

**ORGANİK/METAL OKSİT HİBRİT  
TAMPON TABAKA YAPILARIN ORGANİK  
GÜNEŞ HÜCRE VERİMİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**Adem MUTLU  
Yüksek Lisans Tezi  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı  
Doç. Dr. Cem TOZLU  
ARALIK-2016**

**T.C.  
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK/METAL OKSİT HİBRİT  
TAMPON TABAKA YAPILARIN ORGANİK  
GÜNEŞ HÜCRE VERİMİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Adem MUTLU**

**Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler**

**Programı : Enerji Sistemleri Mühendisliği**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cem TOZLU**

**KARAMAN-2016**

## TEZ ONAYI

Adem MUTLU tarafından hazırlanan “Organik/Metal Oksit Hibrit Tampon Tabaka Yapıların Organik Güneş Hücre Verimi Üzerine Etkileri” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Cem TOZLU

İmza:  


Jüri Üyeleri:

İmza:

Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal BAHAR



Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Tez Savunma Tarihi: 30.12./2016

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Ahmet İPEK

Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Adem MUTLU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ORGANİK/METAL OKSİT HİBRİT TAMPON TABAKA YAPILARIN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRE VERİMİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Adem Mutlu

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cem Tozlu

Aralık, 2016, 99 sayfa

Bu tezde, metal oksit anot ve katot elektrot tampon tabaka üzerinde kendiliğinden organize olan moleküllerin (SAM) dizilimi ile üretilen geleneksel ve devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinin verimliliği üzerine etkileri incelenmiştir. Anot ve katot tampon tabakada etkin yük transferini gerçekleştirmek amacıyla, birbirinden farklı merkezde tiyofen molekülü içeren akseptör özellikli dört adet SAM malzemesi MoO<sub>3</sub> ve ITO yüzeyleriyle, amin gruplarını içeren birbirinden farklı üç adet SAM molekülleriyle TiO<sub>2</sub> metal oksit yüzeyi arasında monodante bağ yapısı oluşturulmuştur. Geleneksel olarak üretilen organik güneş hücrelerinin sonuçlarına göre ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit elektrot yapısının anot tampon tabaka yük transferi için uygun enerji band profiline sahip olduğu anlaşılmıştır. Standart olarak hazırlanan ITO/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag güneş hücre yapısından elde edilen %1,93 verimlilik değeri, SAM moleküllerinin kullanıldığı ITO/SAM/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag hücre yapısıyla daha yüksek verimlilik değerlerine çıkarılmıştır. En yüksek verimlilik değeri tek florlu ZE-1F SAM molekülünden %2,22 olarak elde edilmiştir. ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag devrik yapıda üretilen standart güneş hücresinden elde edilen %2,0' lik verimlilik değeri, SAM moleküllerinin kullanıldığı ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag yapısıyla artırılmıştır. En yüksek verimlilik değeri MK120 molekülünden %2,43 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** SAM, Organik güneş hücresi, Anot ve katot tampon tabaka

## **ABSTRACT**

**Ms. Thesis**

### **THE EFFECT OF ORGANIC/METAL OXIDE HYBRID BUFFER LAYERS ON THE ORGANIC SOLAR CELL EFFICIENCY**

**Adem Mutlu**

**Karamanoglu Mehmetbey University  
Graduate School of Natural and Applied Science  
Department of Advanced Technologies**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cem Tozlu**

**December, 2016, 99 pages**

In this thesis, the hybrid anode and cathode buffer layer which consists of self-assembled monolayers on the metal oxide anode and cathode electrode effects was investigated on the efficiency conventional and inverted type organic solar cells. In order to achieve the effectively charge transfer through anode and cathode buffer layer, the four different self-assembled monolayers consisting of acceptor moiety in the center of thiophene molecules centers structure forming a monodanthe bond structure between MoO<sub>3</sub> and ITO surfaces and the three different self-assembled monolayers containing of amine groups forming a monodanthe bond structure between TiO<sub>2</sub> surfaces. According to the results, the energy bands profile of ITO/SAM hybrid electrode structure understood to have the appropriate profile for charge carrier transfer in conventional type solar cells. The average 1,93% efficiency is obtained from the structures ITO/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag that use SAM molecules ITO/SAM/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag structure were obtained higher efficiencies. The highest efficiency value was obtained as 2,22% from the ZE-1F SAM molecules. The best 2,0% efficiency is obtained from ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag inverted type solar cells structures that use SAM molecules ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag structure was obtained higher efficiencies. The highest efficiency value was obtained as 2,43% from the MK120 SAM molecules.

**Keywords:** SAM, Organic solar cells, Anode and cathode buffer layer

## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, farklı yüzey ve elektriksel özelliklere sahip bir dizi kendiliğinden organize olan tek tabaka (SAM) moleküllerinin geleneksel ve devrik yapıdaki organik güneş hücreleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Hem yüksek lisans eğitimim hem de laboratuvar çalışmalarım boyunca bana olan güvenini bir an olsun eksik etmeyen, her konudaki yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan, insani ve ahlaki değerlerini her zaman örnek aldığım, yanında çalışmaktan gurur duyduğum saygıdeğer hocam Doç. Dr. Cem TOZLU'ya,

Tez çalışmalarında kullanmış olduğum tek tabaka organik moleküllerin sentezindeki katkılarından ve yapmış olduğumuz bilimsel tartışmalarından dolayı Doç. Dr. Mustafa CAN, Arş. Gör. Emre ARKAN ve Mesude Zeliha YİĞİT'e,

Özellikle ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> elektrotunun enerji diyagramının yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal BAHAR'a, laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını ve dostluklarını hiçbir zaman esirgemeyen başta Arş. Gör. Semih YURTDAS ve tüm araştırma görevlilerine, lisans öğrencileri Muhittin ÜNAL, Yusuf GENÇ ve Erhan DEMİRCİOĞLU'na,

Tezimin tamamlanmasında 113M978 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Adem MUTLU

Aralık, 2016

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>ÖN SÖZ</b> .....	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	iv
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	vii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	viii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	5
2.1. Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi .....	5
2.2. Organik Yarıiletkenler .....	11
2.2.1. N-tipi Organik Yarıiletkenler.....	13
2.2.2. P-tipi Organik Yarıiletkenler .....	14
2.3. Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi.....	15
2.4. Organik Güneş Hücrelerinin Çeşitleri .....	18
2.4.1. Tek Katmanlı Güneş Hücreleri .....	18
2.4.2. İki Katmanlı (Bilayer) Heteroeklem Güneş Hücreleri.....	19
2.4.3. Yığın (Bulk) Heteroeklem Güneş Hücreleri.....	19
2.5. Geçiş Metal Oksitler .....	20
2.5.1. Katot Tampon Tabaka Olarak Geçiş Metal Oksitler .....	20
2.5.1.1. Titanyum Dioksit (TiO <sub>2</sub> ).....	21
2.5.2. Anot Tampon Tabaka Olarak Metal Oksitler .....	23
2.5.2.1. Molibdenyum Trioksit (MoO <sub>3</sub> ).....	24
2.6. Kendiliğinden Organize Olan Tek Tabaka Moleküller (SAM).....	28
<b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....	31



3.1. Materyal .....	31
3.1.1. Kullanılan Malzemeler .....	31
3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	32
3.2. Metot.....	44
3.2.1. Hibrit Elektrotlar İçin Kullanılan SAM Çözeltilerinin Hazırlanması.....	44
3.2.2. MoO <sub>3</sub> ve TiO <sub>2</sub> Metal Oksit İnce Filmlerinin Sol-jel Yöntemiyle Sentezlenmesi .....	45
3.2.2.1. MoO <sub>3</sub> İnce Film Sentezi .....	45
3.2.2.2. TiO <sub>2</sub> İnce Film Sentezi .....	46
3.2.3. MoO <sub>3</sub> ve TiO <sub>2</sub> Geçiş Metal Oksit İnce Filmlerinin Yapı Analizi.....	46
3.2.4. SAM Moleküllerinin Yüzey Analizleri .....	47
3.2.5. SAM Moleküllerinin Kullanıldığı Güneş Hücresi Denemeleri .....	47
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>50</b>
4.1. MoO <sub>3</sub> İnce Filminin Yapı Analiz Sonuçları .....	50
4.1.1. X-ışını Kırınım (XRD) Sonuçları .....	50
4.1.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları.....	51
4.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları .....	52
4.1.4. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları .....	53
4.2. SAM Moleküllerinin Yüzey Analiz Sonuçları .....	54
4.2.1. MoO <sub>3</sub> Üzerinde SAM Moleküllerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları .	54
4.2.2. ITO Üzerinde SAM Moleküllerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları ....	54
4.2.3. Su Temas Açısı Sonuçları.....	57
4.2.4. Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM) Sonuçları.....	59
4.3. Geleneksel Organik Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları.....	61
4.4. TiO <sub>2</sub> İnce Filminin Yapı Analiz Sonuçları .....	71

4.4.1. X-ışını Kırınım (XRD) Sonuçları .....	71
4.4.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları.....	72
4.4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları .....	73
4.4.5. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları .....	74
4.5. SAM Moleküllerinin Yüzey Analiz Sonuçları .....	75
4.5.1. Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları .....	75
4.5.2. Su Temas Açısı Sonuçları.....	76
4.5.3. Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM) Sonuçları.....	78
4.6. Devrik Organik Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları .....	80
<b>5. SONUÇLAR</b> .....	<b>88</b>
<b>6. KAYNAKLAR</b> .....	<b>91</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>98</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> : Organik ve inorganik yarıiletkenlerin özelliklerinin karşılaştırılması .	16
<b>Çizelge 4.1</b> : SAM moleküllerinin ITO yüzeyindeki HOMO ve LUMO enerji seviyeleri .....	55
<b>Çizelge 4.2</b> : Hazırlanan ITO/SAM elektrotların su temas açısı değerleri.....	57
<b>Çizelge 4.3</b> : Yüzey ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel fark ve ITO elektrota göre ITO/SAM elektrotların hesaplanan iş fonksiyonu değerleri.....	60
<b>Çizelge 4.4</b> : SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler .....	62
<b>Çizelge 4.5</b> : Farklı SAM çözeltileri kullanılarak hazırlanan güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler .....	64
<b>Çizelge 4.6</b> : IPCE ölçümlerimden elde edilen akım yoğunluğu değerleri .....	70
<b>Çizelge 4.7</b> : SAM kaplı TiO <sub>2</sub> ince filmlerin yükseltgenme ve HOMO enerji değerleri.....	76
<b>Çizelge 4.8</b> : Hazırlanan ITO/SAM elektrotların su temas açısı değerleri.....	76
<b>Çizelge 4.9</b> : Yüzey ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel fark ve TiO <sub>2</sub> elektrota göre TiO <sub>2</sub> /SAM elektrotların hesaplanan iş fonksiyonu değerleri.....	80
<b>Çizelge 4.10</b> : SAM malzemeleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler .....	82
<b>Çizelge 4.11</b> : SAM malzemeleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler .....	83
<b>Çizelge 4.12</b> : IPCE ölçümlerimden elde edilen akım yoğunluğu değerleri .....	86

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : (a) Arsenik katkılanmış, (b) Bor katkılanmış silisyum kristali.....	6
Şekil 2.2 : P-n eklemde tüketim bölgesi ve elektrik alan oluşumu .....	8
Şekil 2.3 : P-n homoekleminde band yapısındaki değişim .....	8
Şekil 2.4 : Denge durumunda, ileri ve geri besleme altında p-n eklem enerji band diyagramı değişimi .....	9
Şekil 2.5 : Işıma ve karanlık altındaki güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği .....	11
Şekil 2.6 : Tek ve çift bağlardan oluşan konjuge yapı .....	12
Şekil 2.7 : Yaygın olarak kullanılan konjuge polimerler .....	12
Şekil 2.8 : Atomik orbitallerden oluşan moleküler orbitaller.....	13
Şekil 2.9 : C <sub>60</sub> ve PCBM kimyasal yapısı .....	14
Şekil 2.10 : P3HT kimyasal yapısı .....	15
Şekil 2.11 : (a) Frenkel eksitonu ve (b) Wannier-Mott eksitonu.....	16
Şekil 2.12 : Organik güneş hücresinin çalışma prensibi .....	17
Şekil 2.13 : Geleneksel ve devrik organik güneş hücrelerinin yapısı .....	18
Şekil 2.14 : TiO <sub>2</sub> kristal yapısının (a) anataz, (b) rutil ve (c) brokit kristal fazları ...	22
Şekil 2.15 : MoO <sub>3</sub> kristal yapısı .....	25
Şekil 2.16 : Molibdenyum ve oksijen atomları arasındaki bağ uzunlukları.....	26
Şekil 2.17 : Molibdenyum atomunun oksidasyon durumları .....	27
Şekil 2.18 : MoO <sub>3</sub> ve PEDOT:PSS kullanıldığında hücre kararlılığı üzerine etkisi .	28
Şekil 2.19 : SAM Moleküllerinin Alttaş Üzerindeki Kimyasal Yapısı.....	29
Şekil 3.1 : CHI 660 E Potansiyostat cihazı .....	33
Şekil 3.2 : Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR Spektroskopisi.....	33
Şekil 3.3 : 75 W Xenon ark lamba kaynağı olan Enlitech QE-R marka IPCE cihazı.....	34
Şekil 3.4 : Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazı .....	35
Şekil 3.5 : SPECS EA 300 marka XPS cihazı.....	35
Şekil 3.6 : NT-MDT marka Ntegra Solaris AFM cihazı .....	36
Şekil 3.7 : Data Physics OCA 50 marka temas açılçer .....	37
Şekil 3.8 : Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer .....	37
Şekil 3.9 : 1000 W lık OAI Marka Trisol Sınıf AAA güneş simülatörü.....	38
Şekil 3.10 : Magmatherm marka MT1105-S-E4 model kül fırını.....	39
Şekil 3.11 : VWR marka VMS-07 Advanced model cihaz.....	40
Şekil 3.12 : Nanovak marka termal buharlaştırma cihazı .....	40
Şekil 3.13 : Innovative Technology marka glove box.....	41
Şekil 3.14 : Polos marka SPIN150i model döndürme kaplama cihazı.....	42
Şekil 3.15 : Jeligh Company Inc. marka 342-220 model UV-Temizleme cihazı .....	43
Şekil 3.16 : Kudos marka SK2210HP model ultrasonik su banyosu .....	43
Şekil 3.17 : Bitiyofen türevli SAM moleküllerinin kimyasal yapısı .....	44
Şekil 3.18 : Amin grubu içeren SAM moleküllerinin kimyasal yapısı .....	45
Şekil 3.19 : Bitiyofen türevli SAM moleküllerindeki karboksilik asitlerin ITO yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla bağ yapması .....	47
Şekil 3.20 : Amin grupları içeren SAM moleküllerindeki karboksilik asitlerin TiO <sub>2</sub> yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla bağ yapması .....	47

