrokimyasal yöntem ile kaplanması sürecindeki akım- gerilim değerleri	47
Şekil 4.17. ZnO katmanın tavlanmasında kullanılan tav fırını	47
Şekil 4.18. Screen-printing yöntemi ile P3HT:PCBM kaplanmış numuneler	48
Şekil 4.19. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapıdaki güneş pilinin katmanları.....	48
Şekil 4.20. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapıda üretilen güneş pilleri	49
Şekil 4.21. D-1 numunesine ait (a) aydınlık (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği....	49
Şekil 4.22. D-2 numunesine ait (a) aydınlık (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği....	50

Şekil 4.23. D-1 numunesine ait kesit SEM görüntüsü	51
Şekil 4.24. PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al güneş pili yapısı.....	51
Şekil 4.25. PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıda üretilen güneş pilleri	52
Şekil 4.26. E-5 numunesine ait (a) aydınlık ve (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği	52
Şekil 4.27. Üretilen esnek güneş pilinin katmanları	53
Şekil 4.28. Screen printing yöntemi ile üretilen esnek organik güneş pili.....	53
Şekil 4.29. CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al güneş pili yapısı.....	53
Şekil 4.30. CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıda üretilen güneş pilleri	54
Şekil 4.31. F-1 numunesine ait (a) aydınlık ve (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği	54
Şekil 4.32. Screen printing yöntemi ile kaplanan P3HT:PCBM katmanının SEM görüntüsü.....	55
Şekil 5.1. Ekran üzerinde kurumuş ve ekran deliklerini tıkamış olan aktif katman çözültüsü	57
Şekil 5.2. Screen printing yönteminde kullanılan metal kürek (sol) ve ragle lastiğinin (sağ) gösterimi.....	57

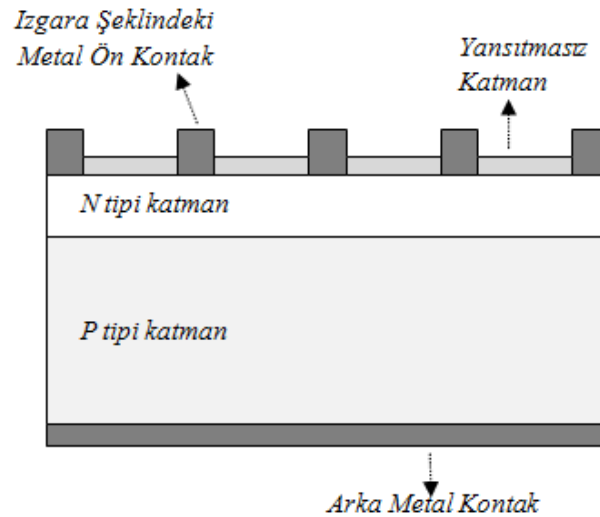
1. GİRİŞ

1.1 Enerji ve Güneş Pilleri

Dünya üzerinde anlık enerji harcama hızı yaklaşık olarak 15 TW' dır. Bu enerjinin birçoğu (%87) fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. Gelişmekte olan ülkelerdeki endüstrileşme hızı, insan nüfusundaki ve yaşam standartlarındaki artışa bakıldığında gelecekte enerji talebi büyük bir hızla artacaktır. Tahminlere göre 2050 yılında anlık enerji talebi 28-35 TW arasında olacaktır ki bu değer mevcut kaynaklarla karşılanabilecek bir enerji talebi değildir (Krebs ve ark., 2008).

Dünya yüzeyine anlık olarak düşen anlık güneş enerjisi miktarı 1.2×10^5 TW' dır. Bu değer tüm dünyanın anlık enerji talebinin yaklaşık 10000 katıdır (Krebs ve ark., 2008). Bu durum yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisinin kullanımının neden bu kadar üzerinde durulan bir araştırma konusu olduğunu açıklamaktadır. Güneş pilleri yarım yüzyıldan fazladır üzerinde araştırmaların sürdüğü bir konu olmasına rağmen maliyetleri yaygın kullanımlarını sağlayacak seviyede değildir. Bu amaçla üzerinde en çok çalışılması gereken konular ekonomik fotovoltaik malzemeler ve ucuz üretim yöntemleridir.

1.2 Güneş Pili'nin Temel Yapısı ve Çalışması



Şekil 1.1. Temel güneş pili yapısı

Yarıiletkenler ışığı soğurabilen ve soğurulan ışık enerjisini elektrik yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluk yükleri) ile iletebilen materyallerdir. Yarıiletken diyot ise elektrik yük taşıyıcılarını tek yönde ileten bir yarıiletken elemandır. Güneş pilleri temelde bir yarıiletken diyot olup soğurdukları ışık enerjisini verimli bir şekilde elektriğe dönüştürmek için tasarlanmışlardır. Temel güneş pili yapısı Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.

Şekil 1.1'deki yapı güneş ışığı üst taraftan gelecek şekilde tasarlanmıştır. Metal ızgara ön elektrik kontak olarak yerleştirilmiştir aynı zamanda elektrik enerjisine dönüştürülecek olan ışığın yarıiletken malzemeye geçişini sağlayacak şekilde ince kaplanmıştır. Yansıtmasız katman ise yarıiletken katmandan yansıyan ışığı geri yansıtarak bu katmanda soğurulan ışık miktarını artırır. n-tipi ve p-tipi yarıiletken katmanlar bir eklem oluşturacak şekilde birleştirilmişlerdir böylece yarıiletken diyot oluşturulmuş olur. Diyotun diğer elektrik kontağını alt taraftaki metal katman oluşturmaktadır.

Tüm elektromanyetik ışınım ki buna güneş ışığı da dahildir, foton denilen ve ışınımın spektral özelliği ile belirlenen bir miktarda enerji taşıyan parçacıklardan meydana gelmektedir. Fotonlar aynı zamanda dalga özelliği de gösterdiklerinden, λ dalga boyu ile E_λ foton enerjisi arasında Denklem 1.1.'deki eşitlik söz konusudur:

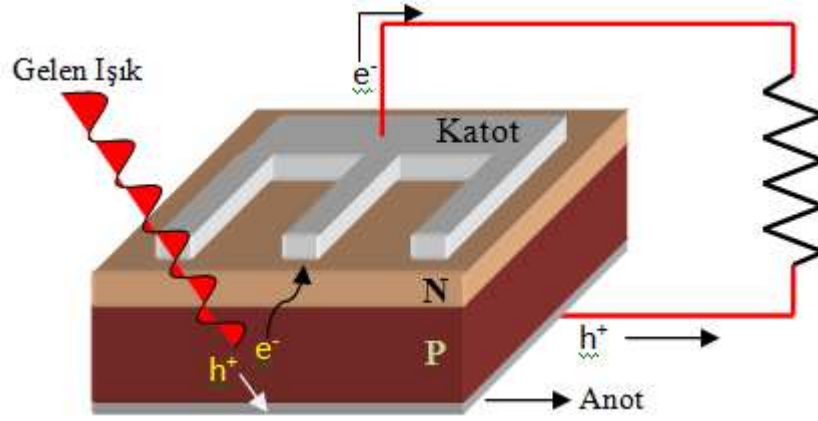
$$E_\lambda = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1.)$$

Bu denklemde h Planck sabiti ve c ise ışık hızıdır. E_λ enerjisi, yarıiletkenin enerji bant aralığından (E_g) daha büyük olan fotonlar bir elektron-boşluk yükü çifti oluşturabilir ve enerji dönüşümüne katkı sağlayabilirler.

Güneş pilleri başta Si olmak üzere GaAs, GaInP, Cu(InGa)Se₂ ve CdTe gibi birçok yarıiletken malzemeden üretilebilmektedir. Malzeme seçimi yapılırken ana kriterler incelenen malzemenin ışık soğurma karakteristiğinin Güneş spektrumu ile ne kadar uyumlu olduğu ve üretim maliyetidir. Si elementi, soğurma karakteristiğinin Güneş spektrumu ile iyi örtüşmesi ve üretim yöntemlerinin yarıiletken elektronik

endüstrisindeki yaygın kullanımı sebebiyle oldukça gelişmiş olmasından dolayı güneş pili üretiminde en çok tercih edilen malzemedir.

Elektronik teknolojisinde kullanılan yarıiletkenler son derece saf kristal yapıda olan malzemelerdir. Kristal yapıda olmaları atomlarının düzenli periyodik bir dizilime sahip oldukları anlamına gelir. Periyodik yapıları ile birlikte atomik özellikleri bu yarıiletken malzemelerin elektronik özelliklere sahip olmalarını sağlar. Si elementi 4 valans elektronuna sahiptir ve komşu atomlar ile 4 tane kovalent bağ oluşturabilir. Kristal Si'da atomlar tetrahedral bağlıdır ve diamond kafes yapısında dizilmişlerdir (Luque, 2003).



Şekil 1.2. Güneş pilinin temel çalışma mekanizması

Yarıiletkenlerin iletim bantları ile valans bantları arasındaki enerji seviyesi farkına bant-aralığı (E_g) denir ve malzemenin soğurma karakteristiklerini belirlemektedir. Soğurma olayı güneş pilinin çalışma mekanizmasındaki ilk basamaktır. Soğurmanın gerçekleşmesi için E_λ foton enerjisinin yarıiletkenin E_g 'sinden büyük olması gerekmektedir. Soğurmanın ardından oluşacak elektron-boşluk yükü çiftinin ayrılması ve serbest yük taşıyıcılarının oluşması gerekmektedir. Oluşan yük taşıyıcıları p-n jonksiyonundaki elektrik alan vasıtasıyla anot ve katod uçlarına yönlendirilirler. Yük taşıyıcıları burada elektriksel kontaklar üzerinden dış devreye geçerek enerji iletimini sağlarlar (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı..**).

1.3 Güneş Pillerinin Verimi ve Karakterizasyonu

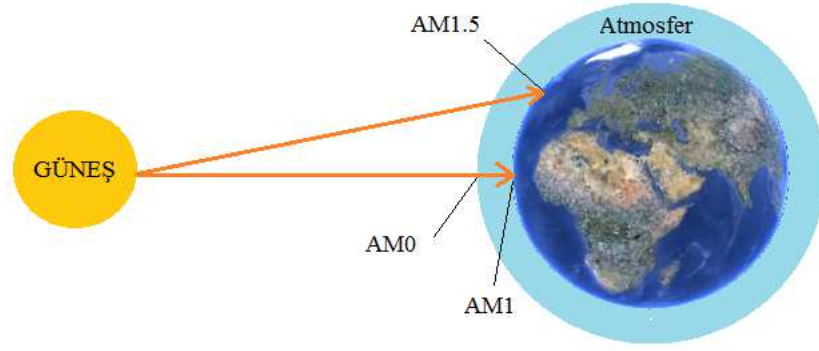
1.3.1 Air Mass Kavramı

Güneş'in yüzey sıcaklığı 5762 K'dir ve elektromanyetik ışınım spektrumu bu sıcaklıktaki bir siyah-gövde ışınımına yakın kabul edilebilir. Güneşin yaptığı ışınım diğer tüm siyah-gövde ışınımı yapan cisimlerinki gibi izotropiktir. Pratik açıdan yerküre üzerine düşen Güneş ışınlarının bir birine paralel olduğu kabul edilebilir. Dünya atmosferinin hemen dışındaki ışık gücü yoğunluğu yaklaşık 1353 W/m^2 'dir ve spektral dağılımı AM0 (Air Mass Zero) olarak tanımlanır. Air Mass ifadesi Güneş ışınlarının atmosferden girip yere ulaşana kadar aldığı yolu gösteren bir ölçüdür. Air Mass büyüklüğü Denklem 1.2.'deki şekilde hesaplanır. θ açısı Güneş tam tepede iken ışınlarının yer normali ile yaptığı açıdır. $\theta=0^\circ$ olduğu durumda $\text{Cos}(0^\circ)=1$ olacağından, Güneş ışınlarının yerküreye ulaşmak için geçmesi gereken en kısa yolu ifade eden AM1 sonucu elde edilir. θ açısı sıfırdan farklı ise Air Mass değeri mutlaka 1'den büyük çıkacaktır ki bu durum yerküreye ulaşan ışık spektrumunda bir zayıflama olması anlamına gelir (Şekil 1.3.).

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1.2.)$$

Air Mass değerini bulmak için kolay bir yöntem literatürde (Green, 1982) anlatılmıştır. Bu yöntemle göre yere dik bir şekilde duran herhangi bir cismin yüksekliği H ve gölge uzunluğu S ise Air Mass değeri Denklem 1.3.'deki eşitlikle hesaplanabilir (Luque, 2003).

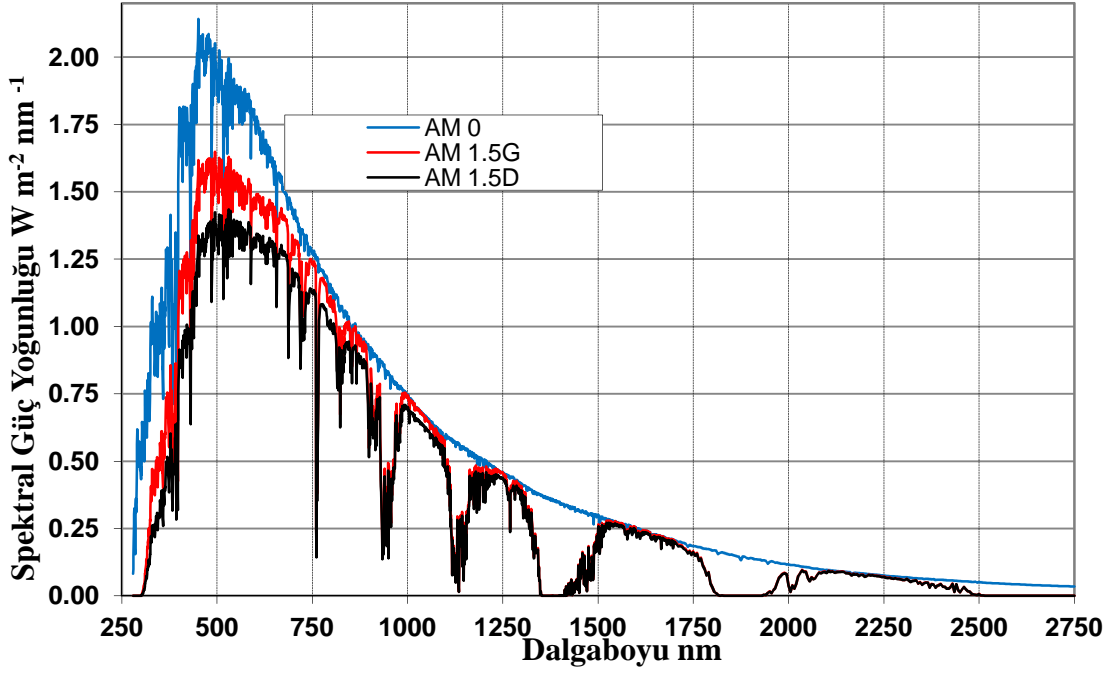
$$\text{Air Mass} = \sqrt{1 + (S/H)^2} \quad (1.3.)$$



Şekil 1.3. Güneş ışınlarının geliş açısı ile Air Mass kavramı arasındaki ilişki

Güneş pillerinin performanslarını karşılaştırmak için yaygın bir şekilde kullanılan standart aydınlatma 1 kW/m^2 güç yoğunluğuna normalize edilmiş AM1.5 spektrumudur. Bu spektrum laboratuvar koşullarında güneş simülatörleri ile oluşturulmaktadır. Bu simülatörlerde bir ışık kaynağında üretilen ışık özel optik filtrelerden geçirilerek istenen spektrum elde edilebilmektedir.

Yerküredeki güneş ışığının spektral içeriğinde atmosferden ve çevrede bulunan cisimlerden kaynaklanan saçılım ve yansımaların neden olduğu direkt olmayan ışınlar bulunmaktadır. Bu ışınlar bir güneş pilinin üstüne düşen ışığa %20 oranına kadar katkı sağlayabilirler. Bu nedenle AM1.5 standardı bu direkt olmayan bileşeni içeren AM1.5G(global) ve içermeyen AM1.5D(direkt) olarak iki ayrı şekilde ifade edilir. AM0, AM1.5G ve AM1.5D spektrumları Şekil 1.4.'de gösterilmiştir (Luque, 2003).

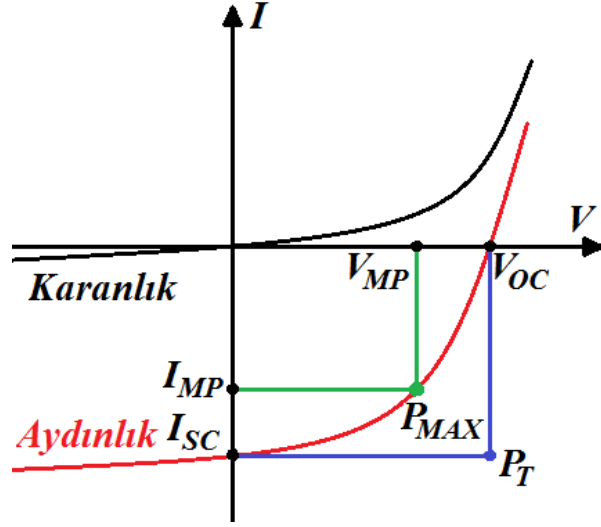


Şekil 1.4. AM0, AM1.5G ve AM1.5D spektrumları- ASTM G173-03 (NREL)

1.3.2 Akım-Gerilim (I-V) Karakterizasyonu ve Verim

Güneş pillerinin verim değeri akım-gerilim (I-V) karakterizasyonunun yapılması ile elde edilir. Güneş pili ışık altında bir kaynak olarak davrandığından karakterizasyonu kaynak-metre cihazı ile yapılır. Bu cihaz güneş pilinin anot ve katot uçlarına belirli bir aralıkta gerilim uygular ve uyguladığı her gerilim değerine karşılık akım değerini ölçer. Ölçüm işleminin standart güneş spektrumu altında veya karanlık ortamda yapılmasına göre elde edilen I-V karakteristiği sırasıyla aydınlık ve karanlık I-V karakteristiği şeklinde isimlendirilir.

Güneş pilleri p-n eklemli cihazlar olduklarından karanlık I-V karakteristikleri diyot karakteristiği ile aynıdır. Aydınlık karakteristikleri ise akımın karanlık karakteristikteki akıma göre ters yönde akmasından dolayı I-V grafiğinde 4. bölgede gösterilir (Şekil 1.5.).



Şekil 1.5. Güneş pilinin akım-gerilim grafiği

Şekil 1.5.'deki aydınlık I-V grafiği güneş pillerinin veriminin hesaplanmasında kullanılan eğridir ve bu grafikten elde edilen önemli parametreler aşağıda açıklanmıştır:

P_{MAX} : Maksimum güç noktasındaki güç değeri (W)

P_T : Pilin teorik gücü (W)

P_{OUT} : Maksimum güç noktası haricindeki noktalarda güç değeri (W)

V_{MP} : Maksimum güç noktasındaki gerilim değeri (V)

I_{MP} : Maksimum güç noktasındaki akım değeri (A)

V_{OC} : Açık devre gerilimi (V)

I_{SC} : Kısa devre akımı (A)

I-V grafiğindeki I_{SC} akımı pil terminallerindeki gerilim değeri 0 V yapıldığında kaynak –metre tarafından ölçülen değerdir. Gerilim arttırılmaya başlandığı anda ölçülen akım değeri I_{SC} değerinden küçük olacaktır. V_{OC} , pilden hiç akım çekilmediği anda kaynak-metre tarafından okunan değerdir ve aynı zamanda pilin verebileceği maksimum gerilim değeridir. Pilden akım çekildiği anda pil gerilimi V_{OC} değerinden küçük olacaktır. Pilin üretebileceği maksimum güç P_{MAX} noktasındaki güçtür ve bu noktadaki gerilim ve akım değerleri sırasıyla V_{MP} ve I_{MP} olarak ifade edilir (Denklem 1.4.). P_T , güneş pilinin teorik gücüdür ve aşağıda anlatılacak nedenlerden dolayı pratikte güneş pilinden bu güç değerinin alınması mümkün değildir (Denklem 1.5.)

$$P_{MAX} = V_{MP}I_{MP} \quad (1.4.)$$

$$P_T = V_{OC}I_{SC} \quad (1.5.)$$

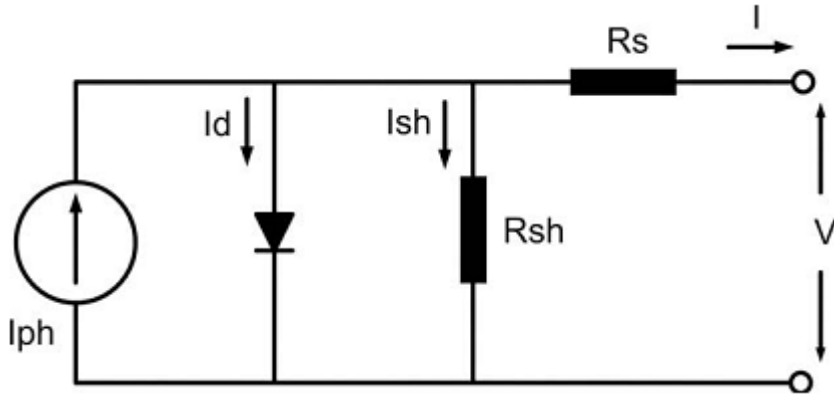
Aydınlık I-V grafiğinden elde edilebilecek diğer bir parametre dolum faktörüdür (FF , filling factor) ve P_{MAX} ile P_T 'nin oranlanması ile elde edilir (Denklem 1.6.). FF , güneş pilinin kalitesinin bir ölçüsüdür ve en fazla 1 değerini alabilir. Piyasadaki güneş pillerinin tipik FF değerleri 0.5 ile 0.82 arasındadır ve FF değeri ile pil kalitesi doğru orantılıdır.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} \quad (1.6.)$$

Güneş pilinin veriminin (η) hesaplanması için pilin aydınlık I-V grafiğinde herhangi bir noktadaki güç değeri (P_{OUT}) ile pilin aktif yüzeyinin üzerine düşen ışık gücü (P_{IN}) oranlanır (Denklem 1.7.). Maksimum verim (η_{MAX}) ise P_{IN} yerine maksimum güç noktasındaki güç değerinin (P_{MAX}) yazılması ile elde edilir (Denklem 1.8.).