<b>Şekil 3.21</b> : Amin grupları içeren SAM molekülleri kullanılarak üretilen devrik yapıdaki organik güneş hücre yapısı.....	48
<b>Şekil 3.22</b> : MoO <sub>3</sub> /SAM hibrit elektrot yapısıyla üretilen geleneksel yapıdaki organik güneş hücre yapısı.....	49
<b>Şekil 3.23</b> : ITO/SAM hibrit elektrot yapısıyla üretilen geleneksel yapıdaki organik güneş hücre yapısı.....	49
<b>Şekil 4.1</b> : MoO <sub>3</sub> ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen X-ışını kırınım desenleri .....	50
<b>Şekil 4.2</b> : ITO üzerine kaplanan MoO <sub>3</sub> ince filminin tam XPS spektrumu .....	51
<b>Şekil 4.3</b> : Molibdenyum 3d orbital seviyesine ait XPS spektrumu.....	52
<b>Şekil 4.4</b> : 400°C tavlama sıcaklığında elde edilen MoO <sub>3</sub> ince filmin AFM görüntüsü .....	53
<b>Şekil 4.5</b> : MoO <sub>3</sub> ince filminin ( $\alpha hv$ ) <sup>2</sup> karşılık hv grafiği .....	54
<b>Şekil 4.6</b> : ITO/ZE-1F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametrik eğrisi.....	55
<b>Şekil 4.7</b> : ITO/ZE-2F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametrik eğrisi.....	56
<b>Şekil 4.8</b> : ITO/ZE-3F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametrik eğrisi.....	56
<b>Şekil 4.9</b> : ITO/ZE-Ph elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametrik eğrisi.....	56
<b>Şekil 4.10</b> : ITO yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı.....	58
<b>Şekil 4.11</b> : ITO/ZE-Ph yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	58
<b>Şekil 4.12</b> : ITO/ZE-1F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	58
<b>Şekil 4.13</b> : ITO/ZE-2F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	59
<b>Şekil 4.14</b> : ITO/ZE-3F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	59
<b>Şekil 4.15</b> : Modifiye edilmemiş ITO ve SAM ile modifiye edilmiş ITO yüzeylerinin kontak potansiyel farkı ölçümleri .....	60
<b>Şekil 4.16</b> : SAM modifiyeli ITO elektrotların ve modifiye edilmemiş ITO'nun iş fonksiyon değerlerinin enerji profili .....	61
<b>Şekil 4.17</b> : SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan geleneksel yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.....	63
<b>Şekil 4.18</b> : SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan geleneksel yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.....	65
<b>Şekil 4.19</b> : (a) ITO/ZE-Ph/MoO <sub>3</sub> ve (b) ITO/ZE-1F/MoO <sub>3</sub> elektrotlarının enerji diyagramı .....	67
<b>Şekil 4.20</b> : (c) ITO/ZE-2F/MoO <sub>3</sub> ve (d) ITO/ZE-3F/MoO <sub>3</sub> elektrotlarının enerji diyagramı .....	67
<b>Şekil 4.21</b> : (a) ZE-Ph ve (b) ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F molekülleri kullanılarak üretilen geleneksel yapıdaki güneş hücre yapısının katmanlara göre enerji diyagramı .....	68
<b>Şekil 4.22</b> : Moleküler dipol moment yönelimi .....	69
<b>Şekil 4.23</b> : Geleneksel yapıda hazırlanan organik güneş hücrelerinden elde edilen dalga boyuna karşılık IPCE değerlerini gösteren grafik .....	71
<b>Şekil 4.24</b> : TiO <sub>2</sub> ince filminin XRD desenleri .....	72
<b>Şekil 4.25</b> : TiO <sub>2</sub> ince filminin XPS ile yapısal analizleri.....	72
<b>Şekil 4.26</b> : Titanyum 2p orbital seviyesine ait XPS spektrumu.....	73
<b>Şekil 4.27</b> : TiO <sub>2</sub> ince filmin AFM görüntüsü.....	74
<b>Şekil 4.28</b> : TiO <sub>2</sub> İnce filminin ( $\alpha hv$ ) <sup>2</sup> ye karşılık hv grafiği .....	74
<b>Şekil 4.29</b> : TiO <sub>2</sub> yüzeyinde kaplı SAM moleküllerin döngüsel voltametrik eğrileri .....	75

<b>Şekil 4.30</b> : ITO/TiO <sub>2</sub> yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı.....	77
<b>Şekil 4.31</b> : ITO/TiO <sub>2</sub> /MK116 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	77
<b>Şekil 4.32</b> : ITO/TiO <sub>2</sub> /MK118 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	78
<b>Şekil 4.33</b> : ITO/TiO <sub>2</sub> /MK120 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı .....	78
<b>Şekil 4.34</b> : Modifiye edilmemiş TiO <sub>2</sub> ve SAM ile modifiye edilmiş TiO <sub>2</sub> yüzeylerinin kontak potansiyel farkı ölçümleri .....	79
<b>Şekil 4.35</b> : SAM modifiyeli TiO <sub>2</sub> elektrotların ve modifiye edilmemiş TiO <sub>2</sub> 'nin iş fonksiyon değerlerinin enerji profili .....	80
<b>Şekil 4.36</b> : SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.....	82
<b>Şekil 4.37</b> : SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.....	84
<b>Şekil 4.38</b> : SAM molekülleri kullanılarak üretilen geleneksel yapıdaki güneş hücre yapısının katmanlara göre enerji diyagramı .....	85
<b>Şekil 4.39</b> : Moleküler dipol yönelimi.....	85
<b>Şekil 4.40</b> : Devrik yapıda hazırlanan organik güneş hücrelerinden elde edilen dalga boyuna karşılık IPCE değerlerini gösteren grafik .....	86

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\alpha$	Lineer soğurma katsayısı
°	Derece
°C	Celcius
Å	Angstrom
Al	Alüminyum
As	Arsenik
a-Si	Amorf silisyum
B	Bor
c	Işık hızı
Ca	Kalsiyum
cm	Santimetre
E	Elektrik alan
e	Elektron yükü
$E_c$	İletkenlik bandının en alt seviyesi (minimumu)
$E_f$	Fermi seviyesi
$E_g$	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
$E_v$	Değerlik bandının üst enerji seviyesi (maksimumu)
FF	Dolum faktörü
fs	Femtosaniye
g	Gram
Ge	Germanyum
h	Planck sabiti
hy	Fotonun enerjisi
In	İndiyum
$I_0$	Karanlık akım

<b>I</b> <sub>difüzyon</sub>	Difüzyon akımı
<b>I</b> <sub>drift</sub>	Sürüklenme akımı
<b>I</b> <sub>L</sub>	Fotoakım
<b>I</b> <sub>m</sub>	Maksimum akım
<b>I</b> <sub>sc</sub>	Kısa devre akımı
<b>J</b>	Joule
<b>k</b>	Boltzmann sabiti
<b>K</b>	Kelvin
<b>m</b>	Kütle
<b>ml</b>	Mililitre
<b>M</b>	Molar
<b>Mg</b>	Magnezyum
<b>Mo</b>	Molibdenyum
<b>nm</b>	Nanometre
<b>O</b>	Oksijen
<b>P</b>	Fosfor
<b>P</b> <sub>in</sub>	Güneş hücresi üzerine düşen toplam ışınım
<b>Pt</b>	Platin
<b>s</b>	Saniye
<b>Si</b>	Silisyum
<b>T</b>	Termodinamik sıcaklık derecesi
<b>Ti</b>	Titanyum
<b>V</b>	Gerilim
<b>V</b> <sub>bi</sub>	İç potansiyel (built in potential)
<b>V</b> <sub>m</sub>	Maksimum voltaj
<b>V</b> <sub>oc</sub>	Açık devre gerilimi
<b>W</b>	Watt
<b>η</b>	Verim
<b>μl</b>	Mikro litre



## Kısaltmalar

**AM**

**AFM**

**CdTe**

**CI(G)Se**

**CIS**

**CPD**

**CV**

**DMF**

**DSSC**

**EtOH**

**HOMO**

**IPCE**

**ITO**

**KPFM**

**LED**

**LUMO**

**MIM**

**MoO<sub>3</sub>**

**NiO**

**OH<sup>-</sup>**

**OLED**

**OTFT**

**P3HT**

**PC<sub>60</sub>M**

**PC<sub>70</sub>M**

**PEDOT:PSS**

**PEG**

**SAM**

## Açıklamalar

Hava kütlesi (air mass)

Atomik kuvvet mikroskobu

Kadmiyum tellür

Bakır indiyum galyum selenit

Bakır indiyum selenit

Yerel kontak potansiyel farkı

Döngüsel voltametri

Dimetilformamit

Boya duyarlı güneş hücresi

Etanol

En yüksek dolu moleküler orbital

Gelen fotonun serbest yük taşıyıcısı çevirim verimliliği

İndiyum kalay oksit

Kelvin uç kuvvet mikroskobu

Işık yayan diyot

En düşük boş moleküler orbital

Metal-yalıtkan-metal

Molibdenyum trioksit

Nikel oksit

Hidroksil grubu

Organik ışık yayan diyot

Organik ince film transistor

poli (3-hekziltiyofen)

6,6-fenil-C<sub>61</sub>-bütirik asit metil ester

6,6-fenil-C<sub>71</sub>-bütirik asit metil ester

poli (3,4-etilendioksitiyofen):poli (stiren sülfonat)

Poli etilen glikol

Kendiliğinden organize olan tek tabaka moleküller

<b>SiO<sub>2</sub></b>	Silisyum dioksit
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Kalay dioksit
<b>Ti(OPr)<sub>4</sub></b>	Titanyum (IV) isopropoksit
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanyum dioksit
<b>UV-Vis</b>	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Vanadyum oksit
<b>WO<sub>3</sub></b>	Tungsten oksit
<b>XPS</b>	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
<b>XRD</b>	X-ışını kırınımı
<b>ZnO</b>	Çinko oksit

## 1. GİRİŞ

Dünyadaki nüfusun artmasıyla doğru orantılı olarak büyüyen enerji talebi ve iklim değişikliği konusundaki artan endişeler, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan güneş enerjisi, kaynağının sonsuz olması ve dünya üzerinde bulunan herhangi bir yerde bu kaynağa ulaşılabilmesi açısından önemli bir yere sahiptir. Dünya üzerine düşen toplam güneş enerjisinin miktarı, hayatın devamlılığını koruyabilmesi için gerekli olan enerji tüketiminden beş kattan daha fazladır.

Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarıiletken temelli aygıt güneş hücresi adı verilmektedir. Fotovoltaik güneş sistemlerinin ilk uygulaması kristal silisyumun hakim olduğu birinci nesil güneş sistemleridir. Yapılan Ar-Ge çalışmaları sonucunda birinci nesil güneş sistemlerine alternatif olarak geliştirilen geniş alanlı fotovoltaik güç sistemlerinde kullanılan ikinci nesil ince film güneş sistemlerinin başlıcaları amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum selenit (CIS) veya bakır indiyum galyum selenit (CI(G)Se) teknolojileridir.

Üçüncü nesil olarak adlandırılan organik yarıiletken tabanlı güneş hücrelerinin basit tekniklerle üretilebilmeleri, maliyetlerinin düşük olması, esnek yüzeylere kaplanabilmeleri ve organik malzemeye bağlanan fonksiyonel gruplarla elektriksel özelliklerinin geliştirilebilir olmasından dolayı inorganik tabanlı güneş hücrelerine göre oldukça avantajlıdır (Tang, 1986; Brabec ve ark., 2001; Shaheen ve ark., 2001; Sarıçiftçi ve Herald, 2004; Lungenschmied ve ark., 2007; Serap ve ark., 2007; Krebs ve ark., 2009). Genel olarak organik güneş hücreleri, n-tipi (akseptör) özellikli fulleren türevleri ve p-tipi (donör) özellikli  $\pi$ -konjuge polimer organik yarıiletkenlerin nano boyutlarda iç içe girmiş ağ yapısından oluşan yığın heteroeklemlerden oluşmaktadır. Burada, p-tipi özellik sergileyen polimer malzeme n-tipi özellik sergileyen fulleren türevinin etrafını sararak, moleküler boyutta film boyunca homojene yakın p-n eklem yapısı oluşturmaktadır. Böylece, ışık altında oluşan elektron-boşluk çifti moleküler boyutta kolaylıkla ayrışmaktadır. Organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcı mobilitelerinin ve dielektrik katsayılarının inorganik yarıiletkenlere kıyasla daha düşük olmasından dolayı, elektron ve boşlukların tekrar birleşmeden yapı içinde aldıkları difüzyon uzunlukları inorganik

yarıiletkenlere göre daha küçük olmaktadır. Bu nedenden dolayı yığın heteroeklem (bulk) organik güneş hücrelerinin performansı, iki katmanlı güneş hücre yapılarının performansına göre daha yüksektir.