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} \quad (1.7.)$$

$$\eta_{MAX} = \frac{P_{MAX}}{P_{IN}} \quad (1.8.)$$



Şekil 1.6. Bir güneş pilinin tek diyotlu eşdeğer devre modeli (Kim ve Choi, 2010)

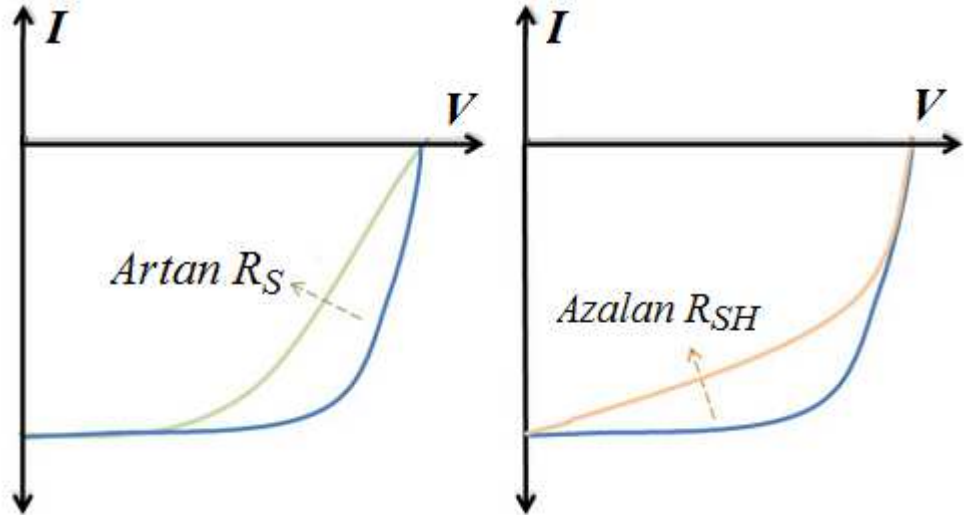
I-V karakteristiğini daha iyi anlayabilmek için güneş pilinin eşdeğer devre modellerini incelemek gerekir. Şekil 1.6.'da güneş pilinin tek diyotlu eşdeğer devre

modeli gösterilmektedir. Bu modele göre pil akımı (I) ve gerilimi (V) arasında aşağıdaki bağıntı vardır (Kim ve Choi, 2010):

$$I = I_{PH} - I_{SAT} \left(\frac{\exp(q(V + IR_S))}{nkT} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \quad (1.9.)$$

Denklem (1.9.)'un içerdği ifadeler aşağıda belirtilmiştir:

- I : Pil akımı (A)
- V : Pil gerilimi (V)
- I_{PH} : Foto-akım (V)
- I_{SAT} : Diyotun ters doyma akımı (A)
- q : Elektron yükü ($1.6021917 \times 10^{-19}$ C)
- R_S : Eşdeğer devredeki seri direnç değeri (Ω)
- R_{SH} : Eşdeğer devredeki paralel direnç değeri (Ω)
- n : Diyot kalite faktörü
- k : Boltzmann sabiti ($1.3806488 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹)
- T : Pil sıcaklığı (K)



Şekil 1.7. R_S ve R_{SH} dirençlerinin I-V grafiği üzerindeki etkisi.

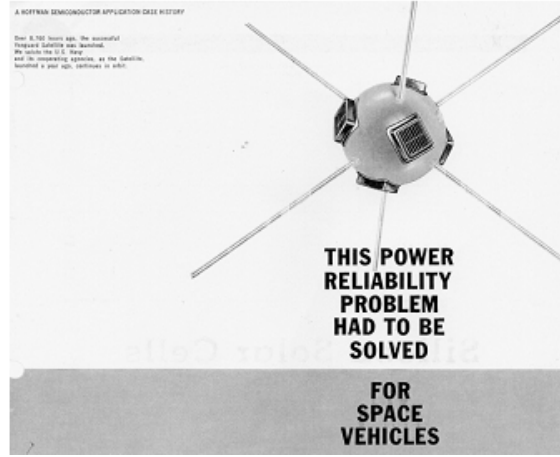
Güneş pilinin çalışması sırasında verimi, iç yapısındaki kayıplardan dolayı düşmektedir. Söz konusu iç kayıplar Şekil 1.6'daki R_{SH} ve R_S dirençleri ile modellenebilmektedir. İdeal bir güneş pili için R_{SH} değeri sonsuz olmalıdır ve akım kaynağının ürettiği foto-akım için alternatif bir yol oluşturmamalıdır bununla birlikte R_S değeri de sıfır olmalıdır böylece yükten önce herhangi bir gerilim düşümü meydana gelmeyecektir. Pratikte güneş pillerinde $P_{MAX} = P_T$ olamamasının sebebi R_{SH} ve R_S dirençlerinde meydana gelen kayıplardır. Bu nedenle FF değeri de 1'e eşit olmamaktadır. R_{SH} değerinin çok düşmesi I_{SC} değerinin azalmasına neden olurken, R_S değerinin yükselmesi ise V_{OC} değerinin azalmasına neden olur (Şekil 1.7.).

1.4 Güneş Pillerinin Gelişim Süreci ve Mevut Durum

İlk güneş pili, bir elektrolitik çözeltide ışık ile gümüş kaplı platin bir elektrodun etkileşmesi sonucu oluşan foto-voltajın 1839 yılında Becquerel tarafından tespit edilmesi ile ortaya çıkmıştır. 1870 yılında katı selenyum maddesinin aynı etkiyi gösterdiği keşfedilmiştir. 1900'lere gelindiğinde selenyum foto-voltaj hücreleri, fotoğraf pozlama süresi ölçümünde yaygın olarak kullanılmaktaydı ve bu hücrelerin verimleri %1'in altındaydı (Sun ve Sarıçiftci, 2005)

1954 yılında Bell Laboratuvarları'nda single-crystal silikon (Si) güneş pilinden %6 verim alındığı Chapin, Fuller ve Pearson tarafından rapor edilmiştir (Chapin ve ark., 1954). 1958 yılına gelindiğinde küçük yüzey alanlı Si güneş pillerinden karasal güneş ışığı altında %14'lük verim elde edilmiştir. 17 Mart 1958'de güneş pili ile çalışan ilk yapay uydu olan Vanguard-1 (Şekil 1.8.) fırlatılmıştır. Üzerinde taşıdığı verici 1964 yılına kadar enerjisini güneş pillerinden alarak çalışmıştır. Vanguard-1, güneş pillerinin uzay teknolojisi açısından önemini ispatlamıştır. Günümüzde ise uzay teknolojilerinde kullanılan güneş pillerinin verimleri %30'un üzerindedir ve çok eklemlili yapıda GaAs ve benzeri yarıiletkenlerden imal edilmektedir. Fakat bu güneş pilleri oldukça yüksek maliyetli ve kırılabilir yapıdadırlar (Sun ve Sarıçiftci, 2005).

1954 yılında, Wright Patterson ABD Hava Kuvvetleri Üssünde çalışan bir grup bilim adamı, Cu_2S/CdS ince film heterojunction yapıdaki güneş pilinden %6 verim alındığını rapor etmişlerdir. Bundan bir yıl kadar sonra Amerika Birleşik Devletleri'ndeki RCA Laboratuvarlarında %6 verimli p-n eklem yapıdaki GaAs güneş



Şekil 1.8. Vanguard-1: Güneş pili ile çalışan ilk uydu (Sun ve Sarıçiftçi, 2005).

pili rapor edilmiştir. GaAs güneş pilleri yüksek verimleri ve güneşin iyonize edici radyasyonuna karşı dayanıklı olduğundan uzay uygulamalarında tercih edilmekteydi. 1973 yılında ise Si güneş pillerinin performansında önemli bir artış sağlanmıştır. Bu artışın ana kaynağı Si güneş pilinin morötesi (UV) tayfında daha verimli hale getirilmesidir ve bağıl olarak %30 verim artışı sağlanmıştır. 1980 yılında $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ ince film güneş pillerinde %10'dan büyük verim elde edilmiştir. 1980 yılından sonra güneş pili endüstrisi hızla büyümeye başlamıştır ve p-n yapıda Si güneş pili üretmek amacıyla ABD, Japonya ve Avrupa'da fabrikalar inşa edilmeye başlanmıştır. 1985 yılında Si güneş pillerinin verimi %20'yi geçmiştir. 1986 yılında ilk ticari ince-film Si güneş pili Arco Solar (ABD) tarafından üretilmiştir (Luque, 2003)

İlk p-n heterojunction yapıdaki organik güneş pili 1986 yılında Tang tarafından üretilmiştir ve %1 verim alındığı rapor edilmiştir (Tang, 1986). Sarıçiftçi ve ekibi elektron verici olarak kullanılan bir π -konjuge polimerden, buckminsterfullerene olan C_{60} molekülüne elektron geçişini rapor etmişlerdir (Sarıçiftçi ve ark.,1992). Bulk heterojunction (BHJ) pil yapısı ile organik güneş pillerinin verimi artırılmış ve bu yeni konsept araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir (Yu ve ark., 1995). Günümüzde organik güneş pillerinin verimi %8'e ulaşmış durumdadır (Green ve ark., 2011).

Güneş pillerinin veriminin artırılması üzerine yapılan araştırmalar sonucu gelinen son durum aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Tabloda verilen verim değerleri AM1.5G (ASTM G173-03 Global) spektrumu altında elde edilmiştir.

Tablo 1.1. Güneş pillerinin verimindeki mevcut durum (Green ve ark., 2011).

<i>Güneş Pili Tipi</i>	<i>Verim (%)</i>	<i>V_{oc} (V)</i>	<i>J_{sc} (mA/cm²)</i>
Si (mono kristal)	25.0	0.706	42.7
Si (poli kristal)	20.4	0.664	38.0
Si (ince film)	10.5	0.492	29.7
Si (amorf)	10.1	0.886	16.75
GaAs (ince film)	28.1	1.111	29.4
GaAs (poli kristal)	18.4	0.994	23.2
InP (mono kristal)	22.1	0.878	29.5
CIGS	19.6	0.713	34.8
CdTe	16.7	0.845	26.1
Dye-sensitized	10.9	0.736	21.7
Organik polimer	8.3	0.816	14.46
GaInP/GaAs/Ge (multi-junction)	32.0	2.622	14.37

1.5 Güneş Pili Çeşitleri

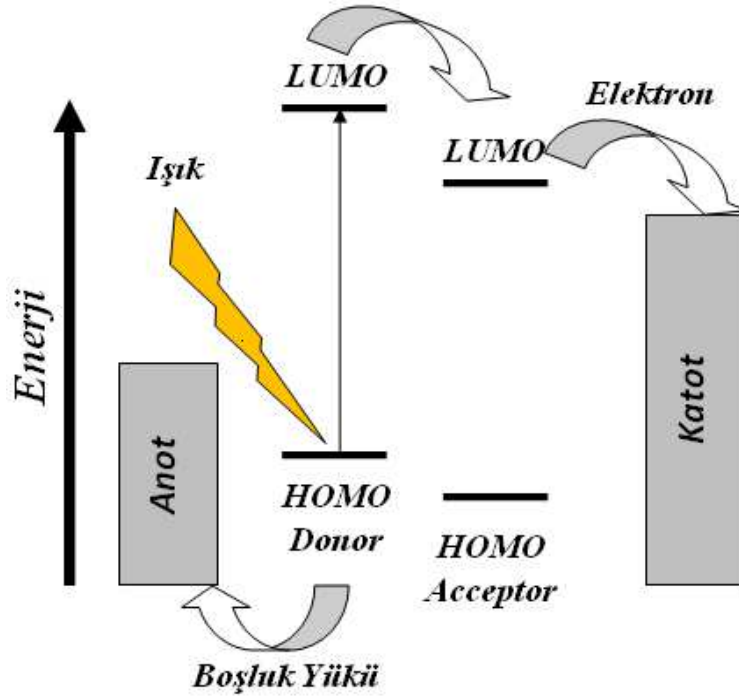
1.5.1 Organik Güneş Pilleri

Günümüzde Si güneş pilleri, %20'yi aşan güç dönüşüm verimleri ile piyasadaki liderliğini korumaktadır. Fakat üretim süreçlerinin gerektirdiği yüksek maliyetten dolayı güneş pilleri halen yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Maliyeti düşürmek amacıyla geliştirilen yaklaşımlardan biride organik güneş pilleridir (Hoppe, 2004). Polimer yarıiletken tabanlı olan organik güneş pillerinin aktif katmanları, çözelti halinde hazırlanıp kolayca işlenebildiğinden dolayı güneş enerjisinin elektriğe dönüşümünü yapacak cihazların ucuz ve taşınabilir olarak üretilmesi konusunda ilgi çekmektedirler. Bu pillerin verimini arttırmak amacıyla son 30 yıldır müthiş bir çaba harcanmaktadır. Organik güneş pilleri esnek (Şekil 1.9.) olabilme potansiyeline sahiptir ve gazete baskısı gibi sürekli bir baskı işlemi ile üretilmektedir (Cai ve ark., 2010). İnorganik güneş pillerinin üretimi için ise 1000 °C'yi aşan sıcaklıkların gerektiği aşamalar söz konusudur fakat organik güneş pilleri çok daha düşük sıcaklıklarda üretilir. Bu özelliklerinden dolayı organik güneş pilleri gelecek için umut vaad etmektedir.



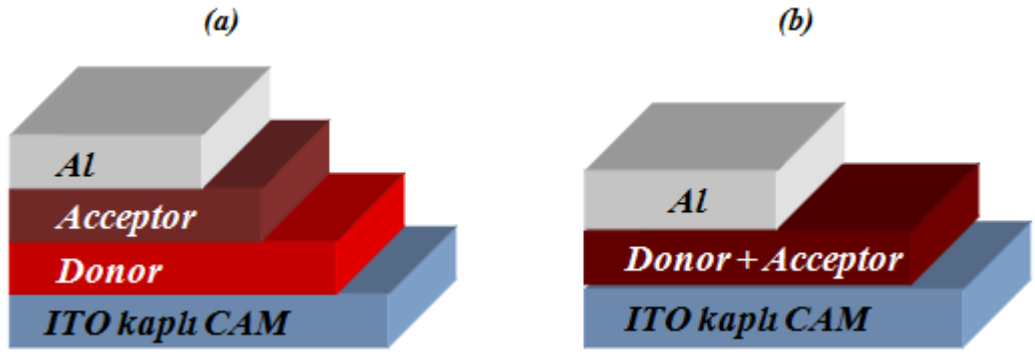
Şekil 1.9. Esnek olarak üretilmiş organik güneş pilleri (Konarka Teknoloji)

Organik güneş pillerinin temelleri 1970'li yıllarda polyacetylene polimerine halojenlerin katılanması ile elektriksel iletkenlik kazandırıldığı çalışmaya (Shirakawa ve ark., 1977) dayanmaktadır. Bu çalışmaya katkı sağlayan bilim adamları 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır ve polimerlerin yarıiletkenlik özelliklerinin araştırılması konusunda diğer bilim insanlarının ilgilerini yönlendirmişlerdir. İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağlara sahip olmasıdır ve bu bağ yapısından dolayı konjuge polimerler olarak da adlandırılmaktadırlar. Bu moleküler yapıda karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Bir konjuge molekülün yarıiletken özelliği kazanması için boş olan en düşük seviyeli moleküler yörünge (LUMO) ile dolu olan en yüksek seviyeli moleküler yörünge (HOMO) arasındaki enerji bant aralığı yaklaşık olarak 1 ile 3 eV arasında olmalıdır (Deibel ve Dyakonov, 2010). Böylece HOMO ile LUMO seviyeleri arasında yük geçişi görünür spektrumdaki ışığın elektronları uyarması ile gerçekleşebilir (Şekil 1.10.).



Şekil 1.10. BHJ ve Bilayer Heterojunction yapıdaki organik güneş pillerinin temel çalışma mekanizması ve enerji bant yapısı gösterimi (Liao ve ark., 2010)

Organik güneş pillerinin ilk jenerasyonu farklı iş fonksiyonuna sahip iki metal elektrot arasına, foto-aktif organik katmanın sandviç şeklinde yerleştirilmesiyle oluşturulmuştur (Sun ve Sarıçiftci, 2005). Bu mimaride aktif katmanın ışığı soğurması sonucu birbirlerine güçlü Coulomb kuvveti ile bağlı elektron-boşluk yükü çiftleri (exciton) oluşur. Bir foto-akımın oluşması için bu excitonların ayrışması gerekmektedir. Exciton ayrışması ya termal uyarım ile yada pil kontaklarında gerçekleşebilir (Hertel ve Bäessler, 2008). Güneş pillerinin çalışma sıcaklıkları exciton ayrışmasını sağlayacak kadar yüksek olmadığından ve exciton difüzyon mesafesinin yaklaşık 10 nm gibi çok küçük bir mesafe olmasından dolayı çoğu excitonun kontaklara ulaşmadan rekombinasyon sonucu uyarılmış durumunu kaybetmesi nedeniyle tek katmanlı organik güneş pillerinde enerji dönüşüm verimi %1 seviyelerinde kalmıştır (Deibel ve Dyakonov, 2010).

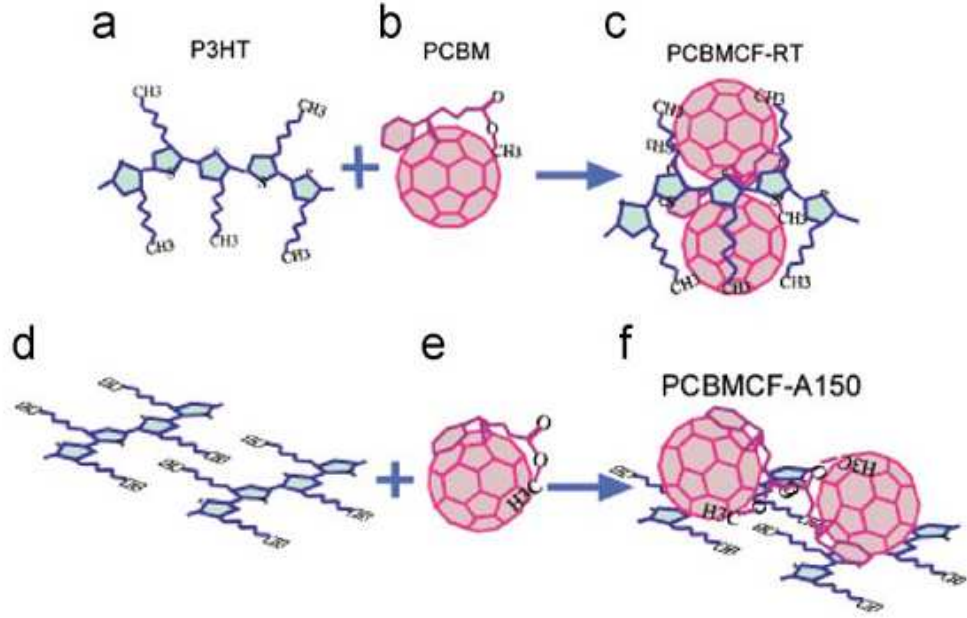


Şekil 1.11. (a) Bilayer Heterojunction (b) BHJ pil mimarisi

Tang tarafından rapor edilen ve tek katmanlı organik güneş piline ikinci bir organik katmanın eklenmesiyle oluşturulan Bilayer Heterojunction mimarisi ile verimde artış sağlanmıştır (Tang, 1986). Bilayer Heterojunction cihaz mimarisi (Şekil 1.11.) gösterilmektedir. Bu yapıda ışık, elektron verici (donor) polimer tarafından soğurulur. Soğurulma sonucu oluşan excitonlar difüzyon yolu ile donor ve elektron alıcı (acceptor) katmanların oluşturduğu jonksiyon arayüzüne ulaşır. Acceptor malzeme, jonksiyon arayüzüne ulaşan excitonların ayrışmasına neden olacak enerji seviyesini sağlar ve uyarılmış elektronlar donor malzemedan daha düşük enerji seviyesine sahip acceptor malzemeye geçiş yaparlar. Excitonların bu şekilde ayrışması sonucu boşluk yükü donor malzemeye, elektron ise acceptor malzemeye geçiş yapmış olur. Ayrışan yükler, daha sonra kontaklara ulaşarak dış devre akımına katılırlar. Bilayer heterojunction mimarisinde yeterli ışık soğurmasının gerçekleşmesi için aktif katman kalınlığının yaklaşık 100 nm olması gerekmektedir fakat bu kalınlık miktarı excitonların difüzyon mesafesi olan 10 nm'den çok daha büyüktür. Aktif katman kalınlığı 100 nm yapıldığında gelen ışığın % 100'e yakını soğurulabilir fakat soğurulan ışığın ancak % 10 kadarı donor-acceptor arayüzüne ulaşabilir ve yük taşıyıcıları oluşturabilir (Deibel ve Dyakonov, 2010).

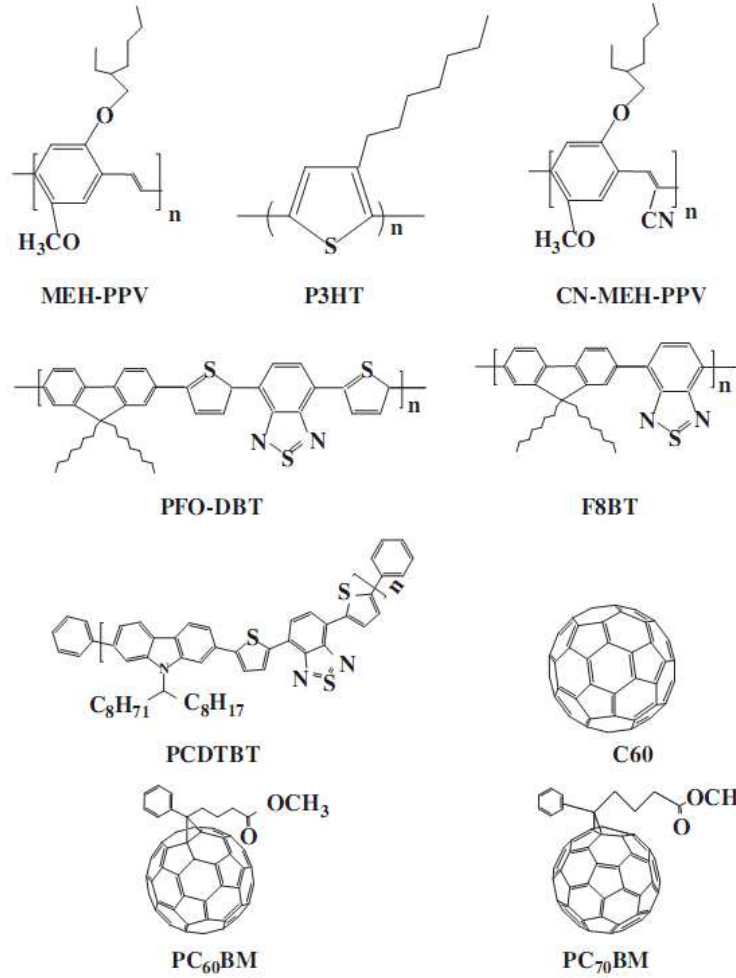
Bilayer heterojunction pil yapısındaki soğurma ve exciton difüzyon mesafesinin oluşturduğu dezavantajı ortadan kaldırmak için BHJ pil mimarisi geliştirilmiştir (Yu ve ark., 1995). Şekil 1.11.'de gösterilen bu yapı da donor ve acceptor malzemeler arasında bilayer heterojunction yapıdaki düzlemsel jonksiyon arayüzü yerine dağınık jonksiyonlar halinde arayüz oluşumu sağlanmıştır. BHJ konseptinin avantajı, dağınık donor-acceptor jonksiyonları sayesinde excitonların olduğu bölgede verimli bir

şekilde ayrışabilmeleridir. Ayrışan yük taşıyıcıları, iç içe geçmiş donör ve acceptor malzemelerin oluşturduğu ve kontaklara kadar uzanan yollar üzerinden iletilir ve dış devreye aktarılırlar (Deibel ve Dyakonov, 2010).



Şekil 1.12. Tavlamadan önceki (a-c) ve tavlamadan sonraki (d-f) moleküler jonksiyon arayüzünün şematik gösterimi (Cai ve ark., 2010)

Yüksek fotovoltajik dönüşüm verimine sahip BHJ yapıdaki organik güneş pillerinin üretimi için morfolojinin iyi kontrol edilebilmesi şarttır. Bu amaçla çözücü seçimi (Shaheen ve ark., 2001; Hoppe ve ark., 2004), tavlama işlemi (Rittberger ve ark., 2003; Chen ve ark., 2010) gibi parametreler ile excitonların verimli bir şekilde ayrışıp taşınması için morfoloji iyileştirilebilir ve pil veriminde artış sağlanabilir. Tavlama işlemi sonucu morfolojide ki değişim Şekil 1.12.'de gösterilmiştir. Yeni organik yarıiletken malzemeler ve diğer morfoloji geliştirme yöntemleri kullanılarak pil veriminde gelişmeler sağlanmaktadır (Peet ve ark.,2007).



Şekil 1.13. Organik güneş pillerinde kullanılan elektron verici ve alıcı moleküller (Cai ve ark., 2010)

Genel olarak güneş ışığını iyi soğuran, ışık etkisi ile yük taşıyıcıları oluşturan ve bu yük taşıyıcılarını iletebilen organik malzemeler polimer güneş pili yapımında kullanılabilirler. Şekil 1.13.'de yaygın olarak kullanılan yarı iletken polimerler gösterilmektedir. Dört önemli elektron verici polimer şunlardır: MEH-PPV, P3HT, PFO-DBT ve PCDTBT. Şekil 1.13.'de elektron alıcı polimer olarak CN-MEH-PPV, F8TB, bir fullerene molekülü olan C₆₀ ve C₆₀'ın çözünebilen türevleri ve PC₆₀BM ve PC₇₀BM gösterilmiştir. Fullerene'ler şimdiye kadarki en iyi elektron alıcı olarak kabul edilmektedirler. Bunun nedeni:

- (i) Işık etkisiyle çok hızlı yük transferinin elektron verici polimerler ve fullereneler arasında gerçekleştiği gözlenmiştir.

- (ii) Fullerenler yüksek elektron mobilite özelliği göstermişlerdir örnek olarak $PC_{60}BM$ 'de elektron mobilitesi $1 \frac{cm^2}{V.s}$ olarak ölçülmüştür.
- (iii) Fullereneler BHJ pillerde çok iyi bir faz ayrışması göstermiştir (Cai ve ark., 2010).



Şekil 1.14. Solarmer Enerji firmasının ürettiği organik güneş pillerinden örnekler (Solarmer Energy Inc.)

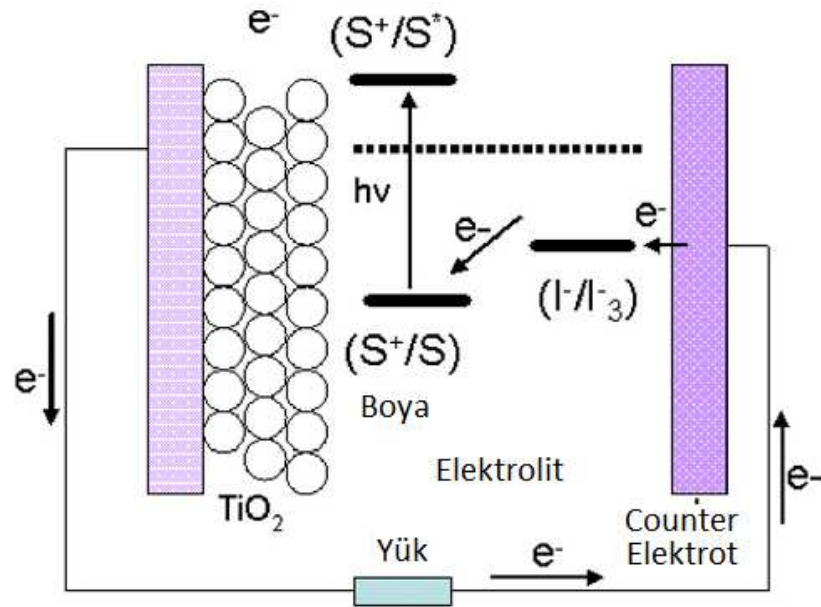
Organik güneş pilleri günümüzde piyasada bulunabilir bir teknoloji haline gelmiştir. Güç dönüşüm verimi konusunda lider konumda Solarmer Enerji (Solarmer Energy Inc.) firması bulunmaktadır. Bu firmanın ürettiği organik güneş pillerinden bazıları Şekil 1.14.'de gösterilmiştir ve genel özellikleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1.Solarmer Enerji firmasının ürettiği güneş pillerinin genel özellikleri (Solarmer Energy Inc.)

Fiyat	30-50 \$/m ²
Renk	Kırmızı, Pembe, Mavi, Koyu Yeşil
Ürettiği Güç Yoğunluğu	30 W/m ²
Pil Ömrü	1 – 3 yıl arası
Ağırlık	~ 100 g/m ²
Kalınlık	< 0.5 mm
Işık Geçirgenliği	% 45 (Maksimum)

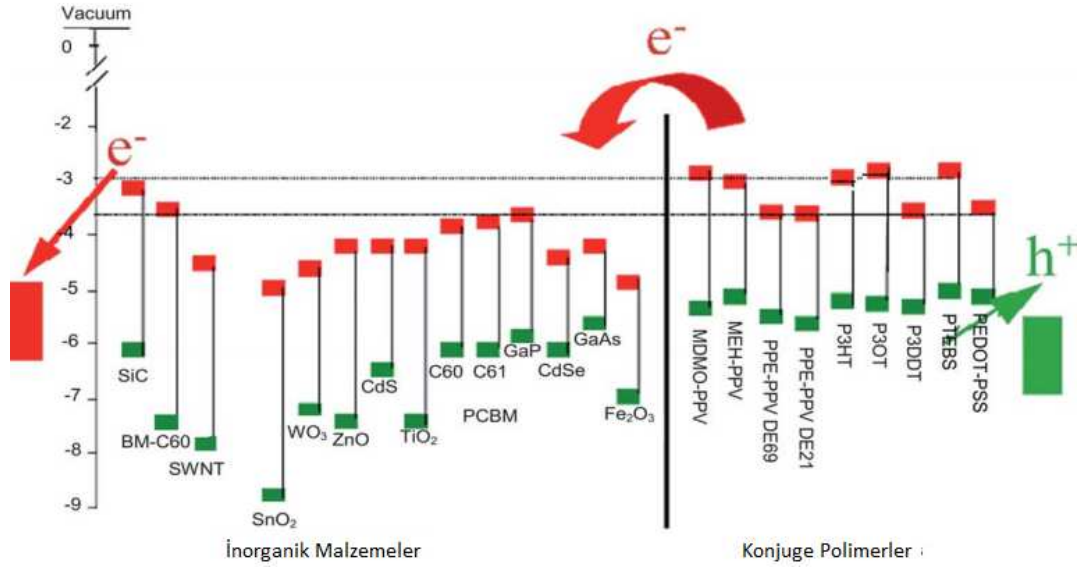
1.5.2 Hibrit Güneş Pilleri

Hibrit güneş pilleri, inorganik ve organik yarıiletkenlerin birlikte kullanıldıkları fotovoltaik cihazlardır. Organik yarıiletkenlerin kolay işlenebilme özelliği ile inorganik yarıiletkenlerin kendilerine has özelliklerini yapısında birleştiren hibrit güneş pilleri üzerindeki ilgi gittikçe artmaktadır. Hibrit güneş pilleri temel olarak iki farklı konsept kullanılarak üretilmektedir, bunlar boya ile hassaslaştırılmış güneş pilleri ve TiO_x , ZnO , CdSe , CdS , PbS , CuInS_2 gibi inorganik nanoparçacıklar kullanılan BHJ konseptine dayanan hibrit güneş pilleridir (Güneş ve Sarıçiftçi, 2008).



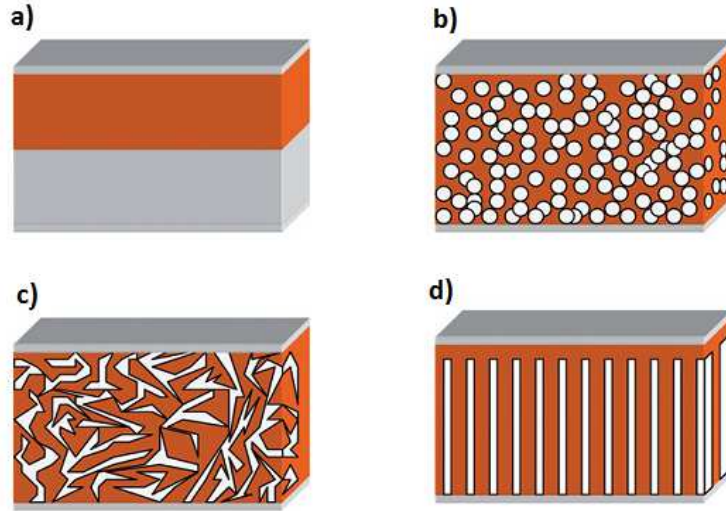
Şekil 1.15. Boya ile hassaslaştırılmış pillerin çalışma prensibi (Güneş ve Sarıçiftçi, 2008)

Boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinde (Graetzel Pilleri) nano-gözenekli TiO_2 elektrotlar, organik ve inorganik boyalar, inorganik tuzlar ve metal katalizörler gibi birçok farklı malzeme kullanılmaktadır. Şekil 1.15.'de boya ile hassaslaştırılmış güneş pillerinin çalışma prensibi gösterilmiştir. Hassaslaştırıcı molekül tarafından bir fotonun soğurulması sonucu uyarılan elektron TiO_2 elektrotun iletim bandına transfer edilir ve nano-gözenekli TiO_2 yapı boyunca kontaklara kadar ulaşır. Oksidize olmuş olan hassaslaştırıcı molekül, sıvı elektrolit redoks çiftinin sağladığı elektron ile başlangıç durumuna indirgenir (Güneş ve Sarıçiftçi, 2008).

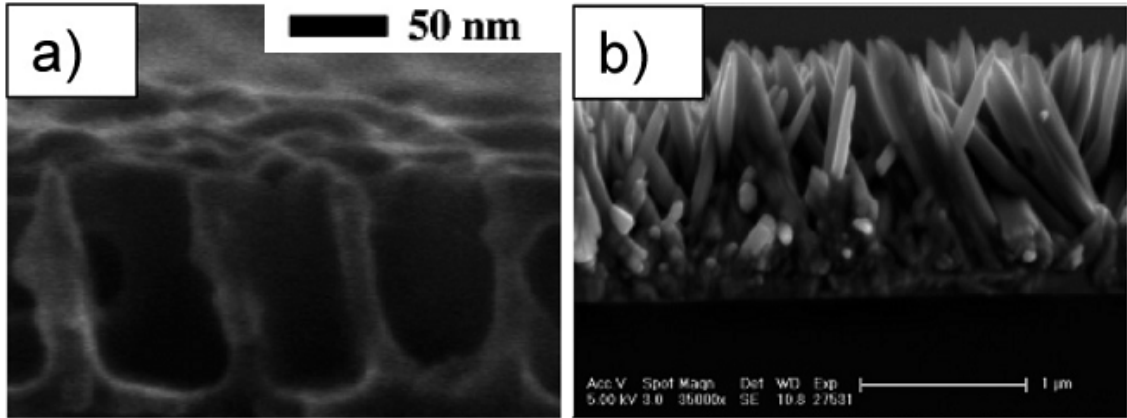


Şekil 1.16. Hibrit güneş pillerinde kullanılan polimer ve inorganik malzemelerin enerji bant seviyeleri ve aralıkları (Xu ve Qiao, 2011).

Donör olarak konjuge polimer kullanılan hibrit güneş pillerinde, soğurma sonucu oluşan excitonlar polimer-inorganik malzeme arayüzünde ayrışır. Tek jonksiyonlu hibrit güneş pillerinde donör polimerin seçiminde, band aralığının 1.5 ile 1.6 eV olması ve LUMO seviyesinin inorganik malzemenin iletim bandı seviyesinden exciton bağ enerjisi kadar yüksek olmasına genel bir tasarım kuralı olarak dikkat edilir. Şekil 1.16.'da hibrit güneş pillerinin tasarımında, polimer ve inorganik materyal seçimi için kullanılabilir enerji bant diyagramı gösterilmektedir (Xu ve Qiao, 2011).



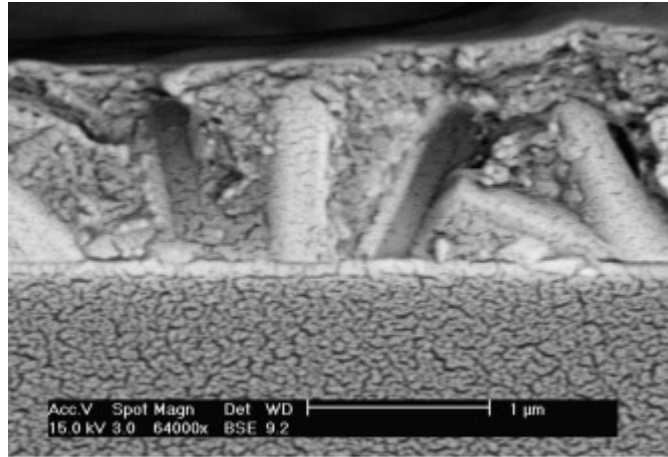
Şekil 1.17. Hibrit güneş pili geometrileri a) düzlemsel bilayer yapı b) nano-parçacık/polimer karışımı (BHJ) c) polimer ve inorganik malzemelerin iç içe üretildiği yapı d) nanorod veya nano-gözenekli yapı (Helgesen ve ark., 2010)



Şekil 1.18. Hibrit güneş pillerinde kullanılan a) nano-gözenekli b) nano-rod inorganik yapılar (Helgesen ve ark., 2010).

Hibrit güneş pilleri için farklı geometriler geliştirilmiştir (Şekil 1.17.). Düzlemsel bilayer yapı en temel hibrit güneş pili geometrisidir fakat excitonların verimli bir şekilde ayrışması için polimer katmanın çok ince olması gerektiğinden bu tasarımın yaygın şekilde uygulanmasını kısıtlamaktadır. BHJ konseptine dayanan nano-parçacık/polimer karışımından oluşan aktif katmanlı hibrit güneş pilleri spin-coating yöntemi ile tek adımda kaplanarak kolay bir şekilde üretilebilmektedir. Nanorod şeklindeki CdSe nano-parçacıkların bir konjuge polimer içinde kullanılması ile %3'e yakın verim alınan bir hibrit güneş pili bu yapıya örnek verilebilir (Sun ve ark., 2005). Nano-parçacık/polimer geometrisine alternatif olarak geliştirilen yapıda ise polimer

kaplandıktan sonra inorganik yapı polimer film içinde üretilmektedir. Hal ve ekibi MDMO-PPV polimeri içerisinde TiO_x ağları oluşturarak bu yapıya örnek verilebilecek hibrit güneş pili üretmişlerdir fakat TiO_x ağlarının polimer içine iyi bir şekilde dağılmasına rağmen inorganik yapının amorf olmasından dolayı beklenen fotovoltaik özellik gözlenememiştir (Hal ve ark., 2003). Beek ve ekibi, MDMO-PPV polimeri içerisinde inorganik malzeme olarak ZnO kullanarak aynı yapıyı oluşturmuşlardır. ZnO'nun düşük sıcaklıklarda kristal formunu alma özelliğinden faydalanarak ürettikleri güneş pilinden %1.1 verim elde etmişlerdir (Beek ve ark., 2004). Diğer bir hibrit güneş pili geometrisi ise nano-rod veya nano-gözenekli (Şekil 1.18.) bir inorganik yapının polimer ile doldurulması ile elde edilir (Helgesen ve ark., 2010). Elektrokimyasal kaplama ile üretilmiş ZnO nanorod yapının üzerine kaplanan P3HT:PCBM polimer karışımı ile elde edilen ve kesit SEM görüntüsü gösterilen hibrit güneş pilinden %2.44 verim elde edildiği rapor edilmiştir (Hameş ve ark., 2010).



Şekil 1.19. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag hibrit güneş pilinin kesit SEM görüntüsü (Hameş ve ark., 2010).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Screen printing yöntemi kullanılarak güneş pili üretimi yapılmış ilk çalışmada yapı olarak organik yarıiletken tabanlı BHJ konsepti ve aktif katman polimeri olarak da MDMO-PPV:PC₆₁BM karışımı kullanılmıştır (Shaheen ve ark., 2001). Üretilen güneş pilinden monokromatik ışık altında (488 nm) %4.3 verim elde edilmiştir.