İdeal bir güneş hücresinden maksimum performans elde etmek için seri direncin oldukça düşük, paralel direncin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca, foton uyarılma ile oluşan elektron-boşluk çiftinin ayrışması, ayrılan bu yük taşıyıcılarının transferi ve elektrotlarda toplanması da güneş hücresinin performansını etkileyen önemli faktörlerdir. İletken polimer poli (3,4-etilendioksitiyofen):poli (stiren sülfonat) (PEDOT:PSS), yüksek iş fonksiyonu değeri, görünür bölgedeki yüksek geçirgenliği ve yüksek boşluk taşıyıcı mobilitesi gibi özelliklerinden dolayı geleneksel organik güneş hücre yapısındaki iletken pozitif elektrot indiyum kalay oksit (ITO) üzerinde anot tampon tabaka olarak kullanılmaktadır (Woo-Jun ve Paul, 2008; Ziyang ve ark., 2011; Xi ve ark., 2012). Ancak, PEDOT:PSS/ITO ara yüzeyindeki kararsızlıklar, PEDOT:PSS yapısının oldukça asidik olması ve çözünenin su olmasından dolayı güneş hücresinin performansını önemli ölçüde düşürmektedir (De Jong ve ark., 2000). Bu kararsızlıkları ortadan kaldırmak amacıyla anot ve katot tampon tabaka olarak geçiş metal oksitlerin kullanımı oldukça yaygındır. Katot tampon tabaka olarak molibdenyum trioksit ( $\text{MoO}_3$ ), vanadyum oksit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), nikel oksit ( $\text{NiO}$ ) ve tungsten oksit ( $\text{WO}_3$ ) gibi geçiş metal oksitleri kullanılırken, katot tampon tabaka olarak titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ve çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) gibi geçiş metal oksitler kullanılmaktadır.

Geçiş metal oksitler çevresel kararlılıkları, güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek optiksel geçirgenlikleri, iletkenliği yüksek yarıiletken özellik göstermeleri, kolay sentezlenebilir olmaları, iletken ITO elektrot ile iyi bir omik kontak oluşturmaları ve yüksek taşıyıcı mobilite değerlerine sahip olmalarından dolayı organik güneş hücre uygulamalarında tampon tabaka olarak kullanılmaktadırlar (Song ve ark., 2012). Organik güneş hücresinden yüksek verim elde edebilmek için iletken ITO metal elektrot ile organik malzeme arasında iyi bir omik kontak yapısı kurulması gerekmektedir (Sandro, 2014). Çünkü ITO metal elektrot ile organik malzemeler arasındaki iş fonksiyonu değerlerindeki uyumsuzluklar ve ITO/organik ara yüzeyindeki tuzak durum yoğunluklarının yüksek olması nedeniyle bu ara yüzeyindeki zayıf omik kontak yapısı, organik güneş hücre verimini önemli ölçüde düşürmektedir. Bu doğrultuda, düşük iş

fonksiyonuna sahip olan  $TiO_2$  ve  $ZnO$  gibi geçiş metal oksitlerin fermi seviyeleri ile n-tipi fulleren türevi organik yarıiletkenin LUMO enerji seviyesinin eşleşmesinden dolayı devrik güneş hücrelerinde iletken ITO üzerinde katot tampon tabaka olarak kullanılmaktadırlar (Jin ve ark., 2006; Waldauf ve ark., 2006; Tingbin ve ark., 2010; Rui ve ark., 2014; Varun ve ark., 2015). Yüksek iş fonksiyonuna sahip olan  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $NiO$  ve  $WO_3$  iletkenlik bandı seviyelerinin p-tipi organik yarıiletkenin HOMO enerji seviyesi ve iletken ITO'nun iş fonksiyonu ile uyumlu bir yapıya sahip olmalarından dolayı geleneksel güneş hücrelerinde anot tampon tabaka olarak görev almaktadırlar (Song ve ark., 2012). Ancak, geçiş metal oksit yüzeylerinde bulunan hidroksil grupları ( $OH^-$ ) sızıntı akımına neden olan yüksek tuzak seviyelerini oluşturmakta ve dolayısıyla metal oksit/organik arayüzeyinde yük taşıyıcılarının rekombinasyonunu arttırmaktadır. Metal oksit yüzeyindeki tuzak seviyelerini engellemek, iş fonksiyonlarını değiştirmek ve metal oksit/organik ara yüzeyindeki yük taşıyıcı ayrışmasını arttırmak amacıyla arayüzey modifiye tekniklerinden biri olan kendiliğinden organize olan moleküller (SAM) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Campbell ve ark., 1996; Michael, 2014).

SAM molekülleri, üzerine kaplanacağı yüzeydeki serbest enerjileri yüksek olan atomlara gaz ya da sıvı fazda kimyasal olarak hidrofilik özellikteki baş grup moleküllerinin tutunması ile iki boyutlu olarak yüzey üzerinde dizilmektedirler (Michael, 2014). Bu ara yüzey modifiye etme tekniği kolay, hızlı ve basit uygulanabilir olmasından dolayı elektronik cihazların performanslarını geliştirmek için oldukça önemlidir. SAM molekülleri ışık yayan diyot uygulamalarında aktif olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar ile SAM malzemelerinin sadece yüzey özelliklerini değiştirmekle kalmayıp yapının enerji band değerlerinde de değişimler ortaya çıkartmaktadır. Organik güneş hücreleri üzerine yapılan araştırmaların ise büyük bir kısmı ITO/organik ve  $ZnO$ /organik ara yüzeyindeki kusurları SAM molekülleri kullanarak cihaz performansını arttırmaya yöneliktir.

Bu tezde, anot tampon tabak olarak  $MoO_3$  yapısının yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla 4-(5'-fenil-2,2'-bitien-5-il) benzoik asit (ZE-Ph), 4-[5'-(4-florofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit (ZE-1F), 4-[5'-(3,5-diflorofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit (ZE-2F) ve 4-[5'-(3,4,5-triflorofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit (ZE-3F) SAM molekül yapılarının kullanılması ile  $MoO_3$ /SAM hibrit elektrot yapısının geleneksel organik güneş

hücrelerinin aydınlık altındaki performansları üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, katot tampon tabaka olarak  $TiO_2$  yapısının yüzeyini modifiye etmek amacıyla da 4'-[bis4-(hegziloksi) fenil] amino bifenil-4-karboksilik asit (MK-116), 4'-[bis-4-(hegziloksi) fenil] amino bifenil-3,5-dikarboksilik asit (MK-118) ve 4'-[1-naftil(fenil) amino] bifenil-4-karboksilik asit (MK120) moleküllerinin  $TiO_2$ /SAM hibrit elektrot yapısında kullanılarak devrik organik güneş hücrelerinin aydınlık altında performansları üzerindeki etkileri incelenmiştir.  $MoO_3$  ve  $TiO_2$  yapısının elde edilmesinde sol-jel tekniği kullanılmış ve SAM moleküllerinin bu yapılar üzerine dizilmesi ile ortaya çıkan sonuçlar tartışılmıştır. Daha sonraki çalışmada ITO yüzeyi üzerine SAM molekülleri dizilerek vakum ortamında  $MoO_3$  yapısının buharlaştırma tekniği ile ITO/SAM yapısı üzerine kaplanması sonucu, güneş hücresi performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Güneş Hücresinin Çalışma Prensibi

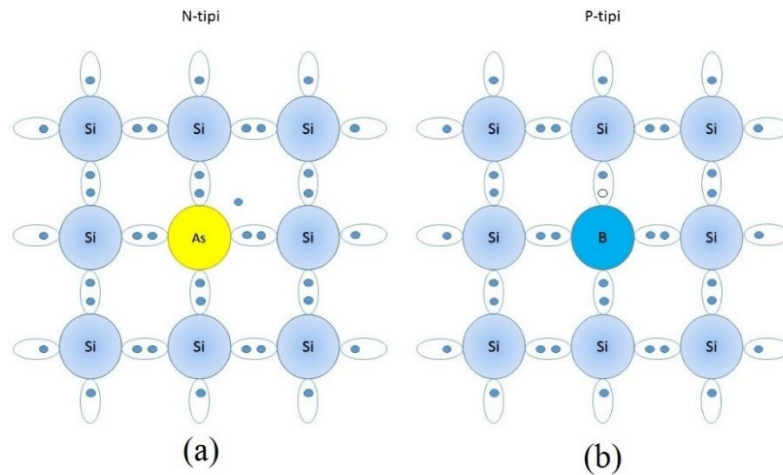
Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarıiletken temelli aygıt güneş hücresi adı verilir. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi “fotoelektrik etki” olarak bilinen fizik kuramına dayanmaktadır. Bu kurama göre, havası boşaltılmış bir cam tüpteki metal elektrotlardan biri yeterli enerjiye sahip fotonlar ile bombardıman edildiğinde metal yüzeyinden elektronlar kopmaktadır. Diğer elektrot daha yüksek potansiyelde tutulduğunda kopan elektronları çekmekte ve kopan elektron sayısı ile orantılı bir akım meydana gelmektedir. Eğer diğer elektrot daha düşük potansiyelde tutulursa elektronlar ile elektrot arasında bir itme oluşmaktadır. Bu durdurucu potansiyel engeli nedeniyle kopan elektronlar kolayca elektrota ulaşamazlar ve sadece bu itici potansiyeli yenebilecek kinetik enerjiye sahip elektronlar ikinci elektrota ulaşabilmektedirler. İtici potansiyel artırıldığında diğer elektrota fotoelektron ulaşamaz ve akım gittikçe azalır ve durdurucu potansiyel değerine geldiğinde sıfır olur. İki elektrot arasına iletken bir tel bağlanarak elektronların bir uçtan diğer uca akması sağlanmaktadır (Karaoğlu, 2008).

Yarıiletken malzemelere verilebilecek en iyi örnekler silisyum ve germanyum atomlarından oluşan kristal yapılardır. Bu kristal atomlarının son yörüngelerinde yer alan elektronlar arasında kovalent bağ (elektron paylaşımı) yapısı bulunur. Katılarda atomların en dış orbitaldeki valans (değerlik) elektronlarının bulunduğu band valans bandını oluşturur ve bu bandın üst enerji seviyesi (maksimumu)  $E_v$  ile gösterilir. En alt seviyedeki bu valans bandında mevcut enerji seviyelerinin her birinde bir elektron bulunacak şekilde doludur. Bu enerji seviyelerinin hiçbirinde serbest elektron yoktur ve hiçbir atom iyonize olmamıştır. Valans bandının üstünde bulunan ve tamamen boş olan enerji bandına ise iletkenlik bandı denir ve iletkenlik bandının en alt seviyesi (minimumu)  $E_c$  ile gösterilir. Bu iki band arasında yarı elektron serbest modelinin sonucu olarak serbest yük taşıyıcılarının bulunmasının yasak olduğu yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) mevcuttur.

Yük taşıyıcı sayısını değiştirmek yani yarıiletkenlerin iletkenlik özelliklerini değiştirmek, bu yarıiletkenlere dışarıdan eser miktarda katılan yabancı atomlarla yapılabilir. Yarıiletkenlerin elektriksel özelliklerini değiştirilmesini sağlayan bu işleme katkılama

(doping) adı verilir. Katkılama işlemi milyon sayıdaki atom içine dışarıdan bir tane yabancı element ya da atomun eklenmesi işlemidir ve bu işlemde kesinlikle katkı yapılan yarıiletkenin enerji bantları ve kristal yapısı değişmez. Yarıiletken malzemeye eklenen atomlar ya elektron verici (donör) ya da elektron alıcı (akseptör) olarak görev yaparlar.

Yarıiletkenler katkılandıkları malzemelere göre n-tipi ve p-tipi katkılama olmak üzere ikiye ayrılırlar. P-tipi katkılama, silisyum kristali içine grup 3B elementlerinden olan bor (B), indiyum (In) gibi atomlardan biri eklenerek yapılmaktadır. Silisyum kristali nötr bir halde  $T=0^{\circ}\text{K}$ 'de hala mükemmel bir yalıtkandır. Dışarıdan yeteri kadar ısı enerjisi verildiğinde ise, grup 3B atomunun silisyum kristali ile yapacak olduğu eksik kovalent bağı tamamlamak için komşu silisyum atomlarından bir elektron alarak bağını tamamlar. Diğer silisyum atomu eksik elektrondan dolayı pozitif yüklü hale gelirken grup 3B atomu negatif yüklüdür. Silisyum kristali içine katılan grup 3B elementinin atomları silisyumun yasak enerji aralığı içinde yeni enerji seviyelerinin yaratılmasına neden olur. Grup 3B atomları silisyumun valans bandından elektron alarak iyonlaşmalarından dolayı akseptör adını alır. N-tipi katkılama ise, son yörüngesinde beş elektrona sahip grup 5B elementlerinden olan fosfor (P), arsenik (As) atomlarından eser miktarda silisyum kristali içine eklenmesiyle kovalent bağlarını tamamlayarak kristal yapı oluşur.  $T=0^{\circ}\text{K}$ 'de, beş elektron grup 5B elementi atomunun yanındadır ve silisyum kristali yalıtkan özelliğini korumaktadır. Dışarıdan yeteri kadar ısı enerjisi verildiğinde ise, beşinci elektron grup 5B elementi atomunu terk edip kristal içinde serbestçe dolaşarak iletkenliği sağlar (Şekil 2.1). Bundan dolayı, Grup 5B elementi donör adını alır.