Aernouts ve ark. (2004) screen printing yöntemini kullanarak organik led (OLED) ve organik güneş pili uygulaması yapmışlardır. Bu çalışmada aktif katman materyali olarak MEH-PPV:PC₆₀BM kullanılmıştır. Farklı moleküler ağırlıkta polimerler kullanılarak farklı viskozitede çözeltiler elde edilmiş böylece viskozitenin film kalınlığı üzerine etkisi incelenmiş ve moleküler ağırlığı fazla olan polimer ile hazırlanan çözeltiden üretilen filmlerin daha kalın olduğu rapor edilmiştir. Ragle basıncının ve ekran mesafesinin film kalınlığı üzerine etkisi araştırılmış, her iki parametrenin artmasıyla film kalınlığının arttığı bildirilmiştir. Film kalınlığına etki eden diğer bir parametrenin kullanılan ekranın teorik boya bırakma miktarıdır. Bu değerlerin birim uzunluktaki ip sayısına ve ip çapına bağlı olduğu ayrıca teorik boya miktarındaki artışın film kalınlığını arttırdığını bildirmişlerdir. Sonuç olarak elde edilen organik güneş pilinden AM1.5 spektrumu altında %0.65 verim elde edilmiştir.

Krebs ve ark. (2004) polimer olarak MEH-PPV kullanarak geniş yüzey alanlı (100cm²) organik güneş pilleri üretmişlerdir. Bunun için ITO kaplı PET üzerinde elektrot deseni oluşturulmuş daha sonra bu desen üzerine Screen-Printing yöntemi ile birbirine seri olarak bağlanacak şekilde MEH-PPV katmanı kaplanmıştır. Organik aktif katman çözelti viskozitesi 70 mPa.s değerinde hazırlanmıştır ve 140-220 cm⁻¹ aralığında değişen çeşitli meş sayılarına sahip ekranlar kullanılmıştır. Üretilen güneş pillerinden AM 1.5 spektrumu altında %0.0046 verim elde edilmiştir ve daha sonra atmosferik şartlardan etkilenmemesi için PET ile kaplanarak atmosferden izole edilmiştir. İzolasyonun pil verimini hızlı bir şekilde düşürdüğü tespit edilmiştir ve bu duruma laminasyon sırasında cihazın maruz kaldığı mekanik stresin neden olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.1. 0.1 m² yüzey alanına sahip organik güneş pilinin dış ortam şartlarında test edilmesi (Krebs ve ark., 2007).

Krebs ve ark. (2007), yüzey alanı 0.1 m² olan bir organik güneş pilini Screen-Printing yöntemini kullanarak üretmişlerdir ve dış ortam şartlarında verimin yarılanma süresi ölçülmüştür. Pil üretiminde organik yarıiletken olarak MEH-PPV kullanılmış ve klorobenzen içerisinde çözünerek kaplanmıştır. Geniş yüzey alanlı modül, herbirinin aktif yüzey alanı 7.2 cm² olan hücrelerden 13 adetinin seri bağlı olarak tek bir adımda Screen-Printing yöntemi ile önceden PET üzerinde hazırlanmış ITO elektrot deseni üzerine basılması ile elde edilen sütunlarda 7 tanesinin paralel bağlanması ile elde edilmiştir (Şekil 2.1.). PC₆₀BM kullanılmadan üretilen modüllerden AM1.5 spektrumu altında %0.00001 verim elde edilmiştir. PC₆₀BM kullanıldığında ise verim %0.0002 olarak ölçülmüştür. Düşük verimin sebebi olarak şeffaf elektrottaki direncin büyük yüzey alanlı modüllerde gerilim düşümü yaratması ve akımı sınırlandırması olarak düşünülmektedir. Bu soruna çözüm olarak modüllerin 1 cm² alanlı küçük hücrelerin seri ve paralel bağlanması olarak düşünüldüğünü fakat bu durumda çok sayıda küçük yüzey alanlı hücrenin birbiriyle olan ara bağlantılarının aktif yüzey alanı kaybına yol açacağı belirtilmiştir. Son olarak PET ile laminasyon edilmiş modüllerin dış ortam testinin (-15°C ile 5°C arasında) 12. gününde modülün çalışmaz hale geldiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.2. Screen printing yöntemi ile seri bir şekilde üretilmiş güneş pili modülleri (Krebs ve ark., 2009)

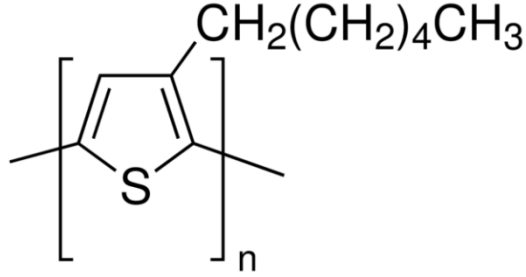
Krebs ve ark. (2009) 2124 adet polimer güneş pili modülünü screen printing yöntemini kullanarak ardışık olarak üretmişlerdir ve üretim sonunda maliyet hesaplarının yapılması amaçlanmıştır. Ayrıca üretilen polimer güneş pilleri radyo alıcıları ve diğer küçük elektronik aletleri çalıştırmak için kullanılmıştır (Şekil 2.2.). Bu sayede polimer güneş pillerinin esnek kullanımı tanıtılmış ve gerçek koşullarda dayanım testi yapılmıştır. Güneş pili modüllerinde aktif katman olarak P3CT:PCBM:ZnO karışımı veya P3CT/ZnO karışımı kullanılmıştır. Son olarak elektriksel kontaklar Ag pasta ile oluşturulmuş ve PET ile laminasyonu yapılmıştır. Sonuç olarak üretim süreci maliyetide dahil olmak üzere bir modül başına maliyet 4.538 € olarak hesaplanmıştır. Herbir modül ise AM1.5 spektrumu altında karakterize edildiğinde maksimum güç noktasında 1.01mW güç üretmişlerdir.

Zhang ve ark. (2009) polimer:fullerene karışımından oluşan BHJ yapılı organik güneş pilini Screen-printing yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Çalışmalarında çeşitli organik çözücüler kullanarak bunların pil verimine etkisini incelemişlerdir. Ayrıca spin-coating yöntemi ile pil üreterek cihaz verimlerini Screen-Printing yöntemi ile üretilen pillerle karşılaştırmışlardır. Çalışmada sabit ragle açısı (63°) ve baskı hızı (16,8 m/dak) kullanılmıştır. Kullanılan ekran paslanmaz çelik iplerden örülmüş ve 160 ip/cm meş yoğunluğuna sahiptir. Sonuç olarak düşük buhar basınçlı çözücüler kullanıldığında kaplamadan sonra çözücünün kurutulması işleminin uzun zaman aldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle BHJ yapı içerisinde oluşmuş olan donör-acceptor arayüzleri bu sürede bozulduğu, bu durumun verimin düşmesine sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Screen-printing ile üretilen pillerde en yüksek verim kloroform ile üretilmiş olan cihazdır ve %4.23 verim elde edilmiştir.

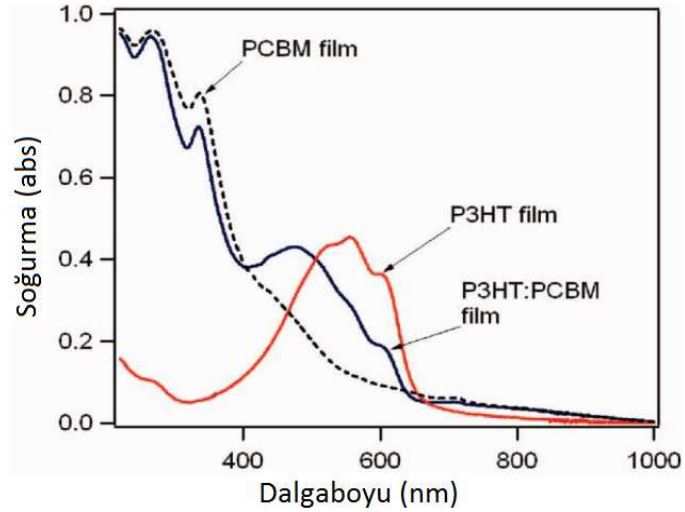
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 P3HT



Şekil 3.1. P3HT molekülünün kimyasal yapısı (Sigma Aldrich).

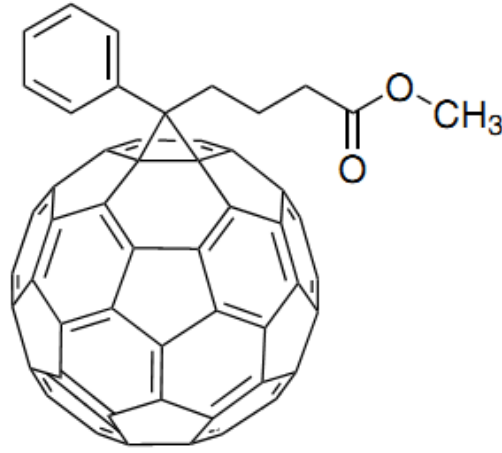


Şekil 3.2. P3HT, PC₆₁BM ve P3HT:PC₆₁BM karışımının soğurma spektrumu (Cook ve ark., 2009).

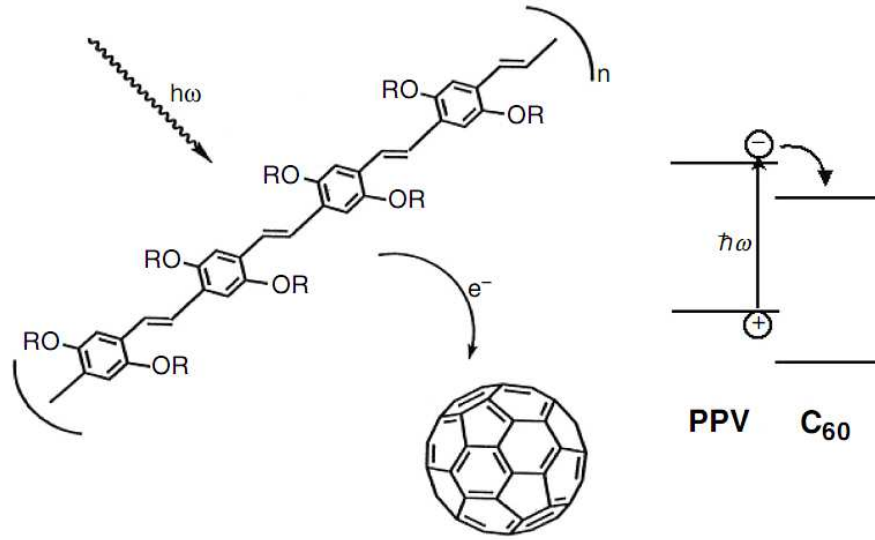
Günümüze kadar çalışılan ve organik güneş pilleri konusunda en umut verici olan polimer kombinasyonu donör olarak P3HT, acceptor olarak PC₆₁BM içeren BHJ yapıları fotovoltaiik cihazlardır (Yang ve ark.,2005). Bir yarıiletken polimer olan P3HT molekülü (Şekil 3.1), p-tipi özelliğe sahiptir ve organik güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalarda aktif katman içerisinde donör materyal olarak kullanılmaktadır. Tavlama sıcaklığı ve süresi, film oluşturma yöntemi, çözücü seçimi, katkılama, pil mimarisi gibi parametreler üzerine çalışılarak pil verimi arttırılabilir. P3HT kullanılarak üretilmiş

organik güneş pillerinde şimdiye kadar rapor edilmiş en yüksek verim %6.69'dur (Sun ve ark.,2011). P3HT'nin soğurma spektrumu 650 nm'ye kadar uzanmaktadır ve Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Güneş spektrumunun (Şekil 1.4.) yüksek enerjili foton içeren kısmı ve maksimum foton akısına sahip bölgesi P3HT'nin soğurma spektrumunun içinde kalmaktadır. Bu sebeple deneylerde elektron verici yarıiletken polimer olarak P3HT tercih edilmiştir ve Sigma-Aldrich firmasından 698997 ürün numarası ile satın alınmıştır.

3.1.2 PC₆₁BM



Şekil 3.3. PC₆₁BM molekülünün kimyasal yapısı (Sigma Aldrich).



Şekil 3.4. Gelen fotonla uyarılmış konjuge polimerden C_{60} molekülüne elektron transferinin şematik gösterimi (Sarıçiftci ve Hoppe, 2004).

$PC_{61}BM$ molekülü, çözünebilir fullerene türevidir ve organik güneş pillerinde kullanılan en yaygın n-tipi yarıiletken polimerdir (Şekil 3.3.). Fullerene'ler şimdiye kadarki en iyi elektron alıcı olarak kabul edilmektedirler. Bunun nedeni:

- (i) Işık etkisiyle çok hızlı yük transferinin elektron verici polimerler ve fullereneler arasında gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 3.4.).
- (ii) Fullereneler yüksek elektron mobilite özelliği göstermişlerdir örnek olarak $PC_{60}BM$ 'de elektron mobilitesi $1 \frac{cm^2}{V.s}$ olarak ölçülmüştür.
- (iii) Fullereneler BHJ pillerde çok iyi bir faz ayrışması göstermiştir (Cai ve ark., 2010).

$PC_{61}BM$ molekülünün, elektron ilgisinin yüksek olmasının yanında görünür spektrumdaki optik soğurganlığının yüksek olması güneş pillerinin veriminde artış sağlamaktadır (Sigma Aldrich). P3HT ile birlikte $PC_{61}BM$ kullanılması durumunda soğurmadaki artış Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Bu sebeple de deneylerde aktif katman içerisinde elektron alıcı materyal olarak Sigma-Aldrich firmasından 684449 ürün numarası ile satın alınan $PC_{61}BM$ kullanılmıştır.

3.1.3 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS iyi bir boşluk yükü iletkeni olduğundan, OLED'lerde (Elschner ve ark., 2000; Greczynski ve ark., 2001) ve organik güneş pillerinde (Arias ve ark., 1999a; 1999b; Hummelen ve ark., 2001; Aernouts ve ark., 2002; Peumans ve ark., 2003;; Fostiropoulos ve ark., 2003) anot elektrot ile aktif katman arasında kullanılmaktadır. İletken boya tabanlı olup sulu polimer çözeltisi halinde ticari olarak temin edilebilmektedir. 400-800 nm arasında soğurması çok düşük olduğundan yüksek iletkenlikli PEDOT:PSS çözeltisi şeffaf anot elektrot olarak kullanılmaktadır. Sigma-Aldrich firmasından 739316-25G ürün numarası ile satın alınmıştır.

3.1.4 Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit, 3.4 eV'luk bant-aralığına sahiptir bir n-tipi yarıiletken malzemedir. İnorganik ve hibrit güneş pillerinde ışık geçiren pencere materyal olarak kullanılmaktadır. Bu sayede ışık ZnO katmanı geçip aktif katmana ulaşabilmekte ve oluşan uyarılmış elektronlar ZnO katman üzerinden katot elektrota iletilebilmektedir.

3.1.5 Gümüş Pasta (Toyo UV)

Toyo Boya firmasının ürünü olan ve UV ışık altında kurutulan gümüş pasta, REXALPHA ürün ailesi adı altında RA-FS-FD-018 ürün kodu ile satılmaktadır. Tüm prosesin baskı teknolojileri ile gerçekleştirildiği güneş pili üretim süreçlerinde elektrotların oluşturulması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Si güneş pillerinde ızgara şeklinde basılarak ön kontak olarak kullanılmaktadırlar.

3.2 Yöntem

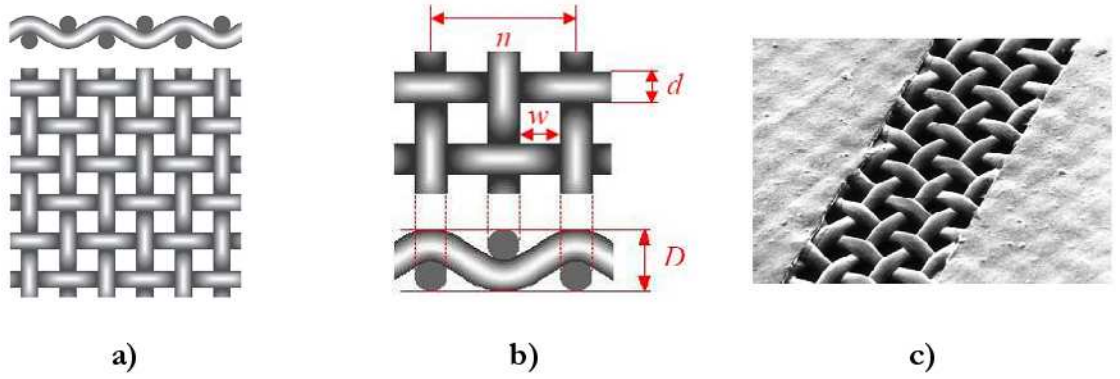
3.2.1 Screen Printing Yöntemi

Düşük maliyetli bir üretim tekniği olan screen printing (Shaheen ve ark., 2001; Krebs ve ark., 2004) birçok sebepten dolayı diğer baskı yöntemlerinin yerine tercih edilebilir. Diğer baskı yöntemleri ile karşılaştırıldığında bu yöntem daha az ekipman gerektirir böylece araştırma amaçlı üretim için oldukça uygundur. Üstelik bu üretim tekniğinin endüstriyel tipi olan rotary screen printing yöntemi ile üretimin hacminin artırılması kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

Screen printing yönteminde ihtiyaç duyulan iki ana ekipman ekran ve ragle lastiğidir (Cheek, 1983). Baskı ekranı (Franconville ve ark., 1974) gözenekli yapıdaki ince dokunmuş kumaştan imal edilir. Bu kumaş genellikle ipekten yapılmıştır bundan dolayı bu yöntemin adı çoğu zaman ipek baskı şeklinde anılır. 1940'lı yıllardan bu yana tipik olarak kullanılan kumaşlar polyester veya naylondan imal edilmekteydi fakat günümüzde artık paslanmaz çelikten imal edilmiş olanları da kullanılmaktadır. Bu malzemelerin dokunması sırasında Şekil 3.5.(a)'da gösterildiği gibi her bir tel veya fiber arasında açık alanlar bırakılır. Bu açık alanlar, baskı yapılacak olan boyanın screen printing işlemi sırasında geçtiği deliklerdir. Ekranlar, yapıldıkları malzemenin cinsi, iplik çapı, açık alan oranı gibi birçok parametre ile karakterize edilirler.

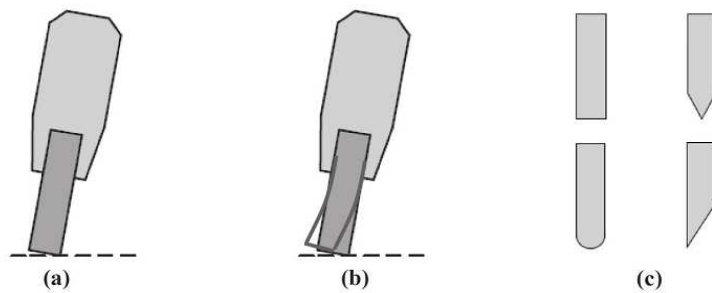
Ekran kumaşının iki önemli parametresi meş açıklığı “**w**” ve tel çapıdır “**d**”. Bu parametreler Şekil 3.5.(b)'de gösterilmektedir. Birim uzunluk başına “**n**” ip sayısı **meş sayısı** olarak adlandırılır ve ekranın inceliğini belirtir. Tel çapı ve meş açıklığı ekranın açık alan oranını belirler Açık alan oranının fazla olması çözelti veya boyanın daha fazla oranda ekrandan geçip baskı yüzeyine ulaşması demektir. Baskı sırasında ekrandan geçebilecek maksimum boya miktarına teorik yapıştırma miktarı “ V_{th} ” denir. V_{th} , baskı boyasının veya çözeltisinin, ekran kumaşının belli bir alanında mevcut olabilecek miktarını belirtir ve bu nedenle ekran kumaşının açık alan oranı ve ayrıca tel çapı ve dokuma tekniğinin sonucu olarak ortaya çıkan ekran kalınlığı “**D**” ile açıkça doğrudan ilgilidir. V_{th} 'in birimi tipik olarak cm^3/m^2 'dir ve seçilen bir kumaş tipine göre baskı sonucu oluşacak ıslak film kalınlığını bu sayede belirlenebilir.

Ekran kumaşı üzerindeki baskı bölgesi ışığa duyarlı bir emülsiyon katmanı ile tanımlanır. Emülsiyon ekran kumaşına kaplandıktan sonra bir maske ile sadece kaplama yapılacak bölge açıkta bırakılarak UV ışığa maruz bırakılır. Bu bölge daha sonra sertleşerek dökülür ve boyanın geçeceği delikler açılmış olur. Şekil 3.5(c)'de emülsiyon ile kaplanmış ekran kumaşı gösterilmektedir. Emülsiyon katmanı kumaş kalınlığını arttırıyorsa bu durum basılan film kalınlığını da etkileyecektir. Bu yüzden açık bölgedeki ipler üzerinde emülsiyon katmanı ile ilgili herhangi bir kalıntı kalmamalıdır.



Şekil 3.5.a) Bir ekran kumaşının şematik gösterimi; b)ekran kumaşının boyutları c)emülsiyon ile kısmen kaplanmış ekranın görüntüsü (Krebs ve ark., 2008)

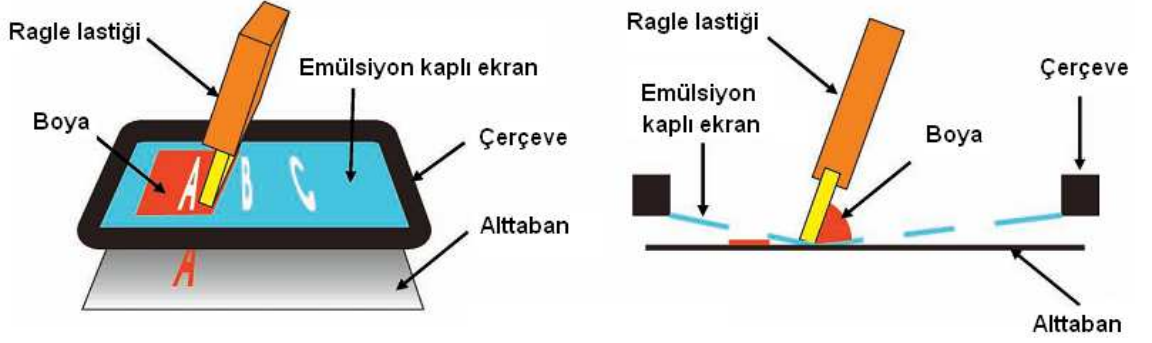
Screen printing için gereken ikinci ekipman ise ragle lastiğidir. Ragle lastiği şematik olarak Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Kaplama prosesindeki şartlara göre farklı kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip malzemeden yapılmış ragle lastikleri kullanılır. Yaygın olarak kullanılanlar kauçuk ve poliüretandır. Ragle lastiğinin sertliği, ekran ile yaptığı açığı belirleyen önemli parametrelerden biridir. Ragle lastiğine bükecek kadar fazla bir basınç Şekil 3.6 (b)'de gösterildiği gibi raglenin alt tarafındaki açığı değiştirecektir. Bu etki ragle kesitinin seçimini de etkilemektedir. Şekil 3.6 (c)'de farklı ragle kesitleri gösterilmektedir. Ayrıca ragle lastiğinin yıpranma durumunda baskı kalitesi üzerine etkilidir. Eski ragle lastikleri ile yapılan baskılarda homojen film elde etmek zordur.



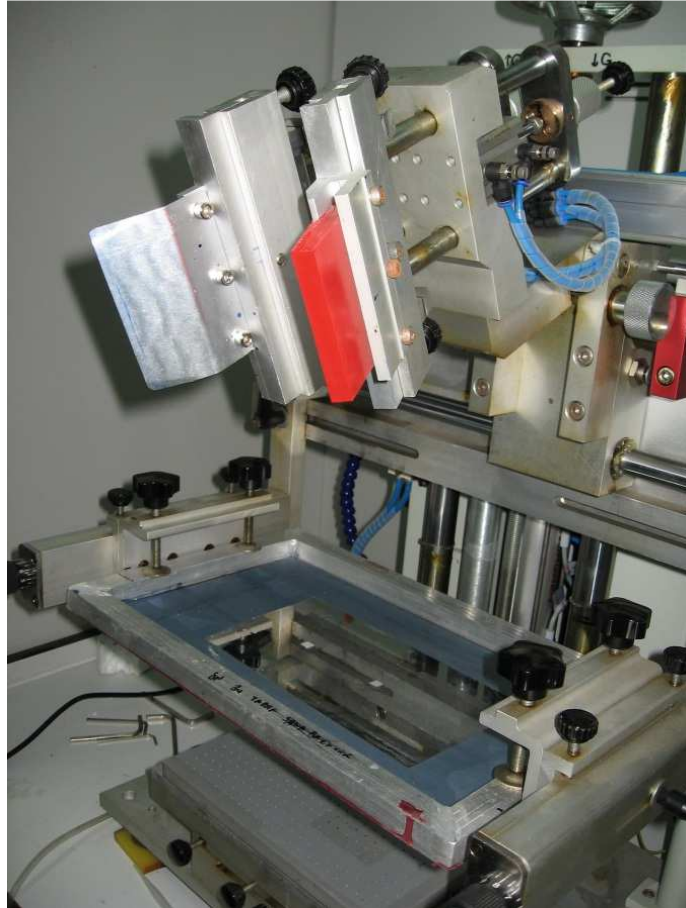
Şekil 3.6. a)Tipik ragle lastiğinin yandan görünüşü b)aşırı ragle baskısının ragle lastiğinin açısına etkisi c)çeşitli ragle lastiği kesit örnekleri (Krebs ve ark., 2008)

Şekil 3.7'de temel screen printing işlemi gösterilmektedir. Ekranı taşıyan çerçeve kaplanacak yüzeyin üzerinde belirli bir mesafeye sabitlenir. Ragle lastiğine göre süpürme yönüne denk gelecek şekilde kaplanacak boya ekran üzerine dökülür. Daha sonra ragle lastiğine dikey yönde bir basınç uygulanıp ekranın kaplanacak yüzeye

teması sağlanır ve boya ragle lastiğinin süpürme hareketi sonucu ekrandaki açık deliklerden itilir. Ragle lastiği ekran üzerindeki belli bir noktadan geçtiğinde ekran gergisi boyayı yüzey üzerinde bırakarak ekranı geri çeker (Krebs ve ark., 2008).



Şekil 3.7. Screen printing işleminin şematik gösterimi (Krebs ve ark., 2008)



Şekil 3.8. Çalışmalarımızda kullanılan Screen-Printing makinesi

Çalışmalarımızda Ever Bright firmasının ürünü olan S-200HF model screen printing makinesi (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Ragle lastikleri olarak APOLAN International firmasının ürünü olan 3 farklı sertlikte (Çizelge 3.1) 38MR50 model ürünler kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan ragle lastiklerinin özellikleri

Ragle Sertliği	Ragle Rengi
70-75 ShA	Mavi
75-80 ShA	Beyaz
80-85 ShA	Kırmızı

3.2.2 Screen Printing Ekranlarının Hazırlanması



Şekil 3.9. Emülsiyon kaplanmamış ekran

Ekranlarda, SEFAR firmasının ürünü olan PET-1500 model screen printing kumaşı kullanılmış ve Ulano (Ulano) firmasının ürünü olan CDF/QSR2026300 model, ışık duyarlı emülsiyon ile karanlık odada kaplanarak istenilen pil deseni UV ışık yayan kaynak altında pozlama işlemi ile oluşturulmuştur. Ekran yapımının ilk aşaması olan kumaşın çerçeveye uygun gerginlikte gerilme işlemi Eral Teknik Serigrafi (Eral Teknik) firması tarafından yapılmıştır ve bu şekilde satın alınmıştır (Şekil 3.9). Ekran üzerinde

istenilen baskı deseninin oluşturulması için yapılan işlemler aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



Şekil 3.10. Ulano firmasının ürünü olan Magic Mesh Prep temizleyici sıvısının ekran üzerinde uygulanması

Işık duyarlı emülsiyon katmanının iyi tutunması amacıyla ekran kumaşı temizlenmelidir. Bu işlem amacıyla Ulano firmasının ürünü olan ve Eral Teknik Serigrafi firmasından temin edilen Magic Mesh Prep temizleyici sıvısı kullanılmıştır. Bu işlem için ekran kumaşı kuru olmalıdır ve temizleme işlemi yumuşak bir fırça kullanılarak temizleyici sıvının ekranın her iki tarafına 5 dakika boyunca uygulanması ile gerçekleştirildi (Şekil 3.10). Daha sonra 2 dakika boyunca ekran üzerindeki istenilmeyen yabancı maddelerin çözünmesi için bekletildi ve şebeke suyu ile üzerinde hiç köpük kalmayacak şekilde durulandı.



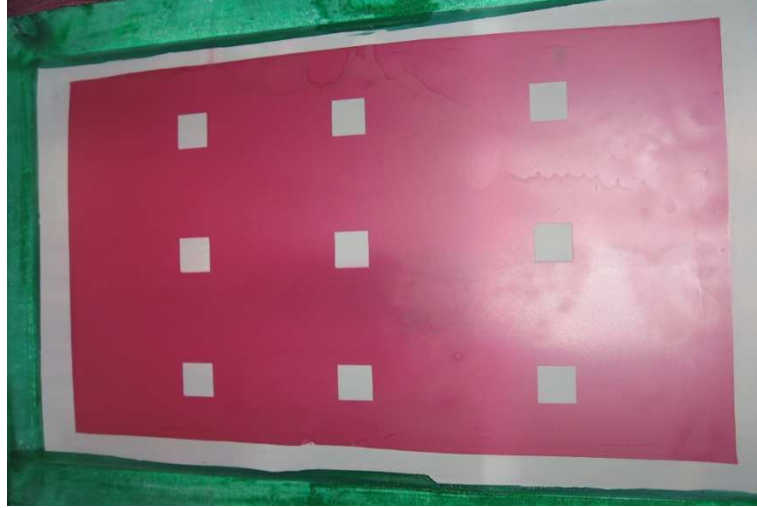
Şekil 3.11. Ulano CDF ışık duyarlı emülsiyonun ekrana uygulanması (Ulano)

UV ışık yaymayan bir kaynak ile aydınlatılan odada, uygun büyüklükte kesilen emülsiyon, ekrandan daha yüksekte durması amacıyla 5 mm kalınlıkta cam üzerine konularak Şekil 3.11’de gösterildiği şekilde ıslak ekrana alt tarafından uygulandı. Bu işlem sırasında ekranın mutlaka ıslak olması gerekmektedir aksi halde emülsiyon ekrana tutunmayacaktır. Bu aşamadan sonraki tüm işlemlerde ekranın UV ışığa maruz kalmaması gerekmektedir. Emülsiyon ile kaplanmış ekranlar vantilatör yardımı ile 20 dakika boyunca kurutuldu.



Şekil 3.12. UV ışık yayan bir kaynak altında emülsiyonun pozlanması

Kurutulan emülsiyon kaplı ekran üzerinde istenilen baskı deseninin oluşturulması amacıyla istenilen bölgeler maskelenerek 4 adet 14 W gücünde ve 6500 K renk sıcaklığına sahip OSRAM marka floresan lamba altında 5 dakika boyunca pozlandı (Şekil 3.12). Daha sonra yüksek basınçlı su ile yıkanarak ışık görmeyen bölgedeki emülsiyonun dökülmesi sağlandı.

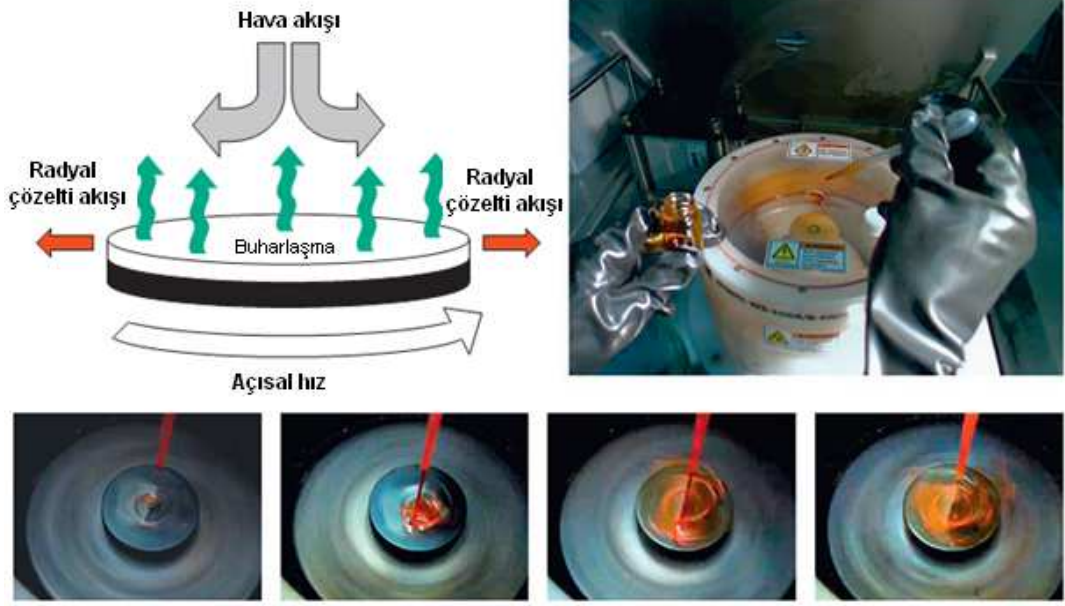


Şekil 3.13. Üzerinde istenilen baskı deseni oluşturulmuş kullanıma hazır ekran

İstenilen baskı deseni elde edildikten sonra ekranlar vantilatör yardımı ile kurutuldu ve kullanıma hazır hale getirildi (Şekil 3.13).

3.2.3 Spin-Coating Yöntemi

Organik güneş pillerinin geliştirilmesinde kullanılan tartışmasız en önemli film oluşturma tekniği Spin-Coating'dir. Bu yöntem ile geniş yüzeyler üzerine (30 cm^2) homojen filmler oluşturulabilir. Genel olarak Spin Coating yöntemi ile kaplama yapılırken bir alttaban üzerine kaplanacak sıvı dökülür ve alttaban belirli bir hıza kadar ivmelendirilerek döndürülür. Kaplanacak sıvının dökülmesi alttabanın döndürülmeye başlanılmasından sonrada yapılabilir (Şekil 3.14). Alttabanın dönme hareketi, üstünde bulunan sıvının çoğunun kenarlara fırlatılmasına neden olur böylece alttaban üzerinde çok ince bir film tabakası kalır. Üretilen filmlerin kalınlığı, morfolojisi ve yüzey özellikleri, belirli oranlarda ki çözücü ve çözünen malzemeler için yeniden üretilebilir. Kalınlık, morfoloji ve yüzey özellikleri, bu yöntemdeki döndürme hızı, viskozite, moleküler ağırlık ve çözünen malzemenin oranı gibi parametrelere büyük ölçüde bağlıdır. Kaplanan çözelti oranı, kaplama oranı ve döndürme süresi gibi parametrelere ise göreceli olarak daha az bağımlıdır.



Şekil 3.14. Spin coating sırasında çözeltinin damlatılması ve film oluşumu (Krebs, 2009)

Spin Coating sırasında çözeltinin büyük bir kısmı kenara atılır ve çok az bir miktarı kaplanır. Dönme hareketi devam ettiği sırada henüz daha kurumamış olan film bir çok değişime maruz kalır, bunlar: çözücünün buharlaşması, viskozite değişimi, çözeltinin radyal olarak akışı, moleküler organizasyon, kümelenmelerin oluşması, karışımda faz ayrışması, film içinde moleküllerin difüzyonu gibi. Tüm bu etkenler polimer güneş pillerinin çalışmasında önemli birer parametre haline gelmektedir (Krebs, 2009).

3.2.4 Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

Çalışmalarda hibrit güneş pillerinin inorganik katmanlarının üretiminde elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 3 elektrotlu Gamry Instruments marka Reference 600 model elektrokimyasal kaplama cihazı kullanılmıştır. Kaplama yapılacak ITO kaplı cam katot elektrota bağlanmış ve Ag/AgCl referans elektrot olarak, Pt counter elektrot kullanılarak inorganik katmanların kaplanması gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Termal Buharlaştırma ile Kaplama Yöntemi

Çalışmalarda üretilen güneş pillerinin bir kısmında Al elektrot kullanılmıştır. Al katmanının kaplanması amacıyla termal buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu

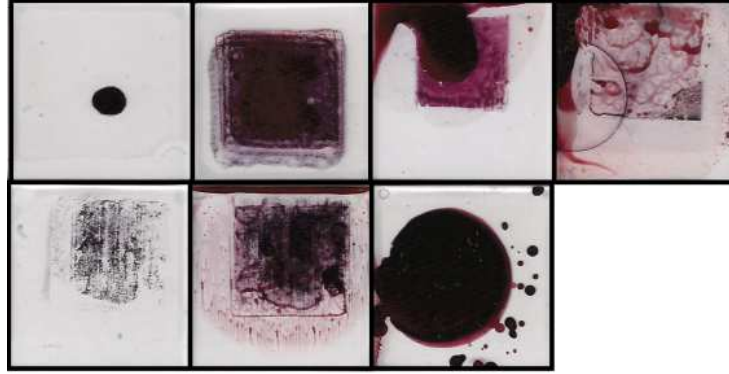
yöntemde buharlaştırılarak kaplanacak malzeme bir metal filaman içine yerleştirilmektedir. Filaman üzerinden yüksek elektrik akımı geçirilerek vakum ortamında istenilen yüzey üzerinde ince filmler elde etmek mümkündür. Bu amaçla kullandığımız termal buharlaştırma cihazı Şekil 3.15.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Termal buharlaştırma ile kaplama cihazı

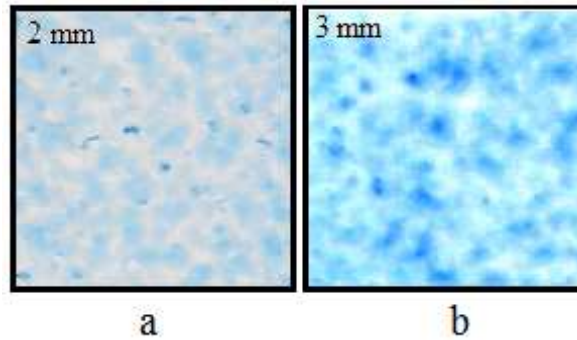
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmalarda screen printing yönteminin kullanım esnekliğini ve uygunluğunu göstermek amacıyla farklı pil mimarileri üzerine çalışılmıştır. İlk olarak çalışılan mimari CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag yapıdadır. Bu mimaride ilk olarak üretilen numunelerin aktif katmanları, screen printing yöntem parametrelerinin uygun değerleri henüz elde edilmediğinden, gereken homojenlikte ve kalitede üretilenmemiştir (Şekil 4.1.).

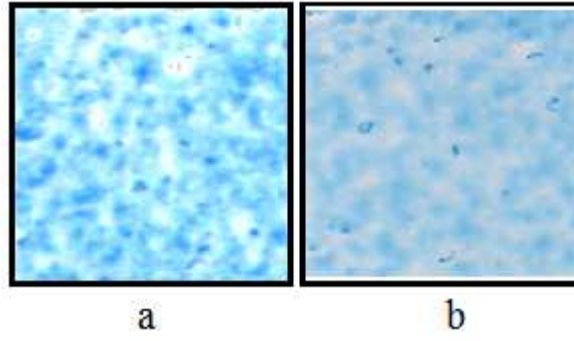


Şekil 4.1. Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag yapıda üretilmesi amaçlanan ilk numuneler.

Aktif katman üretiminde kullanılan P3HT ve PCBM polimerlerinin maliyeti yüksek olduğundan dolayı ince film üretebilmek amacıyla screen printing yöntem parametrelerinin uygun değerlerinin elde edilmesi sürecinde yapılacak denemelerde ucuz ve kolay temin edilebilecek bir boya çeşidi kullanılmıştır. Şekil 4.2’de ekran mesafesinin baskı kalitesi üzerine etkisi görülmektedir. Düşük ekran mesafesinde ince ve homojen bir film elde edilmiştir, yüksek ekran mesafesinde ise elde edilen film kalın ve homojen değildir.

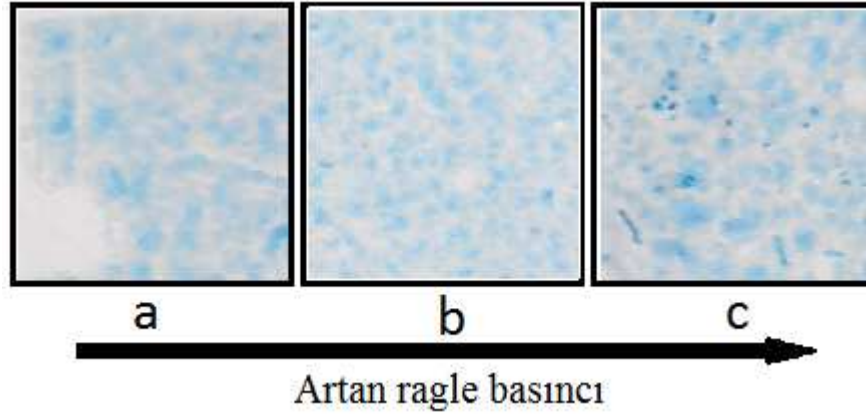


Şekil 4.2. (a) 2 mm (b) 3 mm ekran mesafesinde elde edilen boya filmleri.



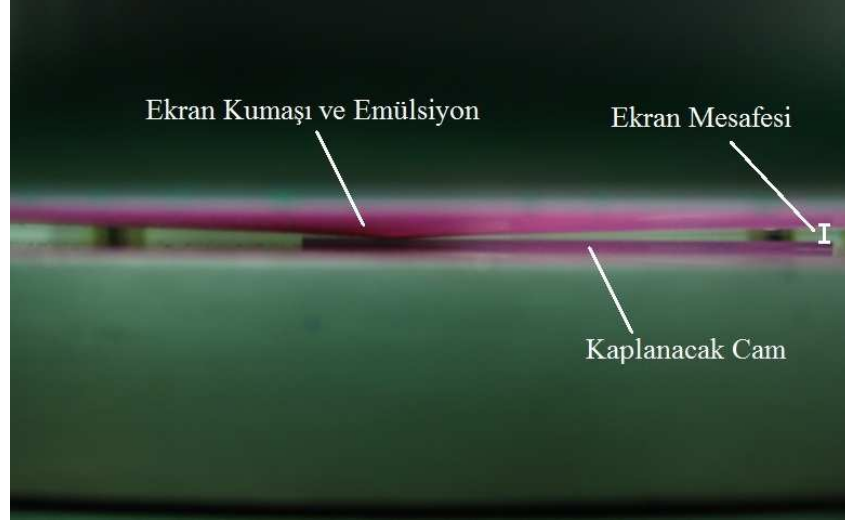
Şekil 4.3. (a) Düşük ragle hızı (b) yüksek ragle hızı ile elde edilen boya filmleri.