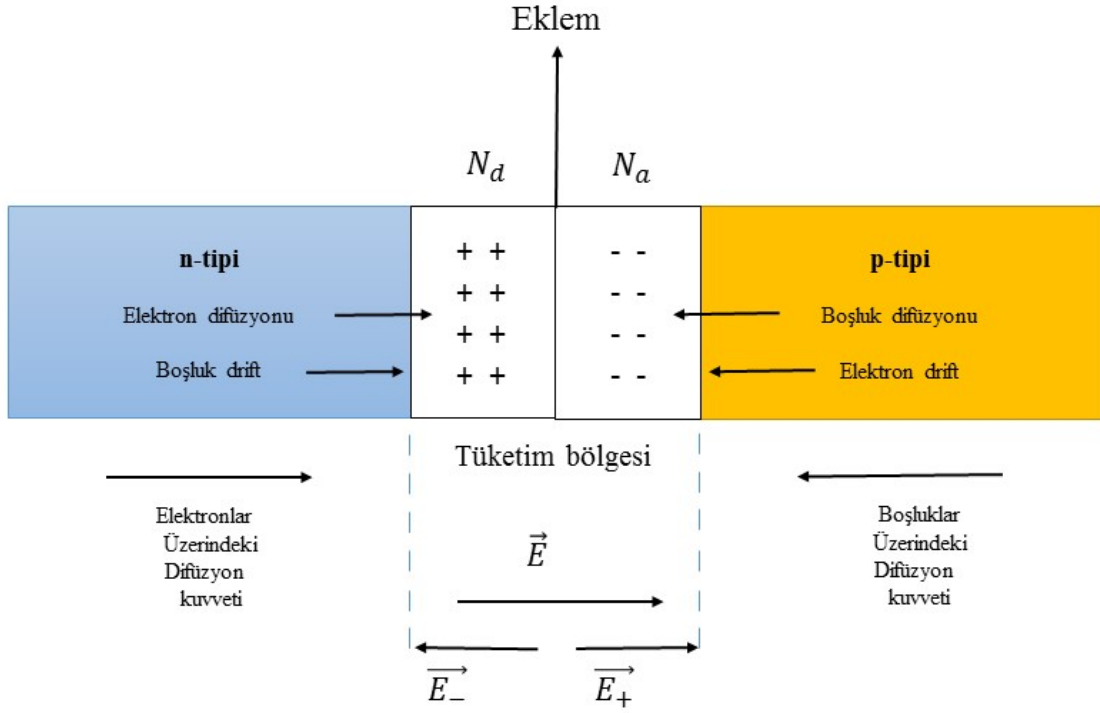
**Şekil 2.1.** (a) Arsenik katkılanmış, (b) Bor katkılanmış silisyum kristali



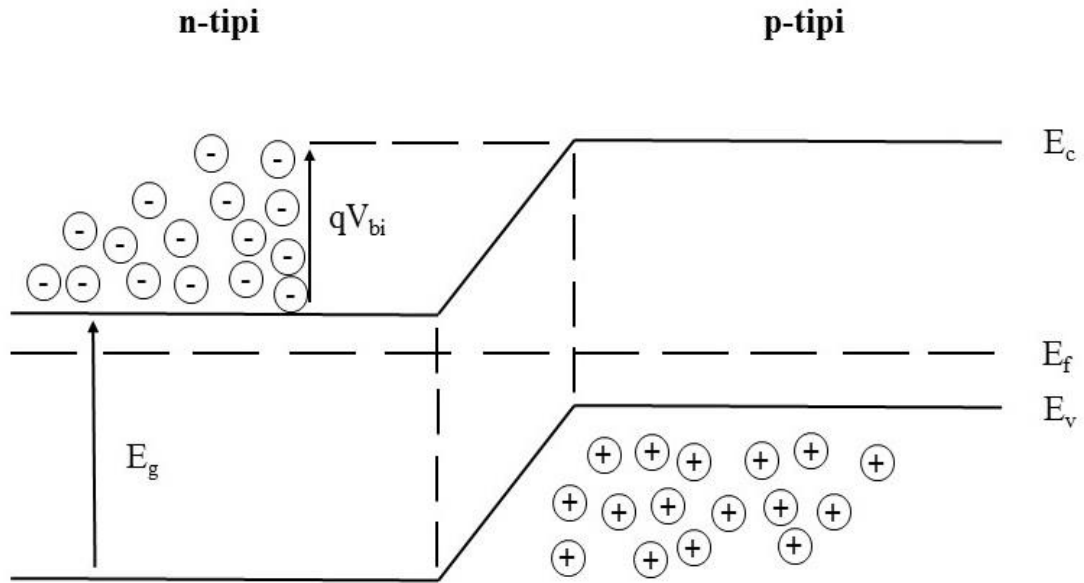
Bir n-tipi ve bir p-tipi iki yarıiletkenin fiziksel olarak bir araya getirilmesi sonucu p-n tipli yeni eklem meydana gelir. Bu p-n eklemi homoeklemler (homojunctions) ve heteroeklemler (heterojunctions) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Homoeklemler aynı tür yarıiletkenden oluşturulmuş p-n eklemelerdir. Örnek olarak n-Si:p-Si veya n-Ge:p-Ge verilebilir. Heteroeklemler ise farklı türden yarıiletkenlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Örnek olarak Si:Ge verilebilir. Heteroeklemler farklı yasak enerji aralıklarına sahip yarıiletkenlerden oluştuğundan dolayı, p-n arayüzeyinde süreksizlikler meydana gelir, yani kuantum kuyuları oluşur. Homoeklem yapılar ise, aynı tür yarıiletkenlerden dolayısıyla eşit yasak enerji aralıklarına sahip olduklarından bu süreksizlikler meydana gelmez (Neamen, 1992).

Bir p-n eklemesinde, kavşağın p tarafında çoğunluk yük taşıyıcısı boşluklar ve yük nötrallığını sağlayan sabit yük merkezleri negatif iyonize olmuş akseptör safsızlık atomları, n tarafında ise çoğunluk yük taşıyıcıları serbest elektronlar ve sabit yük merkezleri pozitif iyonize olmuş donör safsızlık atomları bulunmaktadır. Termal dengede, her bölgede serbest yük taşıyıcısı ile zıt yüklü ve hareketsiz safsızlık atomlarının sayısı aynı olduğundan yük dengesi korunur. Kavşak bölgesinde ise, p ve n-tipi yarıiletkenler birleştirildikten hemen sonra yük taşıyıcı yoğunluklarının ani değişmesiyle ( $E_f$  seviyeleri farklı) büyük bir konsantrasyon gradiyenti meydana gelir. Böylece, p-tipi yarıiletkendeki serbest yük taşıyıcısı olan boşluklar n-tipi bölgeye doğru, n-tipi yarıiletkendeki serbest yük taşıyıcısı olan elektronlar ise p-tipi bölgeye doğru difüzyon yaparlar ve kavşakta bir akım meydana getirirler. Bu geçişlerin sonucunda, yerel elektrik yük dengesi bozulur ve kavşağın n-tipi tarafında (+) yüklü donör fazlalığı, p-tipi tarafında da (-) yüklü akseptör fazlalığı doğar. Donör ve akseptör iyonlarından oluşan yük tabakası nedeniyle yönü n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye doğru olan iç elektrik alan oluşur. Elektrik alanın şiddeti yük taşıyıcılarının p-n temas yüzeyini aşmalarına engel olacak değere ulaştığında denge kurulur. P ve n-tipi bölge arasında kalan son derece ince ve hiçbir yük taşıyıcısının bulunmadığı, sadece sabit yük merkezlerinin bulunduğu bir geçiş bölgesi oluşur. Hareketli yüklerden arınan bu bölgeye tüketim bölgesi (depletion region), uzay yük bölgesi (space charge region) veya geçiş bölgesi (transition region) adı verilir (Şekil 2.2). Dışarıdan bir elektrik alan uygulanmadığı zaman denge durumundaki bir p-n eklemi üzerinden geçen net akım sıfıra eşittir. Potansiyel engeli aşarak karşıya geçen serbest yük taşıyıcılarının oluşturduğu akım  $I_{difüzyon}$ , tüketim bölgesinde oluşan elektron ve boşluk

yük çiftlerinin oluşturduğu akım  $I_{drift}$  ile dengelenmektedir. Eğer p-n eklemının uçlarına büyüklüğü değiştirilerek dış bir elektrik alan uygulanırsa, eklem üzerinden geçen akım değiştirilebilir.

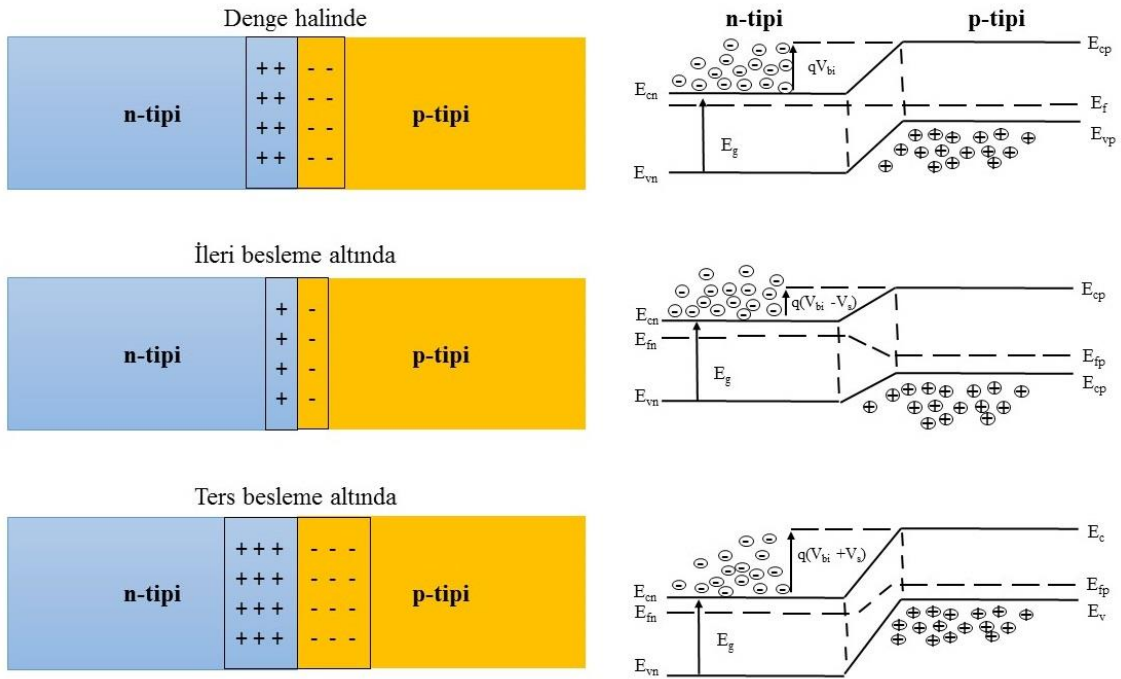


Şekil 2.2. P-n eklemde tüketim bölgesi ve elektrik alan oluşumu



Şekil 2.3. P-n homoekleminde band yapısındaki değişim

N-tipi ve p-tipi yarıiletkenlerin fermi enerji seviyeleri farklı olduğu için tüketim bölgesinde bantlar  $qV_{bi}$  enerji değeri kadar bükülürler ve Şekil 2.3’de görüldüğü gibi oluşan bu potansiyele iç potansiyel (built-in potential) adı verilir. P-n eklemine uygulanan gerilim (pozitif veya negatif) ile sistem boyunca fermi enerji seviyesi değişir. Pozitif gerilimin p-tipi bölgeye, negatif gerilimin n-tipi bölgeye uygulandığı duruma ileri besleme durumu denir ve potansiyel engel uygulanan gerilim ( $V_s$ ) kadar azaltılır. Çoğunluk yük taşıyıcılarının tüketim bölgesi üzerinden karşı bölgeye geçmesini engelleyen elektrik alan azaldığı için eklem üzerinden geçen akım üstel olarak artar. Pozitif gerilimin n-tipi bölgeye, negatif gerilimin p-tipi bölgeye uygulandığı duruma ise ters besleme durumu denir. Uygulanan gerilimden kaynaklanan elektrik alan ile içsel alan aynı yönde olduğu için eklem bölgesindeki elektrik alan daha da büyüyeceğinden Şekil 2.4’den görüleceği üzere tüketim bölgesi genişler. Bunun sonucunda, yük taşıyıcılarının karşıya geçmeleri zorlaşır ( $I_{dif}=0$ ) ve karanlık akım ( $I_0$ ) oluşur.



**Şekil 2.4.** Denge durumunda, ileri ve geri besleme altında p-n eklem enerji band diyagramı değişimi

İdeal bir p-n eklemine toplam akım boşaltılmış bölge boyunca sabit olan elektron ve boşluk akımlarının toplamına eşittir. P-n eklemine toplam akım;

$$I(V) = I_0 \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) \quad (1)$$

ifadesi ile verilir. Burada V; uygulanan ters (geri) veya ileri besleme durumundaki voltaj değeridir.  $I_0$  ise ters doyum akımı, karanlık akım (reverse-saturation current) , e; elektron yükü ( $1,6 \times 10^{-19}$  C), k; Boltzmann sabiti ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K), T; sıcaklıktır (Neamen, 1992). Bir güneş hücresinin p-n eklemi üzerine düşen fotonun enerjisi ( $h\nu$ ) yasak enerji aralığından daha düşük ( $h\nu < E_g$ ) ise tüketim bölgesinde elektron boşluk çifti oluşmayacağı için enerji dönüşümüne katkıda bulunmazlar. P-n eklemi üzerine düşen fotonların enerjisi yasak enerji aralığına eşit veya büyük ( $h\nu \geq E_g$ ) olduğunda tüketim bölgesinde ve ayrıca n ve p-tipi bölgelerde elektron-boşluk (eksiton) çifti oluşur. Tüketim bölgesinde oluşan eksitonlar iç elektrik alandan dolayı yeniden birleşmeye (rekombinasyon) fırsat bulamadan elektronlar çoğunluk yük taşıyıcısı olduğu n-tipi bölgeye ve boşluklar çoğunluk yük taşıyıcısı olduğu p-tipi bölgeye geçerek elektrik akımına katkıda bulunurlar. Ancak difüzyon mesafesinin dışında yaratılan eksitonlar tüketim bölgesine varana kadar elektron ve boşluk rekombinasyona uğrayarak akıma katkıda bulunmazlar.

Güneş hücresinin verimini hesaplamak için önemli parametreler kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) ve dolum faktörüdür (FF) (Şekil 2.5).  $I_{sc}$  devre üzerinde hiçbir direncin olmadığı durumda oluşan akımdır. Bir başka ifadeyle, devre üzerindeki voltaj sıfırdır ( $V=0$ ) ve fotoakıma eşit olur ( $I_{sc}=I_L$ ).  $V_{oc}$ , devre üzerinden akım geçmediği ( $I=0$ ) durumda oluşur. Dolum faktörü ise, ışıma altındaki bir güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum akım ( $I_m$ ) ile maksimum voltajın ( $V_m$ ) çarpımının, açık devre gerilimi ile kısa devre akımının çarpımına bölümüyle elde edilir (Sze, 1981). Ayrıca dolum faktörü bir güneş hücresinin ideal diyot karakteristiğine ne kadar yaklaştığını göstermektedir. Dolum faktörünün değeri sıfır ile bir arasında değişmektedir ve bu değer bire ne kadar yakınsa o kadar ideal güneş hücresine yakındır. Açık devre gerilimi ve dolum faktörü aşağıdaki şekilde ifade edilirler;

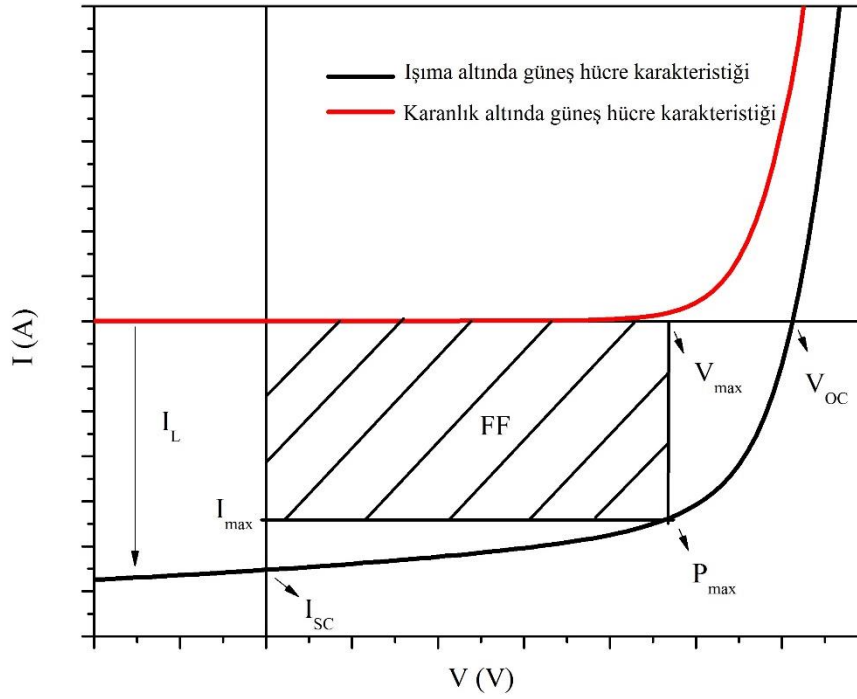
$$V = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_{sc}} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_{sc}} \right) \quad (2)$$

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3)$$

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak güneş hücresinin enerji dönüşüm verimliliği şu şekilde hesaplanır;

$$\eta = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (4)$$

Burada,  $P_{in}$ ; güneş hücresi üzerine düşen toplam ışınımı vermektedir.

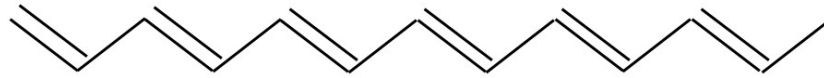


Şekil 2.5. Işıma ve karanlık altındaki güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği

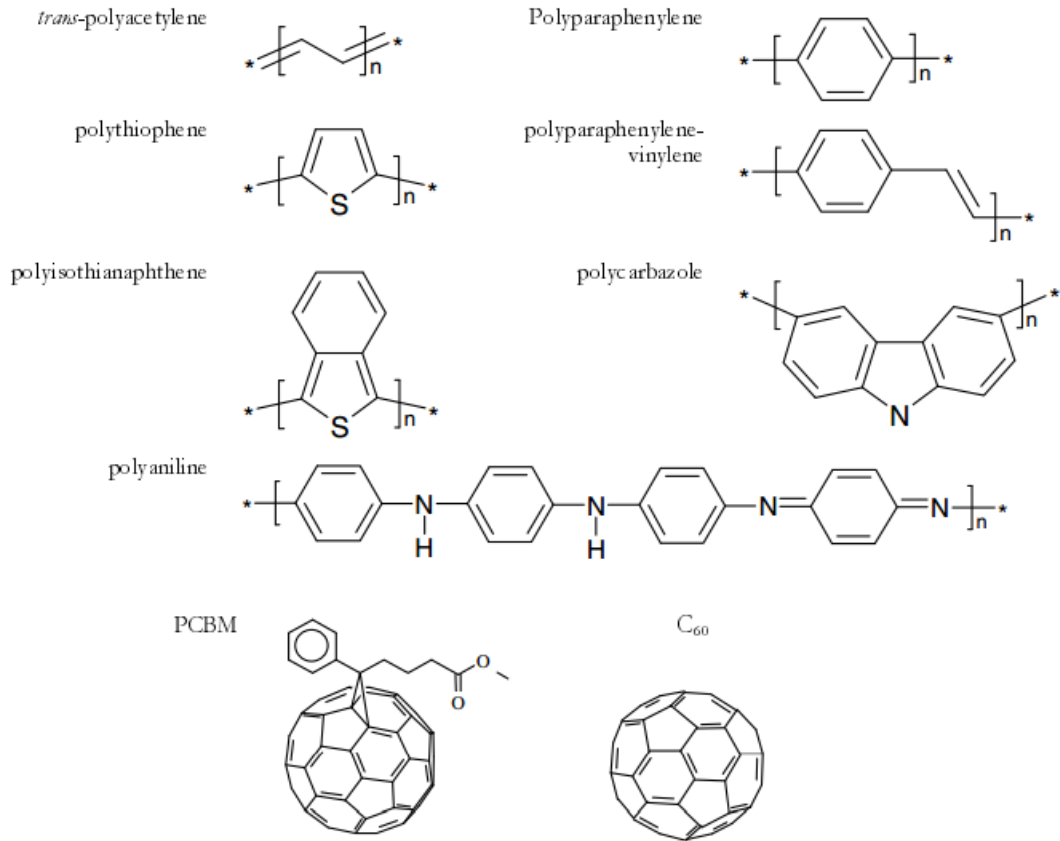
## 2.2. Organik Yarıiletkenler

Polimerlerin iletkenlik gösterebilmesi için ana zincir boyunca elektronların iletilmesini sağlayan uygun bağların bulunması gerekmektedir. Bu nedenle ana zincirinde konjuge çift bağları bulunduran polimerler kullanılmalıdır. Yani polimer, zincir yapısında sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan konjuge yapıya sahip

olmalıdır (Şekil 2.6). Tekli bağ sigma ( $\sigma$ ) bağı, çift bağı ise biri sigma diğeri de pi ( $\pi$ ) bağıdır. Fakat iyi bir iletkenlik için tek başına bu özellik yeterli değildir. Polimerin yapısına katkılama yapılarak, zincir boyunca elektronların çıkarılıp veya eklenmesiyle geride bir boşluk bırakması sağlanır. Geride kalan bu boşluğu bir başka seviyeden gelen elektronun doldurup yine gerisinde bir başka boşluk bırakmasıyla zincir boyunca bu hareket tekrarlanarak iyi bir iletkenlik elde edilir (Brabec ve ark., 2003).



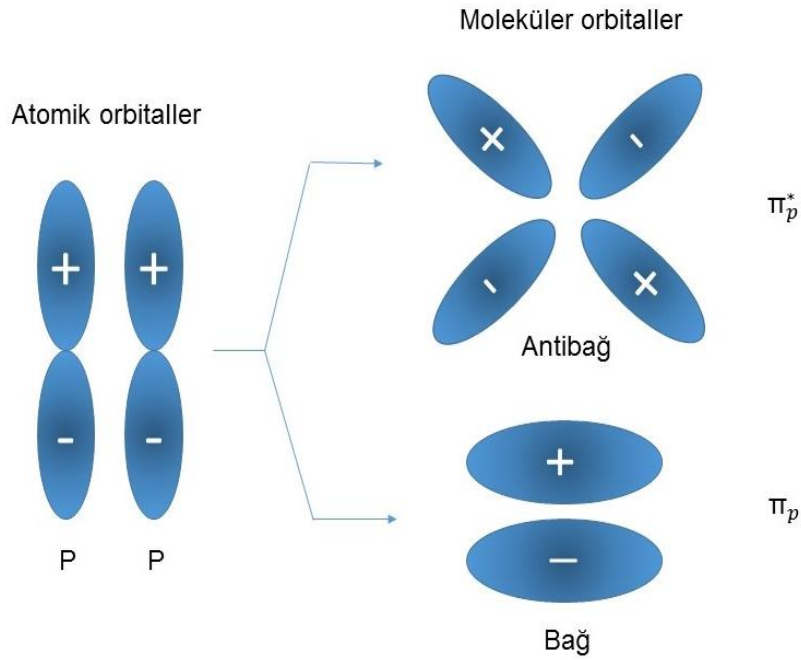
Şekil 2.6. Tek ve çift bağlardan oluşan konjuge yapı



Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan konjuge polimerler (Brabec ve ark., 2003)

Karbon orbitallerinin farklı türlerde hibritleşmesiyle tekli, çiftli ve üçlü bağ gibi farklı bağlanma türleri oluşmaktadır. Hibritleşme sırasında, ana zincirinde uzun konjugasyona sahip polimerlerde p-orbitallerinin örtüşmesi sonucunda  $\pi$ -konjuge bağları meydana

gelmektedir. İletkenliği meydana getiren bu  $\pi$  bağlarındaki  $\pi$  elektronlarıdır. Bu  $\pi$  elektronları delokalize olmakta ve organik molekül boyunca bu delokalize enerji seviyeleri üzerinden hareket etmektedir. Bu tür moleküllere “konjuge moleküller” ismi verilmektedir (Şekil 2.7). Atomik orbitallerinin örtüşmesiyle,  $\pi$  orbital bağı en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve  $\pi^*$  antibağı olan en düşük boş moleküler orbital (LUMO) olmak üzere iki moleküler orbital oluşur (Şekil 2.8). Burada HOMO enerji seviyesi yarıiletkenlerdeki valans bandına, LUMO enerji seviyesi de iletkenlik bandına karşılık gelmektedir. Organik malzemelerin elektriksel özelliklerini ve kullanım alanlarını belirleyen HOMO ve LUMO enerji seviyesi arasındaki enerji farkı da “yasak enerji aralığı” veya “band aralığı” olarak bilinmektedir. Yasak enerji aralığı organik malzemelerin optiksel ve elektiksel özelliklerini belirlemektedir.