Şekil 4.3.'de ragle hızının baskı sonucu elde edilen film kalitesi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Düşük ragle hızında kalın ve homojen olmayan film elde edilirken, yüksek hızda elde edilen film homojen ve incedir.



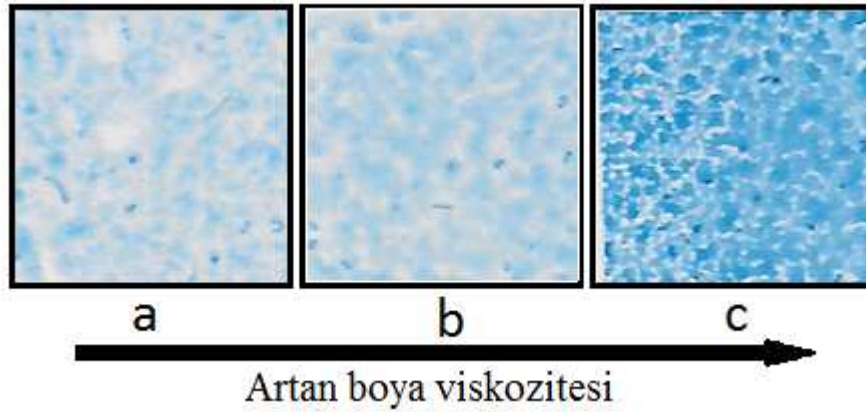
Şekil 4.4. Artan ragle basıncının film kalitesi üzerindeki etkisi.

Şekil 4.4.'de artan ragle basıncının film kalitesi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Düşük ragle basıncında boya kaplanmamış bölgeler oluşabilmektedir. Yüksek ragle basıncında ise kalınlığı değişken ve heterojen bir film yapısı elde edilmektedir. Yapılan denemeler sonucu ragle basıncının ekran mesafesi ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Ragle basıncı, ekran kumaşını, ekran mesafesi kadar esnetecek büyüklükte olacaktır (Şekil 4.5.). Böylece baskı sırasında ekran kumaşı, kaplanacak yüzeye çok düşük baskı ile temas edecek ve film yapısını bozmayacaktır.



Şekil 4.5. Ragle baskısının, ekran kumaşını, ekran mesafesi kadar esnetmesi.

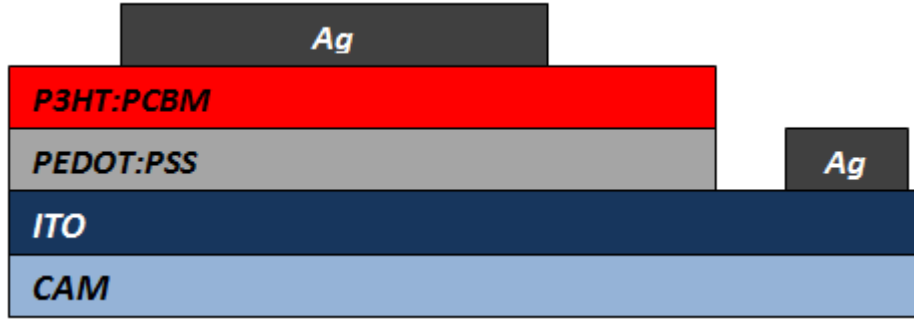
Şekil 4.6.'da değişen boya viskozitesinin film kalitesi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Boya viskozitesi, boya içine eklenen inceltici sıvı miktarı ile değiştirilmiştir. Düşük viskozitede (Şekil 4.6.a.) oluşan film ince ve homojen olmayan bir yapıdadır. Yüksek viskozitede (Şekil 4.6.c.) oluşan film ise kalın ve yine homojen olmayan yapıdadır. Uygun viskozite değerinde ise (Şekil 4.6.b.) elde edilen film, ince ve homojen yapıdadır.



Şekil 4.6. Artan boya viskozitesinin film kalitesi üzerindeki etkisi.

Düşük maliyetli boya ile yapılan çalışmalarda screen printing parametrelerinin üretilen filmler üzerindeki etkisinin incelenmesinin ve yöntem üzerinde tecrübe kazanılmasının ardından çeşitli mimarilerdeki organik ve hibrit güneş pili üretim çalışmalarına devam edilmiştir.

4.1 Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag Yapıda Üretilen Güneş Pilleri



Şekil 4.7. Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag güneş pili yapısı

Bu deneyde amaçlanan Şekil 4.7.'de gösterilen CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ag yapıdaki organik güneş pilinin screen printing yöntemi ile üretilmesidir. İlk olarak ITO kaplı camlar 15'er dakika sırasıyla deterjanlı su, etanol, aseton ve saf su içerisinde ultrasonik temizleyici ile temizlenmiştir. Daha sonra Ar gazı ile üzerindeki su ve yabancı maddeler uzaklaştırılarak ITO yüzeyi temizlenmiştir.



Şekil 4.8. Aktif katman çözeltisinin karışım süreci

Aktif katman çözeltisi P3HT ve PCBM'in klorobenzen içerisinde çözünmesi ile oluşturulmuştur (Şekil 4.8.). Bu amaçla 5 ml klorobenzen içerisinde 12.5 mg/ml oranında P3HT ve 8,125 mg/mL oranında olacak şekilde PCBM eklenmiştir. Elde edilen çözelti 40 °C'de ve 1000 rpm'de 24 saat boyunca karışıma bırakılmıştır.



Şekil 4.9. PEDOT:PSS'in spin-coating yöntemi ile kaplanması

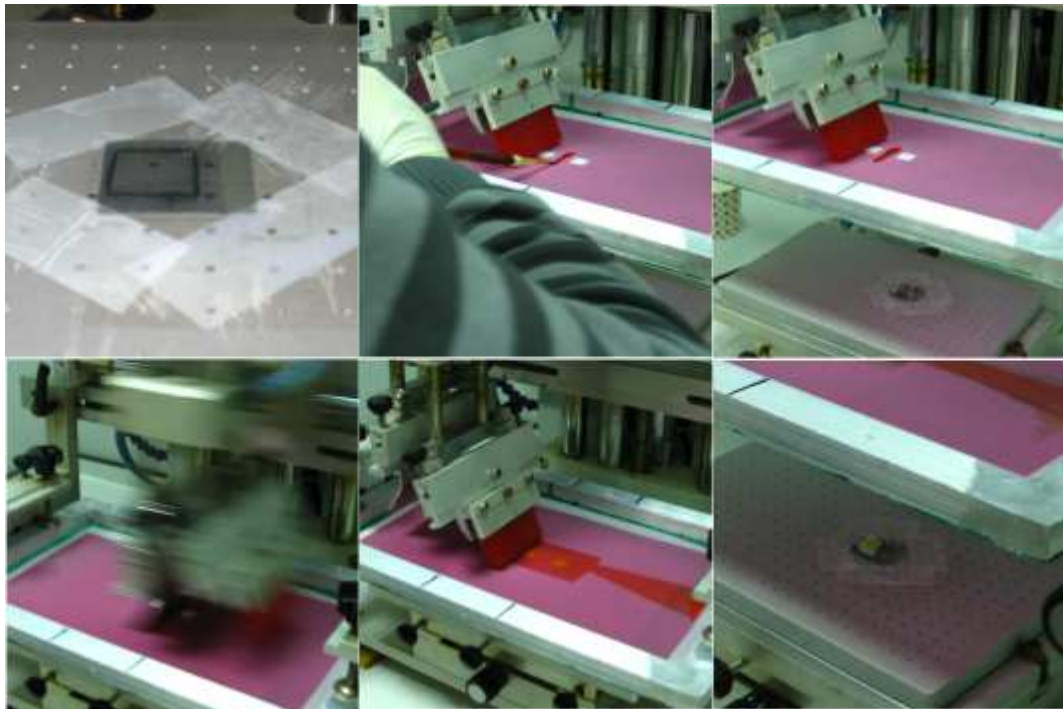
PEDOT:PSS katmanı spin-coating yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama işlemi 1000 rpm'de 30 s boyunca yapılmıştır. PEDOT:PSS kaplanmış numunelerin bir kenarındaki PEDOT:PSS katmanı pamuklu çubuk ile silinmiştir. Bu işlemin amacı Şekil 4.7.'de görüleceği üzere Ag pastanın kaplanacağı alanı açmaktır. Daha sonra PEDOT:PSS kaplı numuneler 120°C'de 1 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece PEDOT:PSS içerisindeki su ve diğer çözücü maddeler buharlaştırılmıştır.



Şekil 4.10. Screen printing yöntemi ile kaplanmış P3HT:PCBM katmanların görüntüsü

Kurutulan numuneler üzerine screen printing yöntemi ile P3HT:PCBM karışımı kaplanmıştır (Şekil 4.11.). Screen printing yönteminde kullanılan ekran kumaşı 165 cm¹ meş numarasına ve 31 µm ip çapına sahiptir. Ekran mesafesi 2 mm olarak ayarlanmıştır. Düzgün bir yüzeye sahip polimer filmi elde edebilmek için 6 ile 8 defa baskı işlemi tekrarlanmıştır. Film kalitesi üzerinde çözelti viskozitesinin çok büyük etkisi olduğu görülmüştür. Şekil 4.10.'da C-1 numunesi yüksek viskoziteli, C-5

numunesi ise yüksek viskoziteli çözelti ile üretilmiştir. Çözelti viskozitesi, baskı sırasında boyanın ekran üzerine bırakıldıktan sonraki bekleme süresinin artmasıyla doğru orantılıdır. Bunun sebebi ise çözücünün buharlaşmasıdır. Uygun viskozitenin oluşması amacı ile çözelti ekran üzerine bırakıldıktan 5 s sonra baskı işlemi gerçekleştirilmiştir. Beklemeden baskı yapıldığında ise viskozite çok düşük olduğundan dolayı Şekil 4.10'daki C-5 numunesinin resminde görüldüğü gibi film yüzeyinde kaplanmamış bölgeler kalmaktadır. Bu bölgeler üzerine Ag pasta kaplandığında cihaz içerisinde kısa devre yollar oluşmakta ve çalışmayı engellemektedir. Üretilen filmler daha sonra 150 °C'de 30 dakika boyunca tavlanmıştır (Şekil 4.12.).



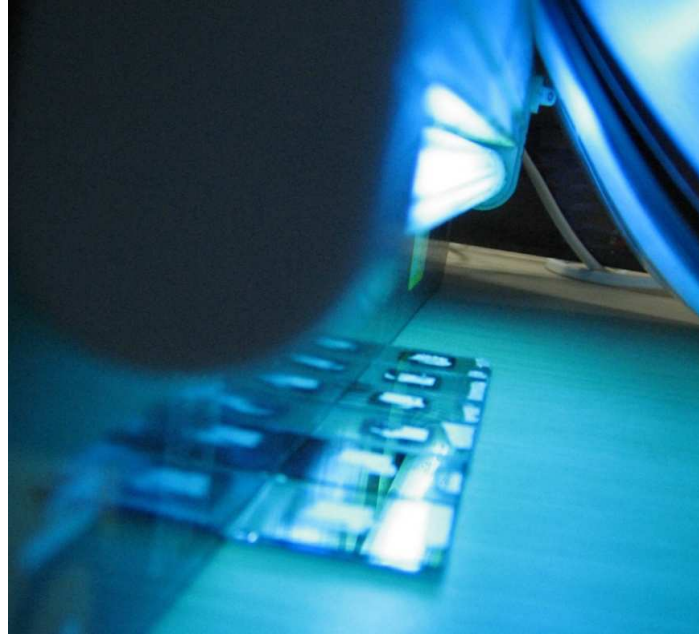
Şekil 4.11. Screen printing yöntemi ile aktif katmanın kaplanması

Numunelerin tavlanması ardından polimer katmanların üzerine Ag pasta ile kontak alınarak bu kontaklar UV ışık altında 1 saat boyunca kurutulmuştur (Şekil 4.13.). Elde edilen numuneler AM 1.5 standart güneş spektrumu altında test edilmiştir. Üretilen cihazların tümünden akım alınamamıştır. Bunun sebebi olarak Ag pastadaki bağlayıcı malzemenin polimer katmanı delip kısa devre oluşturması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yapılan literatür araştırmasında Ag pastanın, aktif katmanda oluşan uyarılmış yükleri toplayamadığı sonucuna varılmıştır. Bu yüzden bir sonraki deneyde pil

mimarisinin değiştirilmesine ve yk toplanmasını arttıracak katmanların eklenmesi planlanmıştır.

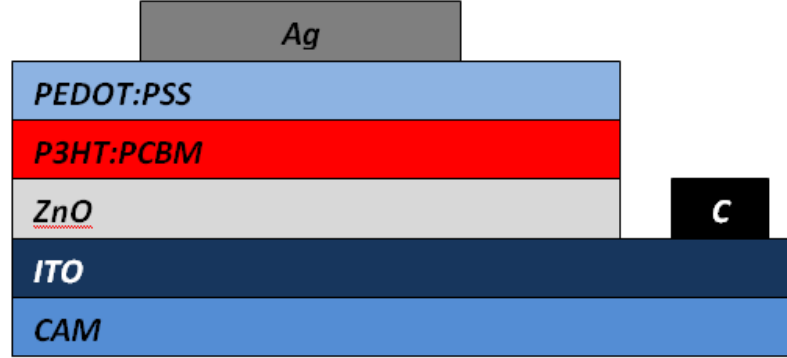


şekil 4.12. P3HT:PCBM ile kaplanmış numunelerin tavllanması



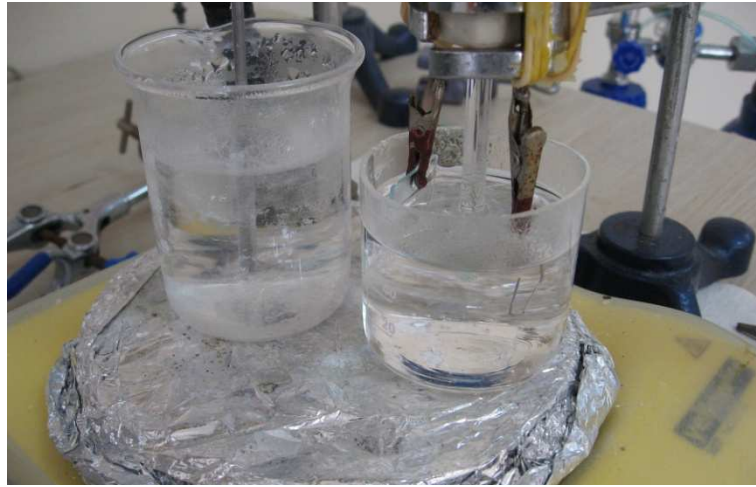
şekil 4.13. Ag pasta kaplanmış numunelerin UV ışık altında kurutulması

4.2 Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag Yapıda Üretilen Güneş Pilleri



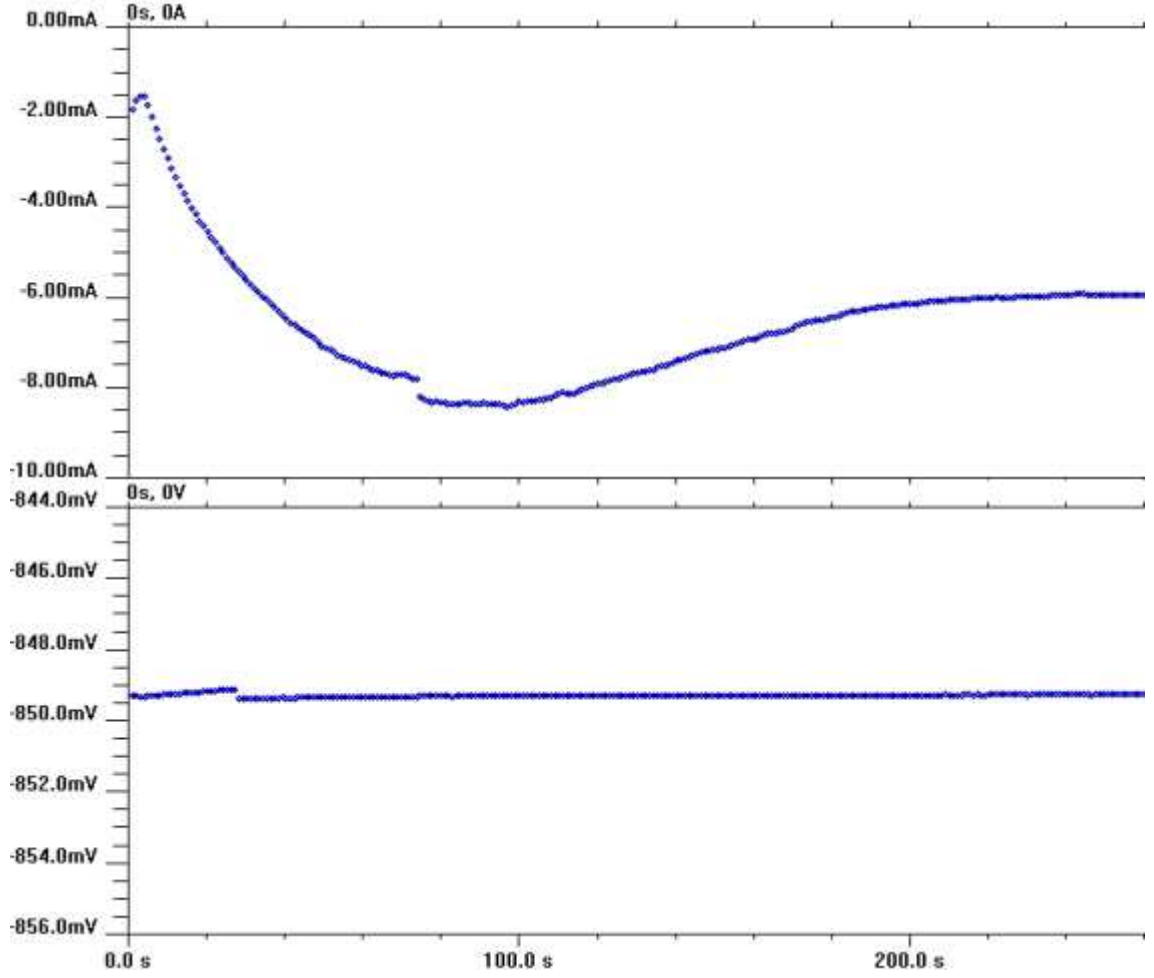
Şekil 4.14. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag güneş pili yapısı

Yapılan literatür araştırmasına göre Şekil 4.14’de gösterilen pil mimarisinin üretilmesi planlanmıştır. Bu yapıda n-tipi yarıiletken olarak ZnO katmanı eklenmiştir. Böylece uyarılmış elektronlar ZnO katmanı tarafından, boşluk yükleri ise PEDOT:PSS katmanı tarafından elektrotlara iletilecektir.



Şekil 4.15. Elektrokimyasal yöntem ile ZnO kaplama

Kısım 4.1.’de anlatılan yöntem ile temizlenmiş ITO kaplı cam üzerine ZnO katmanı elektrokimyasal kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama 0.1 M çinko nitrat tetra hidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) çözeltisi içerisinde ve Ag/AgCl referans elektrot olarak, Pt counter elektrot kullanılarak -0.85 V’da 400 s boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15.). ZnO katmanının kaplanması sırasındaki akım ve gerilim değerleri Şekil 4.16’da gösterilmektedir.