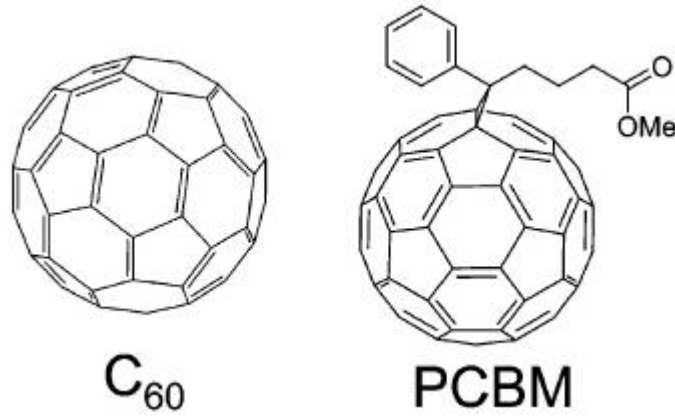


**Şekil 2.8.** Atomik orbitallerden oluşan moleküler orbitaller

### 2.2.1. N-tipi Organik Yarıiletkenler

60 tane karbon atomundan oluşan  $C_{60}$  (buckminster fullerene) molekülünün keşfedilmesiyle yeni ve geniş bir uygulama alanı yaratılmıştır (Kroto ve ark., 1985).  $C_{60}$  fullereni 12 beşgen ve 20 altıgenden oluşmaktadır (Şekil 2.9). N-tipi organik

yarıiletkenler yüksek elektron ilgileri nedeniyle yüksek hızda elektron yük taşıyıcısını ileten ve organik güneş hücrelerinde akseptör olarak kullanılan malzemelerdir. Fulleren türevlerinden olan 6,6-fenil-C<sub>61</sub>-bütirik asit metil ester (PC<sub>60</sub>M) ve 6,6-fenil-C<sub>71</sub>-bütirik asit metil ester (PC<sub>70</sub>M), polimer malzemeler ile aralarında gerçekleşen yüksek hızda (50 fs) yük transferi, yüksek mobilite değerleri (cm<sup>2</sup>/V.s) ve yığın (bulk) heteroeklem yapısındaki faz ayrımlarından dolayı organik güneş hücrelerinde akseptör malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zerza ve ark., 2001). PC<sub>60</sub>M ve PC<sub>70</sub>M' nin organik çözücülerde çözülebilir olması cam ve plastik yüzeylerde ince film olarak kaplanmalarına olanak sağlamaktadır.



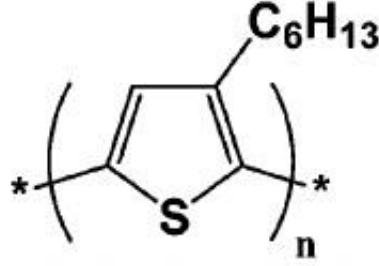
Şekil 2.9. C<sub>60</sub> ve PCBM kimyasal yapısı (Serap ve ark., 2007)

### 2.2.2. P-tipi Organik Yarıiletkenler

Organik moleküllerin kendi aralarındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri sayesinde moleküller arası yük transferi arttığından güneş hücre performansı artmaktadır (Rand ve Richter, 2014). Güneş hücrelerinde genellikle yapısından elektron verebilme (donör) özelliklerinden dolayı p-tipi polimer malzeme olarak elektronca zengin poli [2-metoksi-5-(2'etil-hekziloksi)-1,4-fenil-lene vinilen) (MEH-PPV), poli (3-hekziltiyofen) (P3HT) kullanılmaktadır. P3HT polimer malzemesinin HOMO enerji seviyesi 5,2 eV, LUMO enerji seviyesi ise 3,3 eV'dir (Jin ve ark., 2006). Bu enerji band değerleri konumu açısından donör-akseptör organik yarıiletken arayüzeyinde oluşan eksitonların ayrışması için gerekli olan enerji değerlerini oluşturmaktadır. Ayrıca, güneş spektrumunun görünür bölgesinde 650 nm'ye kadar uzanan soğurma özelliğine ve yük iletimini daha verimli hale getiren düzenli zincir



bağ yapısına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı organik güneş hücrelerinde en çok kullanılan boşluk yük taşıyıcı polimerik malzemedir (Serap ve ark., 2007). P3HT'nin organik çözücülerde çözülebilir olması cam ve plastik yüzeylerde ince film olarak kaplanmalarına olanak sağlamaktadır.

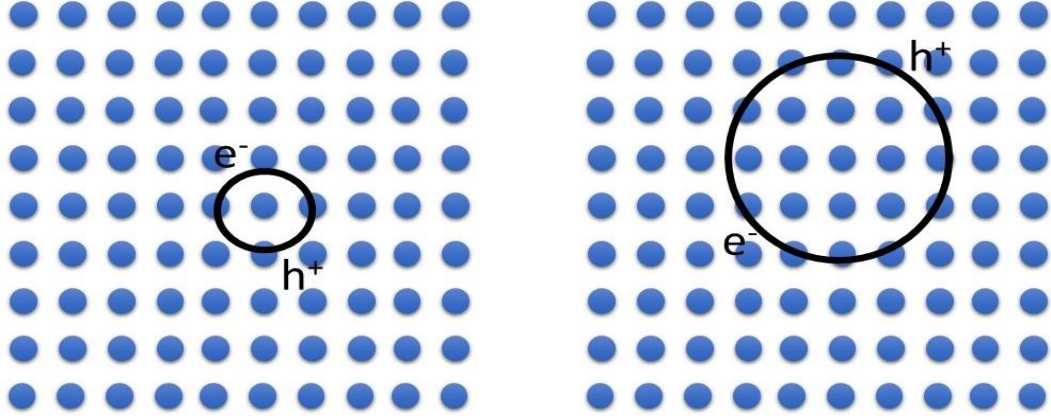


Şekil 2.10. P3HT kimyasal yapısı (Serap ve ark., 2007)

### 2.3. Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Organik güneş hücrelerinin inorganik güneş hücrelerine kıyasla üretim tekniklerinin kolay, hızlı ve ucuz olması, molekül yapılarına bağlanan farklı fonksiyonel gruplarla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilebilir olması, çözelti kaplama teknikleriyle kaplanabilir olmaları, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı fotovoltaik alanında başlıca çalışma konularından olmuştur (Gregg ve Hanna, 2003). Organik ve inorganik güneş hücrelerinin foton-yük taşıyıcı dönüşüm mekanizmaları birbirinden çok farklıdır. Organik malzemelerin dielektrik katsayılarının düşük olmasından dolayı gelen foton organik hücre tarafından soğurulduğunda elektron-boşluk (eksiton) çifti yaratılmasına sebep olur. Oluşan bu elektron-boşluk çifti Frankel eksitonları olarak adlandırılmakta ve birbirine oldukça sıkı olarak coulomb kuvveti ile bağlanmaktadır (eksiton yarıçapı yaklaşık 10 Å). Frenkel eksitonlarının bağlanma enerjisi 100-1000 meV arasındadır. İletkenlik frontier orbitaller üzerinden gerçekleşmekte ve yük taşıyıcı mobiliteleri 1cm<sup>2</sup>/V.s den düşüktür (Çizelge 2.1). İnorganik güneş hücrelerinde ise dielektrik katsayılarının yüksek olmasından dolayı gelen foton doğrudan serbest elektron-boşluk çifti yaratmaktadır. Elektron-boşluk arasındaki eksiton yarıçapı yaklaşık 100 Å olduğundan dolayı hemen hemen serbest olarak olan elektron ve boşluk çifti Wannier-Mott eksitonu olarak adlandırılır ve elektron-boşluk çiftini ayırmak oldukça kolaydır (Şekil 2.11). Eksiton bağlanma enerjileri ise 10-100 meV

arasındadır. İletkenlik enerji bantları üzerinden gerçekleşmekte olup, yük taşıyıcı mobiliteleri yaklaşık  $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'dir (Forrest, 2015).

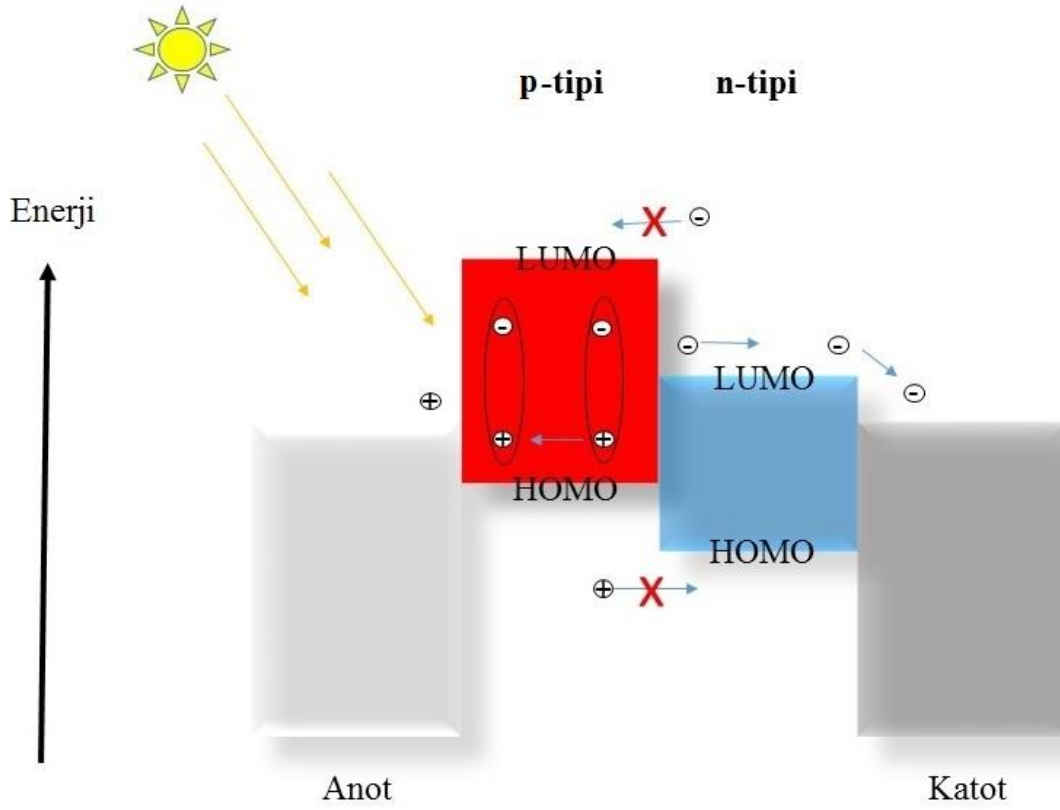


**Şekil 2.11.** (a) Frenkel eksitonu ve (b) Wannier-Mott eksitonu

**Çizelge 2.1.** Organik ve inorganik yarıiletkenlerin özelliklerinin karşılaştırılması

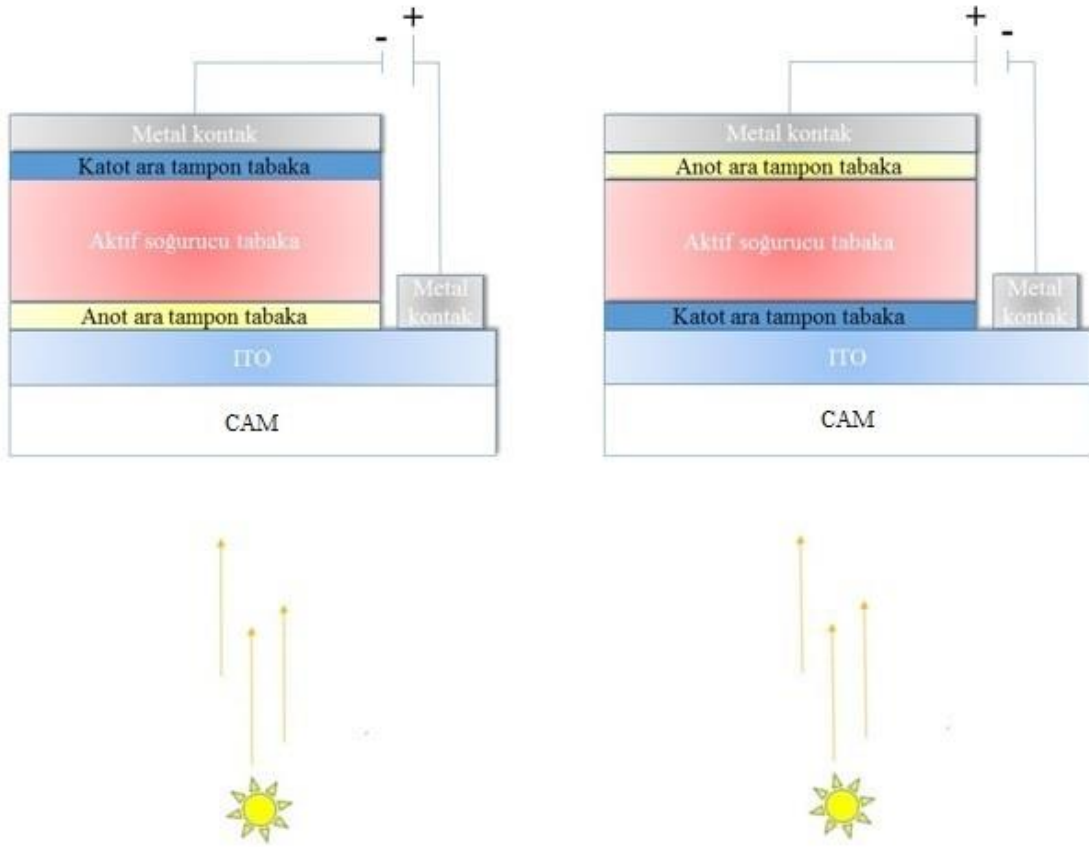
Özellikler	İnorganik	Organik
Yük mobilitesi	Yaklaşık $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$	$1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ daha düşük
İletkenlik seviyesi	Bantlar üzerinden	Frontier orbitaller üzerinden
Eksiton türü	Wannier-Mott	Frenkel
Eksiton bağlanma enerjisi	10-100 meV	100-1000 meV
Eksiton yarıçapı	Yaklaşık $100 \text{ Å}$	Yaklaşık $10 \text{ Å}$

Güneşten gelen fotonlar şeffaf elektrotu geçtikten sonra aktif organik katman tarafından soğurulur. Fotonların aktif organik tabaka tarafından soğurulmasıyla donör malzemenin HOMO enerji seviyesi uyarıldıktan sonra elektron-boşluk çifti oluşur. Oluşan bu eksiton çifti birbirine elektriksel olarak coulomb kuvvetiyle bağlıdır. Şekil 2.12'den görüleceği üzere yaratılan eksitonlar donör malzeme boyunca difüzyon uzunluğuna bağlı olarak yol alırlar. Donör/akseptör arayüzeyinde eksiton serbest elektron ve boşluk yük çiftlerine ayrılarak, donör malzemedan akseptör malzemeye doğru yüksek hızda yük transferi gerçekleşir (Zerza ve ark., 2001).



**Şekil 2.12.** Organik güneş hücresinin çalışma prensibi

Organik güneş hücreleri geleneksel ve devrik olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedirler. ITO güneş spektrumunun görünür bölgesindeki saydamlığı ve yüksek iletkenliği sayesinde geleneksel ve devrik yapıdaki güneş hücrelerinde saydam iletken oksit olarak çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. İletken oksit ITO, indiyum (III) oksit ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ve kalay dioksit ( $\text{SnO}_2$ ) nin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir ve iş fonksiyonu 4,7-4,8 eV arasındadır. Geleneksel organik güneş hücre yapısı, iletken oksit ITO anot elektrot ve katot elektrot arasında p-tipi ve n-tipi organik malzemelerin bir araya gelmesi sonucu oluşan sandviç yapıdan oluşmaktadır. Devrik organik güneş hücre yapısı ise, iletken oksit ITO elektrotun katot elektrot olarak kullanıldığı ve üzerine katot tampon tabaka olarak bir n-tipi bir yarıiletken, onun üzerinde organik p-n eklem aktif soğurucu tabaka, anot tampon tabaka ve en üstte metal kontak olmak üzere beş katmandan oluşan bir yapıya sahiptir.



**Şekil 2.13.** Geleneksel ve devrik organik güneş hücrelerinin yapısı

## 2.4. Organik Güneş Hücrelerinin Çeşitleri

### 2.4.1. Tek Katmanlı Güneş Hücreleri

Organik güneş hücresinin en basit formudur ve yapısı metal-yalıtkan-metal (MIM) şeklindedir. Organik yarıiletken malzeme iki metal elektrot arasına yerleştirilir. Genellikle elektrotlardan biri yüksek iş fonksiyonuna sahip iletken ITO ve diğer elektrot ise düşük iş fonksiyonuna sahip alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) gibi metallerdir. Tek katmanlı güneş hücrelerinin en büyük problemi, iki elektrot arasındaki iş fonksiyonundan kaynaklanan elektrik alanının MIM yapısı içerisinde oluşan elektron-boşluk çiftinin verimli şekilde ayırştırmaya yetmediği için düşük hücre verimliliğiyle sonuçlanmasıdır. Yapı içerisinde elektronlar elektrota ulaşmadan yarıiletken malzemedeki boşluk tipi yük taşıyıcısı ile rekombinasyona uğrayarak fotoakımda azalmaya neden olmaktadır.

### **2.4.2. İki Katmanlı (Bilayer) Heteroeklem Güneş Hücreleri**

İki katmanlı heteroeklem güneş hücreleri, iki iletken elektrot arasına p-tipi donör ve n-tipi akseptör iki organik yarıiletken malzemeyi birlikte yerleştirerek yapılmaktadır. Bu iki organik katmanın elektron ilgileri ve iyonlaşma enerjileri birbirinden farklıdır. Elektrostatik kuvvetle bağlı elektron-boşluk çifti ayrımı donör/akseptör arayüzeyinde gerçekleşmektedir. Yüksek elektron ilgisi ve iyonlaşma potansiyeline sahip malzeme n-tipi malzemedir. Gelen foton hem p-tipi hem de n-tipi malzeme tarafından soğurulmaktadır. Fakat p-tipi malzemenin ışığı soğurması n-tipi malzemeye göre daha yüksek olduğu için eksitonlar p-tipi malzeme içinde oluşmaktadır. Elektronlar p-tipinden n-tipi malzemeye, boşluklar ise n-tipinden p-tipi malzemeye iletilmektedir. Bu güneş hücrelerinde tek katmanlı güneş hücrelerine göre daha yüksek verim elde edilmesine rağmen aşılması gereken bazı problemleri vardır. Genellikle organik malzemelerin uyarılma ömürleri çok kısa olduğundan eksiton difüzyon uzunluğu 10 nm'dir (Lunt ve ark., 2009; Tamai ve ark., 2015). Ayrıca, organik malzemelerin kalınlığı ışığı yeterli şekilde absorblaması için 100 nm'ye yakın olmalıdır. Bu yüzden, oluşturulan eksitonlar 100 nm'ye yaklaşan organik malzeme içerisinde elektrotla ulaşmadan yapı içinde kaybolarak fotoakımı azaltmakta ve güneş hücresinin performansı düşmektedir. Sonuç olarak, iki katmanlı heteroeklemlerde sadece donör/akseptör yüzeyinde çok küçük miktardaki elektronlar akıma katkıda bulunmaktadır.

### **2.4.3. Yığın (Bulk) Heteroeklem Güneş Hücreleri**

Yığın heteroeklem güneş hücreleri ise, iki iletken elektrot arasına elektron verici (donör) ve elektron alıcı (akseptör) organik yarıiletkenlerin nano boyutlarda iç içe girmiş bir ağ yapısından oluşan katmanı yerleştirerek yapılmaktadır (Serap ve ark., 2007). Bu katman n-tipi ve p-tipi malzemenin uygun organik çözügen içerisinde belirli kütle/hacim oranlarında çözülerek karıştırılmasıyla donör/akseptör malzemelerin temas yüzeyini arttırarak elektron ve boşluk yük taşıyıcılarının yeniden birleşme olmaksızın dış elektrotlara transferini kolaylaştırmaktadır. Burada, p-tipi olarak kullanılan polimerlerin zincir uzunluklarının çok büyük önemi vardır (Yue ve ark., 2009). Elektrotla doğru donör malzemenin zincir uzunluğunun sürekli olmaması da boşlukların yapı içerisinde

kaybolup fotoakımın azalmasına neden olmaktadır (Serap ve ark., 2007). Fulleren türevleri elektron verici yani n-tipi malzeme olarak p-tipi görev yapan polimerlerle bir araya getirilerek aktif soğurucu tabaka olarak yığın heteroeklem organik güneş hücrelerinde kullanılmaktadır.

## **2.5. Geçiş Metal Oksitler**

Geçiş metal oksitler güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahip olmaları, iletkenliği yüksek yarıiletken özellik göstermeleri ve yüksek yük taşıyıcı mobilite değerlerine sahip olmalarından dolayı Gratzel tipi elektrokimyasal güneş hücrelerinde veya diğer adıyla boyar duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC), organik güneş hücre uygulamalarında ara tampon tabaka olarak ve ışık yayan diyotlarda (OLED) yaygın olarak kullanılmaktadır. Geçiş metal oksitlerin anot tampon tabaka olarak kullanılması yönündeki ilk çalışmalar OLED aygıt tasarımında ortaya çıkmıştır (Tokito ve ark., 1996). Organik güneş hücre uygulamaları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalar, boşluk yük taşıyıcı iletimi ve yük taşıyıcılarının elektrotlar üzerinden güneş hücresi dışına en verimli şekilde çıkartılması üzerine yoğunlaşmıştır (Frey ve ark.; 2002, Chu ve ark.; 2005). Atmosferik koşullarda kararlılık problemleri olan geleneksel organik güneş hücre yapısı son yıllarda devrik güneş hücre geometrisi çalışmaları ile ön plana çıkmaktadır. Katot tampon tabaka olarak  $TiO_2$  ve  $ZnO$  kullanılırken, anot tampon tabaka olarak  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  ve  $NiO$  metal oksit ince filmleri kullanılmaktadır. Burada metal oksitlerin kullanılmasının temel nedeni atmosferde bulunan nem ve oksijen moleküllerinin güneş hücresinde bulunan aktif soğurucu tabaka içerisine nüfuz etmesini önlemek ve aktif tabaka üzerine düşen görünür bölgedeki ışık ile katot elektrottan geri yansıyan ışığın, soğurucu tabaka içerisinde yapıcı girişim yapmasını sağlamaktır (De Leeuw ve ark. 1997; Chen ve ark., 2011).

### **2.5.1. Katot Tampon Tabaka Olarak Geçiş Metal Oksitler**

Düşük iş fonksiyonuna sahip  $TiO_2$  ve  $ZnO$  gibi metal oksitler, fermi enerji seviyelerinin elektron akseptör fulleren türevinin LUMO seviyesi ile uyumlu olması, boşluk yük taşıyıcılarını engellemesi, yüksek elektron mobiliteleri, geçirgenlikleri, ucuz ve basit bir

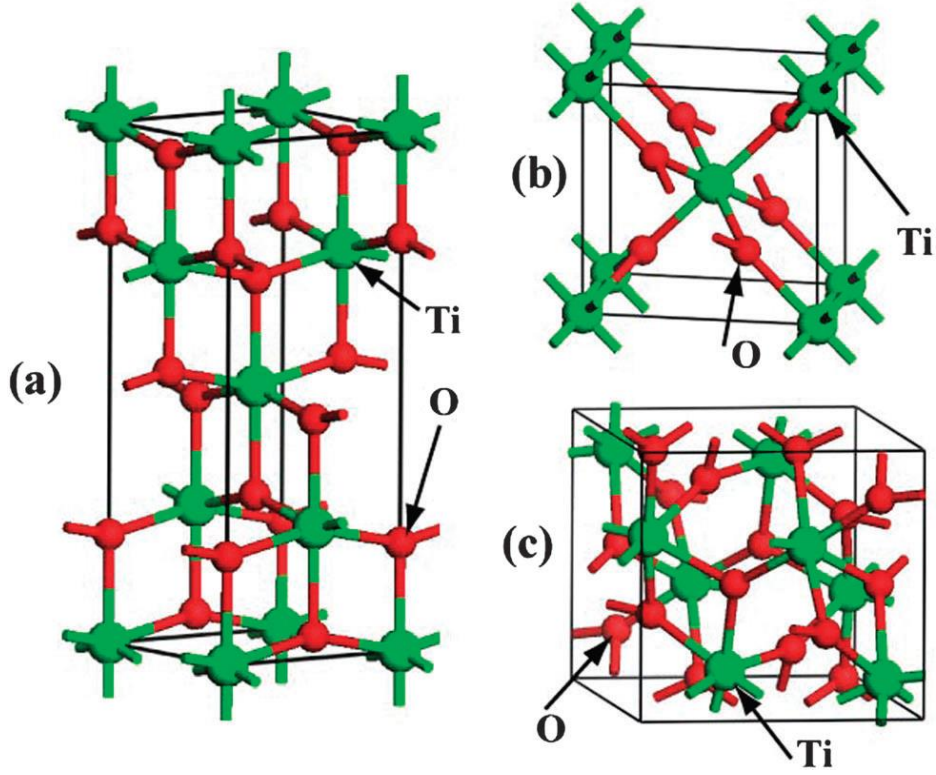
yöntem olan sol-jel tekniğiyle sentezlenebilir olmalarından dolayı devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde katot tampon tabaka olarak kullanılmaktadırlar (Jin ve ark., 2006; Waldauf ve ark., 2006; Tingbin ve ark., 2010; Rui ve ark., 2014; Varun ve ark., 2015) .

### 2.5.1.1. Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>)

TiO<sub>2</sub>, geniş band aralığına sahip olması, pahalı olmaması, çevreyi kirletmemesi ve zehirli olmaması nedeniyle elektronik teknolojisinde yoğun olarak kullanılan yarıiletken bir malzemedir. TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandının minimumu Ti 3d orbitalinden, valans bandının maksimumu ise O 2p orbitalinden oluşmaktadır ve dalga boyu spektrumunun çok geniş bir bölgesinde yüksek bir geçirgenlik değerine sahiptir. Oksijen eksikliği ve dolu seviyelerdeki kusurlardan dolayı TiO<sub>x</sub> (x<2) n-tipi yarıiletkendir. TiO<sub>2</sub> kristal yapısı, anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal fazda (Şekil 2.14) bulunmasına rağmen üç faz içinde aynı kimyasal formüle sahiptir (Landmann ve ark., 2012). Birim hücrelerindeki Ti-Ti ve Ti-O bağ uzunlukları üç faz içinde birbirinden farklıdır (Linsebigler ve ark., 1995). Dolayısıyla her bir fazın birim hücrelerinin hacmi de birbirinden farklıdır. Anataz fazında Ti-Ti bağ mesafesi rutil faza göre daha uzunken Ti-O mesafesi daha kısadır. Bu farklılıklar, yoğunluk ve kristal yapıda farklılıklara sebep olmaktadır. Dolayısıyla bu da üç faz için iyonlaşma potansiyeli, iş fonksiyonu ve elektron ilgilerinin de farklı olduğunu göstermektedir (Zhang ve ark., 2014). İki fazda da, O 2p ve Ti 3d hibritleşmesi de birbirinden farklıdır.