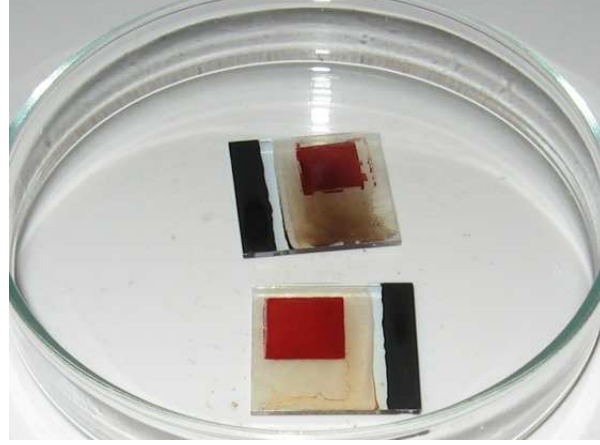


Şekil 4.16. ZnO katmanın elektrokimyasal yöntem ile kaplanması sürecindeki akım-gerilim değerleri

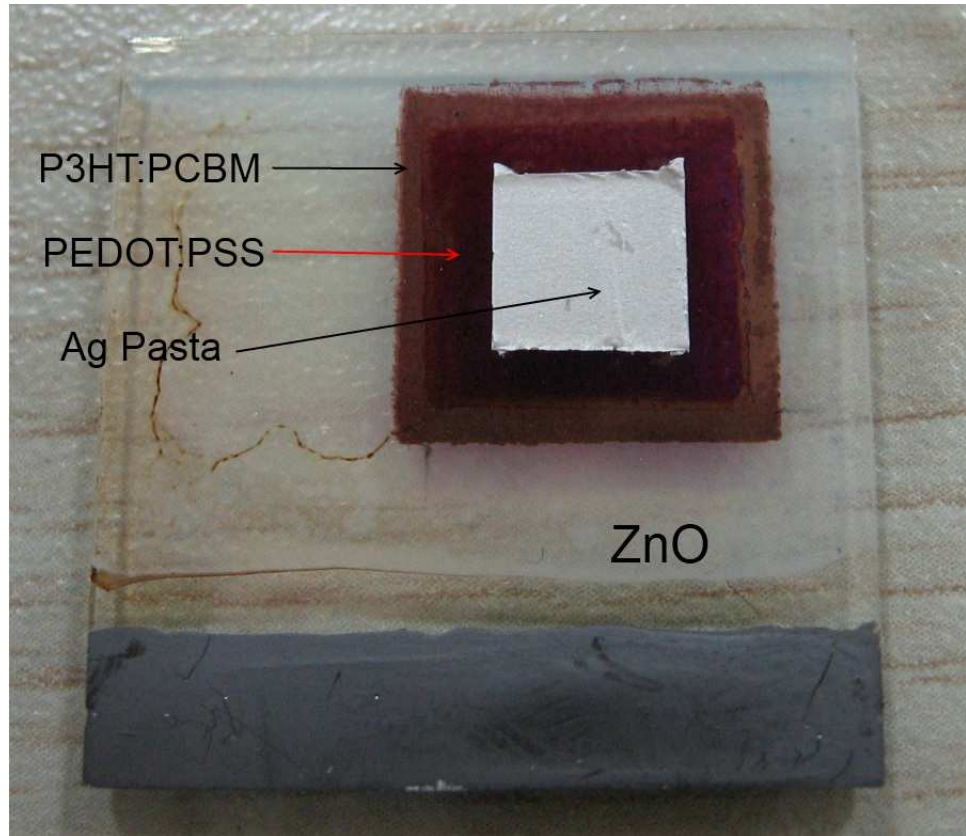


Şekil 4.17. ZnO katmanın tavlama sırasında kullanılan tav fırını

ZnO kaplanmış numuneler saf su ile durulanıp katot kısımlarına iletken karbon pasta sürüldükten sonra 450 °C' de 30 dakika boyunca tavlama işlemi. Tavlama işleminde Şekil 4.17'da gösterilen dijital kontrollü tav fırını kullanılmıştır.



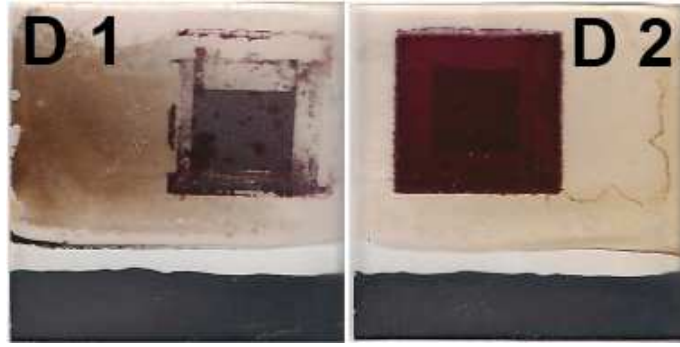
Şekil 4.18. Screen-printing yöntemi ile P3HT:PCBM kaplanmış numuneler



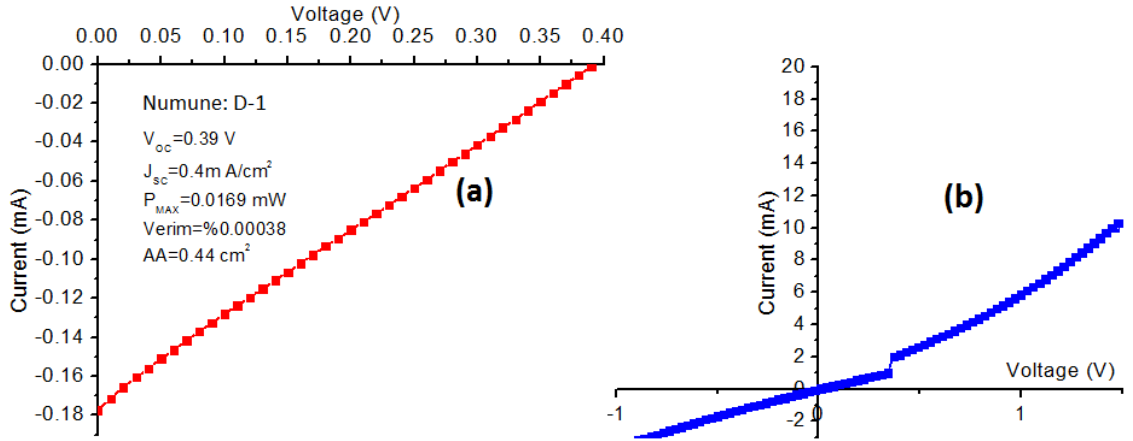
Şekil 4.19. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapıdaki güneş pilinin katmanları

Tavlanan numuneler üzerine kısım 4.1.'de anlatılan yöntemle P3HT:PCBM çözeltilisi kaplanmıştır (Şekil 4.18) ve tavlansmıştır. PEDOT:PSS katmanı ise yine kısım 4.1.'de anlatılan yöntem ile kaplanarak kurutulmuştur. PEDOT:PSS katman üzerine bir cam çubuk yardımı ile Ag pasta kaplanarak UV ışık altında kurutulmuştur. Üretilen güneş pillerinin resimleri Şekil 4.19. ve Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.

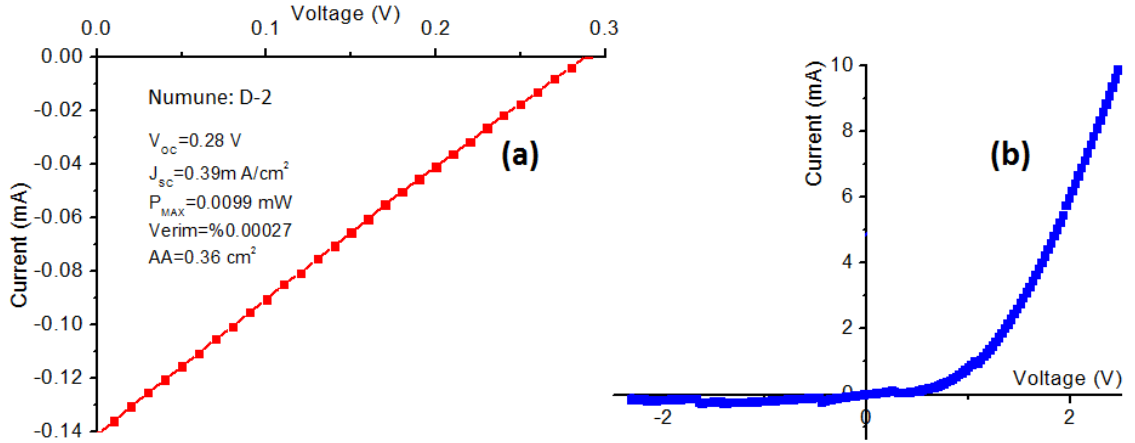
Üretilen güneş pillerinin AM1.5 standart güneş spektrumu altında elektriksel karakterizasyonu sonucu Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'deki aydınlık akım-gerilim karakteristikleri elde edilmiştir ve güneş pili karakteristiği gösterdikleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapıda üretilen güneş pilleri

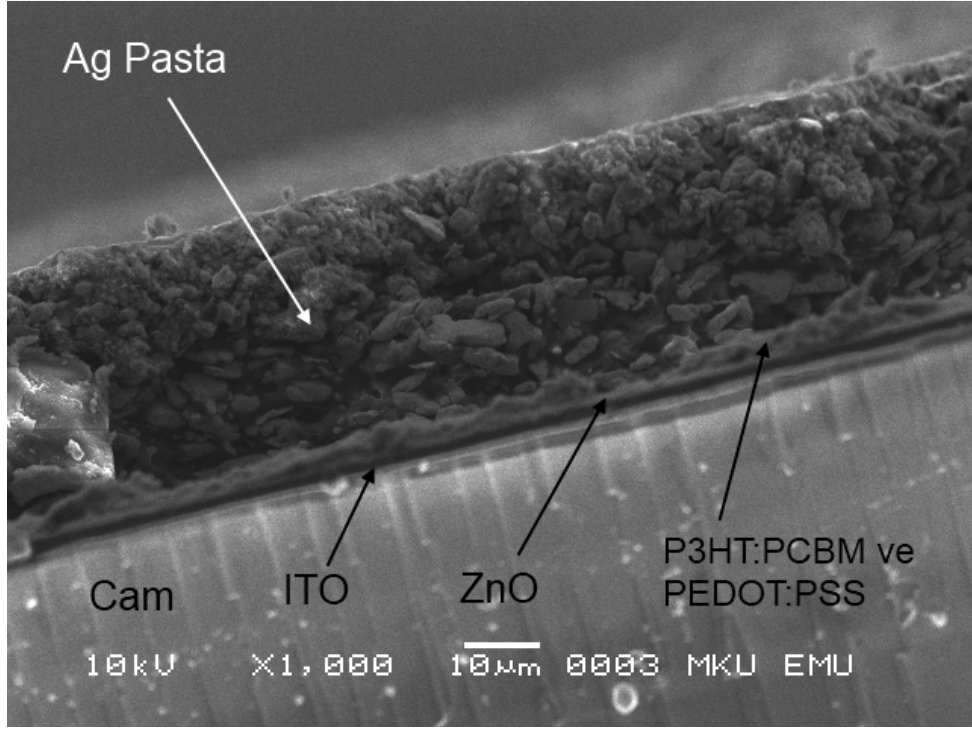


Şekil 4.21. D-1 numunesine ait (a) aydınlık (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği



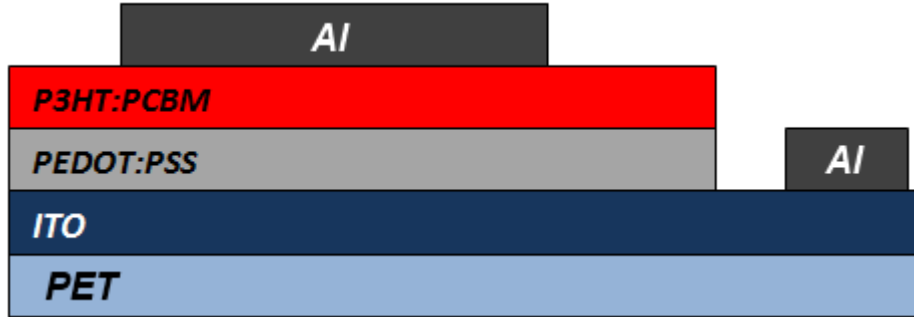
Şekil 4.22. D-2 numunesine ait (a) aydınlık (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği

Cam/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag yapıda üretilen güneş pillerinden D-1 numunesine ait kesit SEM görüntüsü Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Şekil 4.23'de Ag pasta katmanının yaklaşık 40 μ m kalınlığında olduğu görülmektedir ve bu katmanın üst bölgesinin alt bölgesine göre daha sıkı ve homojen bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun nedeni olarak Ag pastanın UV ışık altında kurutulması sırasında ışığın iç bölgeye girememesi olduğu düşünülmektedir. Ag pasta katmanındaki bu durumun aktif katmanda üretilen yük taşıyıcılarının toplanmasını zorlaştırdığı böylece verimi düşürdüğü düşünülmektedir. Ag pastanın daha ince kaplanması daha homojen ve daha yüksek iletkenlikte bir katmanın oluşmasını sağlayacak bu sayede verim artırılabilir.



Şekil 4.23. D-1 numunesine ait kesit SEM görüntüsü

4.3 PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al Yapıda Üretilen Güneş Pilleri



Şekil 4.24. PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al güneş pili yapısı

Screen printing yönteminin farklı alttabanlar üzerinde de uygulanabileceğini gösterebilmek amacıyla esnek yapıda olan ITO kaplı PET alttaban ile Şekil 4.24.'de gösterilen pil yapısı üzerine çalışılmıştır.

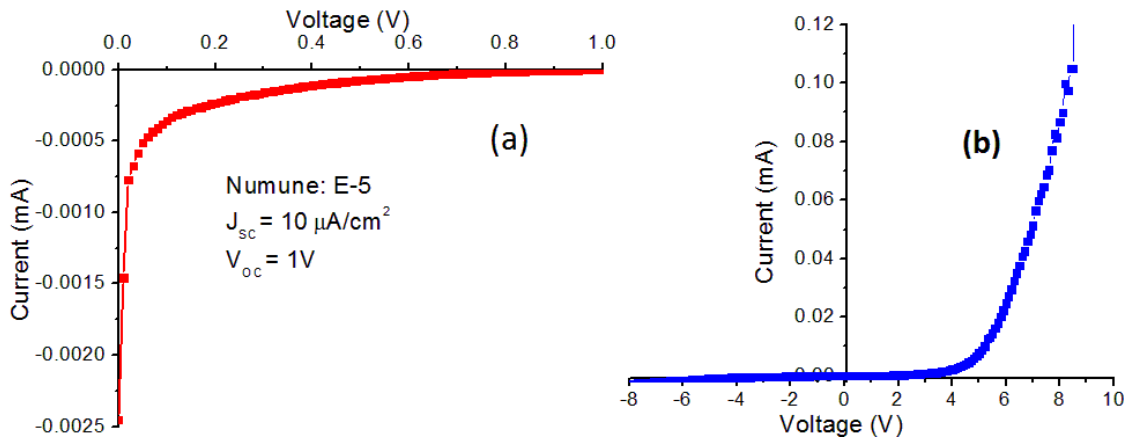
PET/ITO alttabanlar Sigma Aldrich firmasından 700177-5PAK ürün numarası ile satın alınmıştır. PET/ITO alttaban uygun ebatlarda kesildikten sonra kısım 4.1.'de anlatıldığı şekilde temizlenmiştir. PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM katmanları kısım

4.1.'de anlatıldığı şekilde sırasıyla spin-coating ve screen printing yöntemi ile kaplanmıştır ve tavlama işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

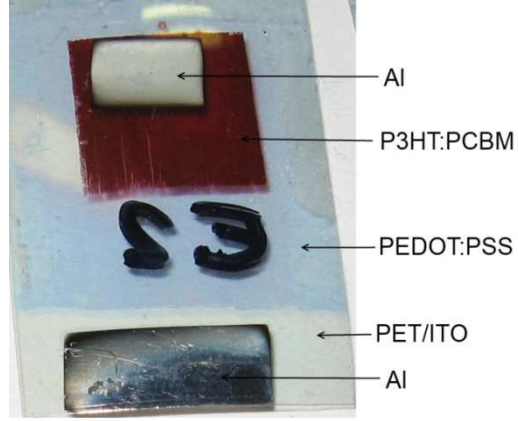


Şekil 4.25. PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıda üretilen güneş pilleri

Üretilen numunelere (Şekil 4.25.) vakum ortamında termal buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanmıştır ve AM1.5 spektrumu altında akım-gerilim değerleri elde edilmiştir. E-5 numunesine ait aydınlık ve karanlık akım-gerilim karakteristikleri Şekil 4.26'da verilmiştir. Aydınlık karakteristikteki kısa devre akımının düşük olması ve karanlık karakteristikte ileri yönde kırılma geriliminin yüksek olması üretilen pile ait R_s seri direncinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Katman yapısı Şekil 4.27'de gösterilmektedir.

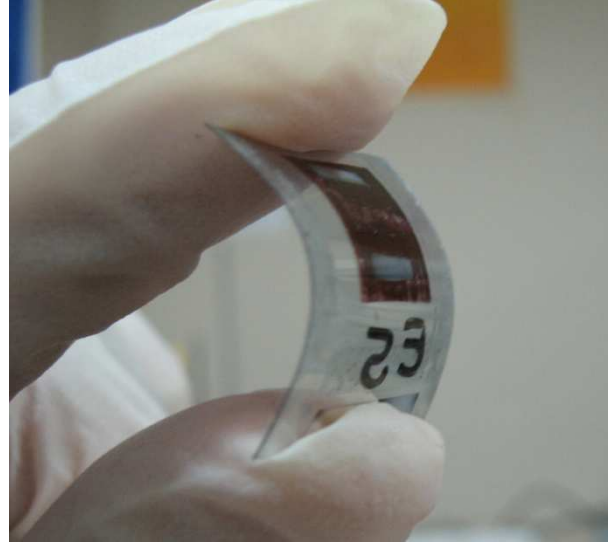


Şekil 4.26. E-5 numunesine ait (a) aydınlık ve (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği



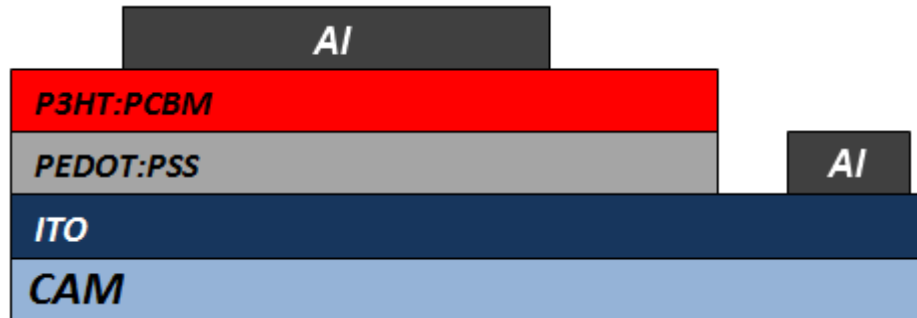
Şekil 4.27. Üretilen esnek güneş pilinin katmanları

Bu çalışma ile esnek güneş pillerinin screen printing yöntemi ile üretilebileceği gösterilmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Screen printing yöntemi ile üretilen esnek organik güneş pili

4.4 Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al Yapıda Üretilen Güneş Pilleri

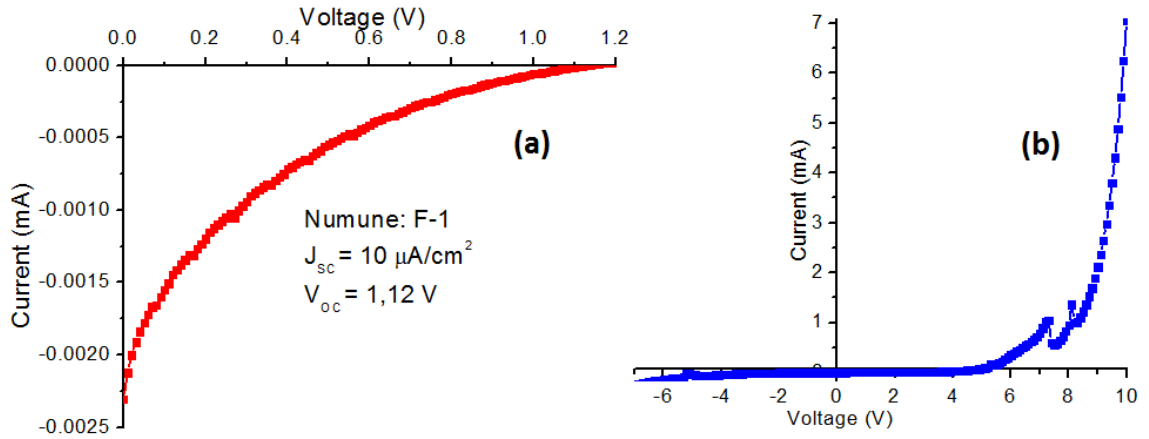


Şekil 4.29. CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al güneş pili yapısı

Kısım 4.1.'de üretilen ve Ag pasta elektrot ile verim alınamayan pil mimarisi Al elektrot kullanılarak tekrar üretilmiştir. PEDOT:PSS ve P3HT:PCBM katmanları kısım 4.1.'de anlatıldığı şekilde sırasıyla spin-coating ve screen printing yöntemi ile kaplanmıştır ve tavlama işlemleri aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen numuneler Şekil 4.30.'da gösterilmektedir.