Yasak enerji aralıkları anataz fazın 3,2 eV, rutil fazın 3,0 eV ve brokit fazın ise 3,3 eV'dir. Bu nedenle de bu üç fazın sergiledikleri elektronik özellikler birbirinden farklıdır (Mo ve Ching, 1994). Kafes yapılarındaki farklılıktan dolayı anataz ve rutil fazın valans bandının konumu aynı, brokit fazın daha aşağıdadır. Buradan, valans bandları aynı konumda olan anataz ve rutil fazın aynı oksitlenme gücüne, farklı olan brokit fazın ise diğer iki fazdan farklı oksitlenme gücüne sahip olduğu söylenebilir. İletkenlik bandlarının konumları ise, üç faz içinde birbirinden farklıdır. Brokit fazın iletkenlik bandı konumu en üstte olduğu için elektronlar daha yüksek indirgenme gücüne sahiptir (Paola ve ark., 2013). Anataz faz da rutil faz gibi kristal sistemi tetragonal iken brokit faz ortorombik yapıdadır. Üç fazda

da, her bir  $Ti^{+4}$  iyonu altı tane  $O^{-2}$  iyonu ile çevrenmesiyle  $TiO_6$  oktahedral (sekiz yüzlü) yapısı oluşmaktadır. Rutil fazda, her bir oktahedral komşusu olan on oktahedral ile bağlı iken anataz fazda her bir oktahedral sekiz komşu oktahedral ile bağlıdır. Rutil ve brokit fazlar doğrudan band geçişine sahipken anataz faz dolaylı geçişli band özelliği sergilemektedir (Zhu ve Gao, 2014). Bu da rutil ve brokit fazında elektron-boşluk çiftinin rekombinasyona uğrama (birleşme) olma süresinin anataz faza göre daha kısa olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, dolaylı geçişli band özelliği sergileyen anataz fazda difüzyon uzunluğu ve elektron-boşluk çiftinin yaşam ömrü artmaktadır. Yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri bakımından temas açısı ölçümlerine göre anataz ( $23^\circ$ ) ve rutil ( $25^\circ$ ) fazı, brokit ( $10^\circ$ ) fazına göre daha hidrofobiktir (Paola ve ark., 2013).



**Şekil 2.14.** TiO<sub>2</sub> kristal yapısının (a) anataz, (b) rutil ve (c) brokit kristal fazları (Zhang ve ark.,2014 )

TiO<sub>2</sub> fazları için nanopartikül yapısı ve boyutları hazırlama metoduna bağlıdır. 11 nm den küçük nanopartiküller için anataz faz en kararlı faz iken, 35 nm den daha büyük boyutlar için rutil fazın, 11-35 nm arasındaki nanopartikül boyutları içinse brokit fazın kararlı olduğu gösterilmiştir (Xiaobo, 2009). Rutil faz diğer fazlara göre daha karardır fakat fotovoltajik uygulamalarında anataz fazının daha verimli olduğu gösterilmiştir (Park ve



ark., 1999). Ayrıca anataz fazda, kristal içerisindeki elektron ve boşlukların etkin kütlelerinin daha hafif olmasından dolayı daha etkili hareket kabiliyetlerine sahiptirler (mobiliteleri yüksek). Böylece yük transferi daha hızlı gerçekleşmektedir. Güneşten gelen ışığı, rutil fazın absorblama yeteneği anataz faza göre daha fazla olmasına rağmen anataz fazın foto katalitik özelliği rutil fazdan üstündür. Çünkü anataz fazının yük taşıyıcı rekombinasyon oranı rutil fazdan daha düşüktür ve hidroksil gruplarını adsorblama yeteneği daha yüksektir (Luttrell ve ark., 2014). Ayrıca tanecik boyutunun rutil fazda anataz faza göre daha büyük olması da foto katalitik özelliğinin düşük olmasını açıklamaktadır.

Boya duyarlı güneş hücrelerinde gözenekli  $TiO_x$  elektron transfer malzemesi olarak kullanılmaktadır ve geleneksel hazırlama yöntemleriyle hazırlanan formu organik güneş hücreleri için uyumlu değildir (O'Regan ve Gratzel, 1991; Bach ve ark., 1998). Sol-jel yöntemiyle sentezlenen  $TiO_2$  ince filminin hem geleneksel hem de devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde kullanıldığında hücre verimlerinde önemli artışlar elde edilmiştir (Park ve ark., 2009; Peng ve ark., 2013). Elektron yük taşıyıcı transferi olarak kullanılan  $TiO_2$  ince filmi, hem boşluk taşıyıcıları için bariyer olup transferini engellemekte hem de hücrenin havaya karşı kararlılığını arttırmaktadır. Aynı zamanda,  $TiO_2$  tampon tabakası Al kontak ile aktif katman arasına kaplanarak, Al atomlarının aktif katmana zarar vermesini de engellemektedir (Park ve ark., 2009).

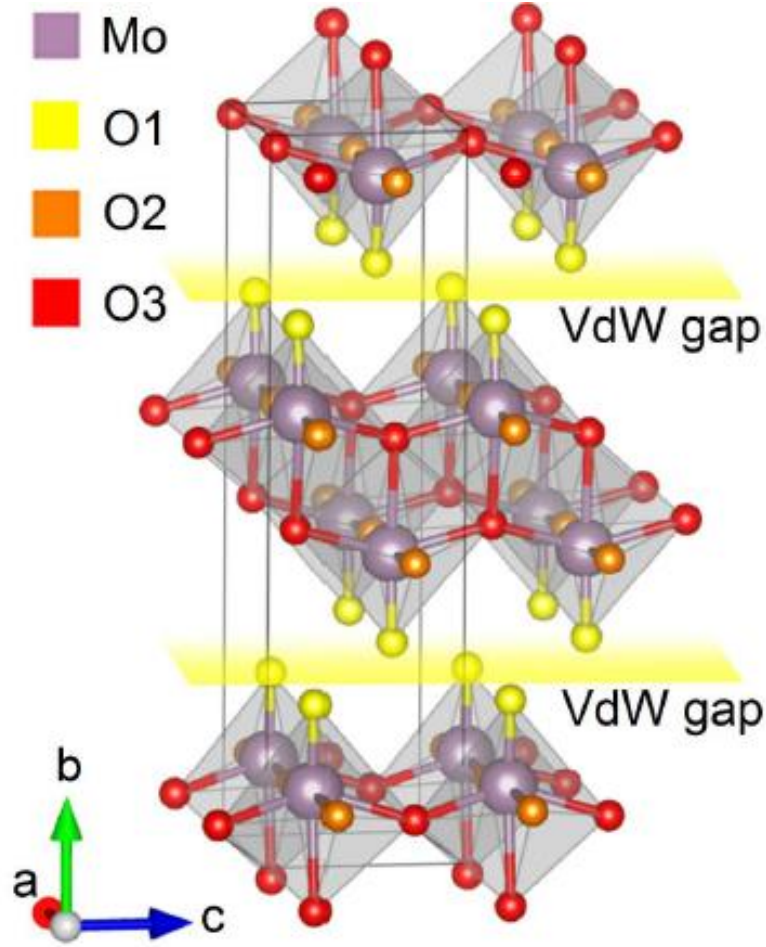
### **2.5.2. Anot Tampon Tabaka Olarak Metal Oksitler**

Güneş hücrelerinde anot tampon tabaka olarak kullanılacak malzemelerin iş fonksiyonlarının fotovoltajik polimerlerin HOMO seviyeleri ile eşleşebilmeleri için yeteri kadar yüksek olması gerekmektedir. UV-ozon etkili iletken ITO'nun düşük iş fonksiyonu fotovoltajik polimerin HOMO enerjisiyle eşleşmemektedir (Tokito ve ark., 1996; Klein ve ark., 2010). Dolayısıyla, geleneksel güneş hücrelerinde anot tampon tabaka olmaksızın iyi bir omik kontak yapılamamaktadır. Güneş hücresinin verimini belirleyen önemli parametreleri olan kısa kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) ve dolum faktörünü (fill factor: FF) arttırmak için, yüksek iş fonksiyonlu anot tampon tabakalar gereklidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, yüksek iş fonksiyonlu geçiş metal

oksitlerin vakum ortamında buharlaştırılarak kaplanmasıyla yüksek kararlılık ve optiksel şeffaflık elde edilmiş ve cihaz performansında artış sağlanmıştır. Boşluk iletiminin farklı mekanizmasına bağlı olarak, hem n-tipi hem p-tipi yarıiletkenler anot tampon tabaka olarak kullanılabilir.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  gibi n-tipi geçiş metal oksitleri yaygın olarak hem organik güneş hücrelerinde hem de OLED cihazlarda anot omik kontak olarak kullanılmaktadır. Bu metal oksitlerin iş fonksiyonları 6 eV değerini aşmaktadır ve organik malzemelerle güçlü bir alıcı oluşturmaktadır. Bu geçiş metal oksitler anot tampon tabaka olarak kullanıldıklarında, fermi seviyesinin çakılması meydana gelmektedir ve iç potansiyeli arttırmaktadır. Önceki çalışmalarda, bu yüksek iş fonksiyonuna sahip n-tipi ve p-tipi yarıiletken oksitler vakum ortamında buharlaştırma teknikleriyle büyütülmekteyken yapılan son çalışmalarda görüldüğü gibi bu oksitler çözelti formunda da elde edilebilmektedir (Song ve ark., 2012).

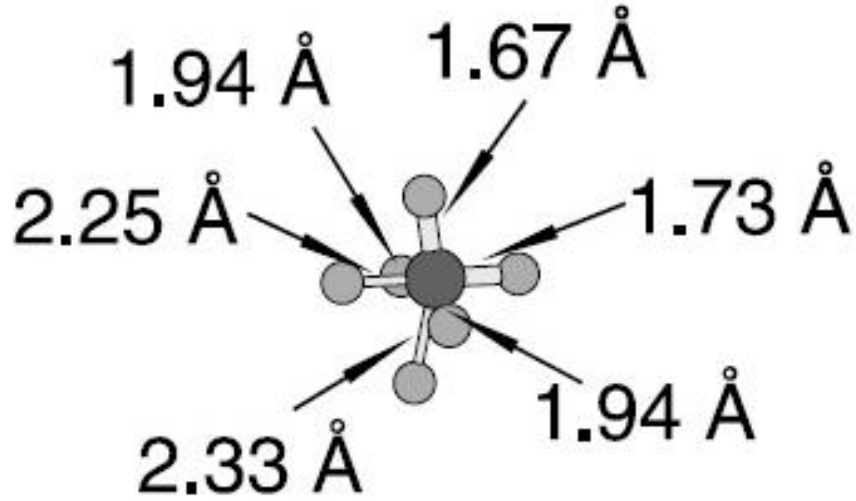
#### **2.5.2.1. Molibdenyum Trioksit ( $\text{MoO}_3$ )**

$\text{MoO}_3$  termodinamiksel olarak kararlı olan  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , yarı kararlı olan  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  ve h- $\text{MoO}_3$  olmak üzere üç ayrı kristal forma sahiptir (Feist ve Davies, 1991; Itoh ve ark., 2001; Kong ve ark., 2016; Chehbouni, 1999; Smith, 1998).  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  fazı ortorombik kristal yapısına sahipken h- $\text{MoO}_3$  hegzagonal yapıya sahiptir (Nazrı, 1992; Huang ve ark., 2014). Bu yapıda, molibdenyum (Mo) atomu altı adet oksijen (O) atomuyla bir araya gelerek  $\text{MoO}_6$  oktahedral yapısını oluşturmaktadır. Her bir katman iki alt  $\text{MoO}_6$  oktahedral yapısından oluşmakta ve c-ekseni boyunca kenar-paylaşımı olurken a-ekseni boyunca köşe paylaşımı olmaktadır (Şekil 2.15). Oluşan katmanlar içi bağlar iyonik-kovalent bağlar ile olurken, katmanlar arasındaki etkileşim ve ayırım zayıf van der Waals bağlarıyla ve van der Waals enerji aralığıyla olmaktadır (Inzani ve ark., 2016).



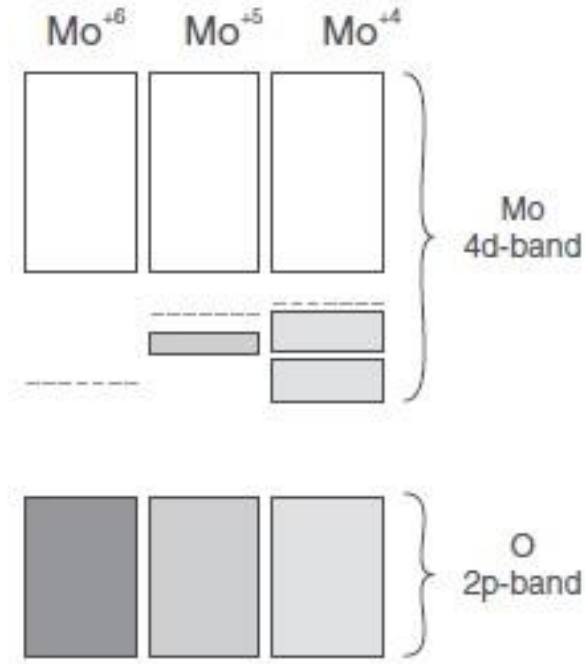
Şekil 2.15. MoO<sub>3</sub> kristal yapısı (Inzani ve ark., 2016)

MoO<sub>3</sub> ün geometrik yapısını oluşturan Mo ve O atomunun oktahedral koordinasyonları, Mo atomuna yakın olan dört adet O atomundan ve daha uzakta bulunan iki adet O atomundan oluşmaktadır. Mo atomuna yakın olan O atomlarının mesafesi 1,94, 1,94, 1,73 ve 1,67 Å iken, daha uzakta bulunan O atomlarının Mo atomuna olan mesafeleri 2,25 ve 2,33 Å'dür (Şekil 2.16). Bu değerler MoO<sub>6</sub> oktahedralin, Mo atomuna bağlı olan üç farklı tipte oksijen komşusu olduğunu göstermektedir. Bunlar terminal, köprü ve zincir oksijeni olmak üzere isimlendirilmektedir. Terminal oksijeni bir adet Mo atomuna bağlı olan ve en kısa bağ