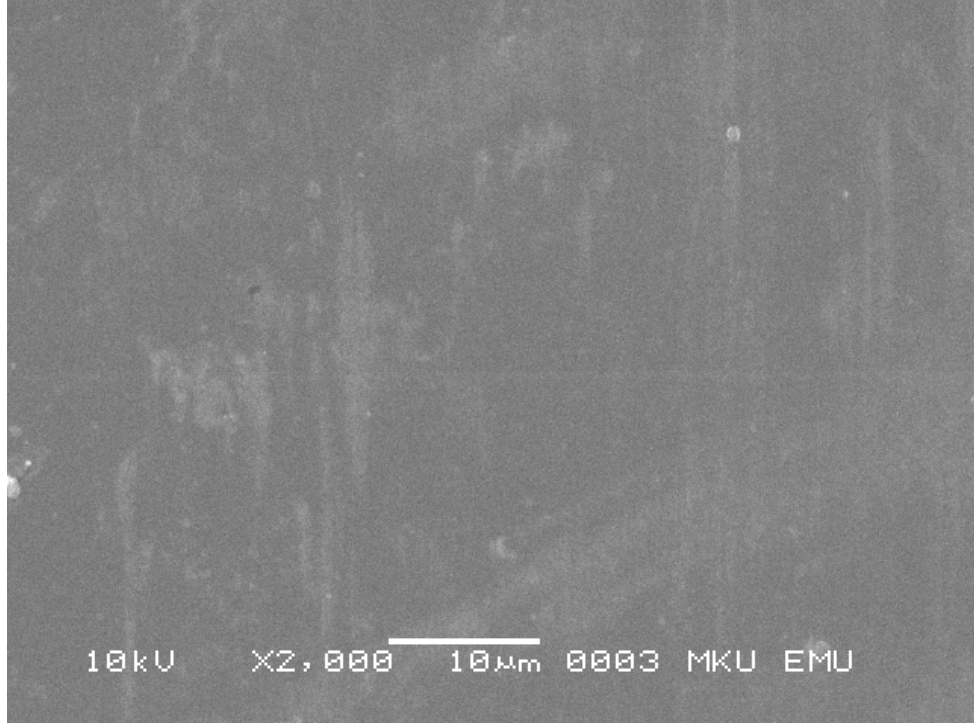
Şekil 4.30. CAM/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıda üretilen güneş pilleri



Şekil 4.31. F-1 numunesine ait (a) aydınlık ve (b) karanlık akım-gerilim karakteristiği

Üretilen numunelere (Şekil 4.30.) vakum ortamında termal buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanmıştır ve AM1.5 spektrumu altında akım-gerilim değerleri elde edilmiştir. F-1 numunesine ait aydınlık ve karanlık akım-gerilim karakteristikleri Şekil 4.31.'de verilmiştir. Aydınlık karakteristikteki kısa devre akımının düşük olması ve karanlık karakteristikte ileri yönde kırılma geriliminin yüksek olması üretilen pile ait R_s seri direncinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.32.'de screen-printing yöntemi ile kaplanan P3HT:PCBM katmanının SEM görüntüsü verilmiştir. Kaplama sonucunda pürüzsüz ve düzgün bir film yapısı elde edilmiştir. Böylece screen printing

yönteminin P3HT:PCBM polimer katmanının kaplanmasındaki uygunluğu gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Screen printing yöntemi ile kaplanan P3HT:PCBM katmanının SEM görüntüsü

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

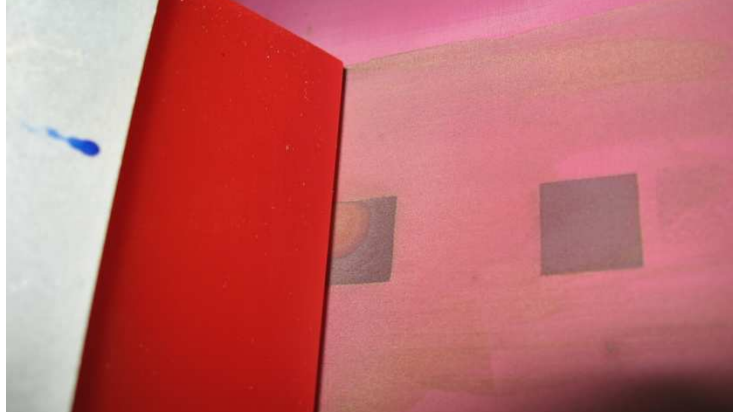
Bu tez çalışmasında screen printing yönteminin güneş pillerinin aktif katmanlarının üretiminde kullanılması amaçlanmıştır. İlk denemeler sırasında düzgün film katmanı elde edilememiştir. Bu nedenle screen printing yöntem parametrelerinin en uygun değerlerinin bulunması ve yöntem üzerinde deneyim kazanılması amacıyla kolay temin edilebilen düşük maliyetli boyalar ile denemeler yapılmıştır. Bu sayede yüksek maliyetli yarıiletken polimerler harcanmamış, polimer katmanların kaplanması sürecine geçildiğinde ise edinilen deneyim ile yöntem parametrelerinin uygun değerleri kolayca tespit edilmiştir.

Screen printing yöntemi güneş pillerinin üretiminde kullanılırken ilk karşılaşılan problem doğru ekran kumaşının seçimidir. Bu parametrenin optimizasyonu için kullanılan kumaş tipleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. En iyi sonuç veren kumaş tipi 165 cm^{-1} meş sayısına sahip olan kumaştır ve literatürde rapor edilmiş çalışmalarda yakın değerlerde meş sayısına sahip kumaş tipleri kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Deneyleerde kullanılan ekran kumaşı parametreleri

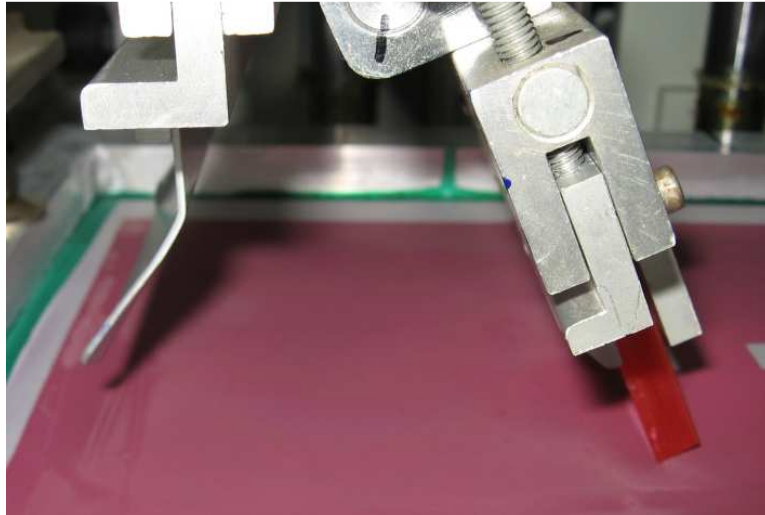
Meş sayısı (cm^{-1})	İp Çapı (μm)	Teorik Boya Bırakma Miktarı (cm^3/m^2)	Kumaş Tipi
150	31	11	Polyester
150	34	6.7	Polyester
165	31	7	Polyester

Karşılaşılan diğer bir problemde polimer çözeltisinde çözücü olarak kullanılan klorobenzenin baskı sırasında buharlaşarak ekran üzerinde kalan polimer çözeltisinin viskozitesinin hızla artmasına sebebiyet vermesidir. Bu nedenle çözelti kaplama öncesi ekran üzerine döküldükten en fazla 10 s sonra kaplama işlemi yapılmalıdır aksi halde polimer ekran üzerinde katılaşarak baskı işlemini imkânsız hale getirecektir. Bu durumun önlenmesi amacıyla buhar basıncı çok düşük olan organik çözücüler geliştirilmelidir. Fakat geliştirilen çözücülerin tavlama işlemi ile buharlaştırılması mümkün olmalıdır.



Şekil 5.1. Ekran üzerinde kurumuş ve ekran deliklerini tıkamış olan aktif katman çözeltisi

Screen printing yönteminde aktif katmanın oluşturulması sırasında uygun film kalınlığının elde edilebilmesi amacıyla ardı ardına baskı yapmak gerekebilmektedir. Bu amaçla kaplanacak polimer çözeltisinin ragle lastiği önüne geri toplanması gereklidir ve Şekil 3.8’de ragle lastiğinin yanında görülen metal kürek kullanılmalıdır. Böylece aktif malzeme tüketimi azaltılmış olmaktadır. Ayrıca screen printing yöntemi uygulanırken her numune için 0.15 ml aktif katman çözeltisi kullanılmıştır. Spin-coating yöntemi ile kaplama yapılırken çok daha fazla çözelti sarfiyatı olmaktadır. Bu durum screen printing yönteminin sadece seri üretim için değil deneysel amaçlı kullanım için de spin coating yönteminden daha avantajlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2. Screen printing yönteminde kullanılan metal kürek (sol) ve ragle lastiğinin (sağ) gösterimi

Elektrot malzemesi olarak Ag pasta seçimi bazı problemlere neden olmuştur. Kısım 4.1’de aktif polimer katmana direkt temas eden Ag pasta içerisindeki çözücü malzeme polimer katmana zarar vermiş ve cihazın kısa devre olmasına neden olmuştur. Bu soruna karşılık pil mimarisi değiştirilmiş ve Ag pasta ile aktif polimer katman arasına PEDOT:PSS kaplanmıştır. Diğer bir problemde Ag pastanın çok ince bir katman halinde ($<15\mu\text{m}$) kaplanması gerekliliğidir. Daha kalın kaplamalar UV ışık altında kurumamaktadır ve yüksek elektriksel direnç göstermektedirler. Bu durumda güneş pili veriminde azalmaya yol açmaktadır. Geniş yüzey alanlı modüller için Screen-Printing gibi endüstriyel baskı yöntemleri ile kolayca uygulanabilecek kontak malzemeleri geliştirilmelidir.

Screen printing yönteminin kullanım esnekliğini göstermek amacıyla farklı pil yapıları üzerine çalışılmıştır. Aktif katman dışındaki katmanlar diğer kaplama yöntemlerinden faydalanılarak kaplanmıştır fakat kaplanacak diğer çözeltiler uygun viskoziteye getirildiklerinde tüm katmanların sadece screen printing yöntemi ile kaplanması da mümkündür. Pet alttabanlar üzerine baskı yapılırken, pet yüzeyinin değişken yükseklikte olmasından dolayı homojen film elde etmede sorun yaşanmıştır. Bu durum pet alttabanın bant yardımıyla gerilip düzleştirilmesi ile giderilmeye çalışılmıştır. Fakat cam alttabanlar üzerine kaplanan filmlerin kalitesi, pet üzerine kaplanan filmlerde elde edilememiştir. Sonuç olarak pet üzerinde pil yapısı oluşturulmuş ve esnek güneş pili üretilmiştir.

Çizelge 5.2. Organik yarıiletken ince film katmanı üretmek amacıyla üzerinde çalışılan ve optimizasyonu yapılan screen printing parametreleri

Ekran Kumaşı	SEFAR PET 1500 165-31-W-PW
Ragle Lastiği	APOLAN 38MR50 (80-85 ShA)
Ekran Mesafesi	2 mm
Ragle Baskısı	Ekran kumaşını 2mm esnetecek kadar olmalı
Baskı Hızı	25 cm/s

Bu çalışmada polimer tabanlı hibrit ve organik güneş pilleri screen printing yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Screen-printing yönteminde film kalitesini etkileyen bir çok parametre olduğu tespit edilmiş (Çizelge 5.2Çizelge 5.2.) ve bu parametrelerden en önemlileri olan ekran kumaşı tipi, ragle lastiği sertliği, ekran

mesafesi, ragle baskısı ve baskı hızının en uygun değerleri tespit edilerek homojen organik katman filmleri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aernouts, T., Geens, W., Poortmans, J., Heremans, P., Borghs, S. and Mertens, R., 2002. Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions. **Thin Solid Films**, (403-404): 297-301.
- Aernouts, T., Vanlaeke, P., Poortmans, J. and Heremans, P., 2004. Polymer solar cells: screen-printing as a novel deposition technique. **Proceeding of SPIE** , 5464: 252-260.
- Anonim, 2011. Eral Teknik. <http://www.eralteknik.com>.
- Anonim, 2011. Global Energy Statistical Yearbook 2011. <http://yearbook.enerdata.net/>.
- Anonim, 2011. Konarka Teknoloji. www.konarka.com .
- Anonim, 2011. NREL (National Renewable Energy Laboratory). <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>.
- Anonim, 2011. Sigma Aldrich. www.sigmaaldrich.com.
- Anonim, 2011. Solarmer Energy Inc. www.solarmer.com .
- Anonim, 2011. Ulano Corporation. www.ulano.com.
- Arias, A. C., Granström, M., Thomas, D. S., Petritsch, K. and Friend, R. H., 1999a. Doped conducting-polymer–semiconducting-polymer interfaces: their use in organic photovoltaic devices. **Physical Reivew B**, 60 (3): 1854-1860.
- Arias, A. C., Granström, M., Petritsch, K. and Friend, R. H., 1999b. Organic photodiodes using polymeric anodes. **Synthetic Metals**, 102 (1-3): 953-954.
- Beek, W. J., Wienk, M. M. and Janssen, R. A., 2004. Efficient hybrid solar cells form zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer. **Advanced Materials** , 16 (12): 1009-1013.
- Boland, P., Sunkavalli, S. S., Chennuri, S., Foe, K., Fattah, T. A. and Namkoong, G. 2010. Investigation of structural, optical, and electrical properties of regioregular poly(3-hexylthiophene)/fullerene blend nanocomposites for organic solar cells. **Thin Solid Films**, 518 (6): 1728-1731.
- Cai, W., Gong, X., & Cao, Y. 2010. Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 94 (2): 114-127.
- Chapin, D., Fuller, C. and Pearson, G. 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. **Journal of Applied Physics**, 676-677.
- Cheek, G. C. 1983. **The development of low-cost fabrication technologies for semi-crystalline silicon solar cells**. PhD thesis. Catholic University, 50p, Leuven, Belgium.
- Chen, F. C., Ko, C. J., Wu, J. L. and Chen, W. C., 2010. Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 94 (12): 2426-2430.
- Cook, S., Katoh, R. and Furube, A., 2009. Ultrafast Studies of Charge Generation in PCBM:P3HT Blend Films following Excitation of the Fullerene PCBM. **Physical Chemistry C**, 113 (6): 2547-2552.
- Deibel, C., & Dyakonov, V., 2010. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports On Progress In Physics**, 73 (096401).

- Elschner, A., Bruder, F., Heuer, H. W., Jonas, F., Karbach, A., Kirchmeyer, S., et al., 2000. PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes. **Synthetic metals**, (111-112): 139-143.
- Fostiropoulos, K., Vogel, M., Mertesacker, B. and Weidinger, A., 2003. Preparation and investigation of phthalocyanine/C60 solar cells. **Proceedings of SPIE**, 4801: 1-6.
- Franconville, F., Kurzweil, K., & Stalneck, S. G. (1974). Screen-essential tool for thick film printing. **Solid State Technology**, 17: 61-68.
- Gratzel, M. and O'Regan, B., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, 353: 737-740.
- Greczynski, G., Kugler, T., Keil, M., Osikowicz, W., Fahlman, M. and Salaneck, W. R., 2001. Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT-PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 121 (1-3): 1-17.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. and Dunlop, E. D., 2011. Solar cell efficiency tables (Version 38). **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, 19 (5): 565-572.
- Green, M., 1982. **Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications**. Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, Inc., 288 p.
- Güneş, S. and Sarıçiftçi, N. S., 2008. Hybrid Solar Cells. **Inorganica Chimica Acta**, 361 (3): 581-588.
- Hal, P. A., Martijn, W. M., Kroon, J. M., Verhees, W. J., Slooff, L. H., Gennio, W. J., et al., 2003. Photoinduced electron transfer and photovoltaic response of a MDMO-PPV:TiO₂ Bulk-Heterojunction. **Advanced Materials**, 15 (2): 118-121.
- Hames, Y., Alpaslan, Z., Kösemen, A., San, S. E. and Yerli, Y., 2010. Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications. **Solar Energy**, 84 (10): 426-431.
- Helgesen, M., Sondergaard, R. and Krebs, F. C., 2010. Advanced materials and processes for polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, 20 (1): 36-60.
- Hertel, D. and Bäessler, H., 2008. Photoconduction in Amorphous Organic Solids. **Chemical Physics and Physical Chemistry**, 9 (5): 666-688.
- Hoppe, H., 2004. **Nanomorphology-Efficiency Relationship in Organic Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells**. University of California, Los Angeles.
- Hoppe, H., Niggemann, M., Winder, C., Kraut, J., Hiesgen, R., Hinsch, A., et al., 2004. Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, 14 (10): 1005-1011.
- Hummelen, J. C., Knol, J. and Sanchez, L., 2001. Stability issues of conjugated polymer/fullerene solar cells from a chemical viewpoint. **Proceedings of SPIE**, 4108: 76-84.
- Kim, W. and Choi, W., 2010. A novel parameter extraction method for the one-diode solar cell model. **Solar Energy**, 84 (6): 1008-1019.
- Krebs, F. C., 2009. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93 (4): 394-412.
- Krebs, F. C., Aernouts, T., Bettignies, R. d., Bundgaard, E., Cros, S., Firon, M., et al., 2008. Polymer Photovoltaics. (F. C. Krebs, Dü.) **ABD: SPIE**, 333p.

- Krebs, F. C., Alstrup, J., Spanggaard, H., Larsen, K. and Kold, E., 2004. Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and lamination with polyethyleneterephthalate. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 83 (2-3): 293-300.
- Krebs, F. C., Jorgensen, M., Norrman, K., Hagemann, O., Alstrup, J., Nielsen, T. D., et al., 2009. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 93 (4): 422-441.
- Krebs, F. C., Spanggaard, H., Kjaer, T., Biancardo, M. and Alstrup, J., 2007. Large area plastic solar cell modules. **Materials Science and Engineering B**, 138 (2): 106-111.
- Liao, K. S., Yambem, S. D., Haldar, A. and Alley, N. J., 2010. Designs and Architectures for the Next Generation of Organic Solar Cells. **Energies**, 3 (6), 1212-1250.
- Luque, A., 2003. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. John Wiley & Sons Ltd, 600p, England.
- Peet, J., Kim, Y. J., Coates, N. E., Ma, W. L., Moses, D., Heeger, A. J., et al., 2007. Efficiency enhancement in low bandgap polymer solar cells. **Nature Materials**, 6 (7): 497-500.
- Peumans, P., Yakimov, A. and Forrest, S. R., 2003. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. **Journal of Applied Physics**, 93 (7):3693-3723.
- Rittberger, R., Padinger, F. and Sarıçiftci, N. S., 2003. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, 13 (1): 85-88.
- Sarıçiftci, N. S. and Hoppe, H., 2004. Organic Solar Cells: An Overview. **Journal Of Materials Research**, 19 (7): 1924-1945.
- Sarıçiftci, S. N., Heeger, A. J., Wudl, F. and Smilowitz, L., 1992. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, 258 (5087): 1474-1476.
- Shaheen, S. E., Brabec, C. J. and Sarıçiftci, N. S., 2001. 2.5% efficient organic plastic solar cells. **Applied Physics Letters**, 78 (6): 841-843.
- Shaheen, S. E., Radspinner, R., Peyghambarian, N. and Jabbour, G. E., 2001. Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. **Applied Physics Letters**, 79 (18): 2996-2998.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (16): 578-580.
- Sun, B., Snaith, H. J., Dhoot, A. S., Westenhoff, S. and Greenham, N. C., 2005. Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency. **Journal of Applied Physics**, 97 (1): 014914.
- Sun, S.-S. and Sarıçiftci, N. S., 2005. **Organic Photovoltaics**. Taylor & Francis Group, 605p.
- Sun, Y., Cui, C., Wang, H. and Li, Y., 2011. Efficiency Enhancement of Polymer Solar Cells Based on Poly(3-hexylthiophene)/Indene-C70 Bisadduct via Methylthiophene Additive. **Advanced Energy Materials**, 1 (6): 1058-1061.

- Tang, C. W. 1986. Two-layer organic photovoltaic cell . **Applied Physics Letters**, 48: 183-185.
- Wang, P., Yu, Q., Wang, Y., Yi, Z., Zu, N., Zhang, J., et al., 2010. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States. **ACS Nano**, 4 (10): 6032–6038.
- Xu, T. and Qiao, Q., 2011. Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells. **Energy & Environmental Science**, 4 (8): 2700-2720.
- Yang, X., Loss, J., Veenstra, S. C., Verhees, J. H., Wienk, M. M., Kroon, J. M., et al., 2005. Nanoscale Morphology of High Performance Solar Cells. **Nano Letters**, 5 (4), 579-583.
- Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. and Heeger, A. J., 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. **Science**, 270 (5243): 1789-1791.
- Zhang, B., Chae, H. and Cho, S. M. 2009. Screen-Printed Polymer: Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Japanese Journal Of Applied Physics**, 48: 020208.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olan, yol gösteren ve iyi bir bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr.Yakup HAMEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca sağladıkları yardım ve motivasyon için değerli eşim Arş.Gör.Ekin ASLAN'a ve değerli arkadaşım Teoman Özdal'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen hayatımın her aşamasında bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Hatay'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Hatay'da tamamladım. 1999 yılında girdiğim Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2004 yılında, Elektronik Mühendisi unvanıyla mezun oldum. 2005 yılında, bir özel sektör kuruluşunda Elektrik Bakım Mühendisi olarak çalışmaya başladım ve 2009 yılında yüksek lisans öğrenimime başlayana kadar çeşitli özel sektör kuruluşlarında çalıştım. 2009 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Dört Yol Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak göreve başladım. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi Hassa Meslek Yüksekokulu'nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktayım.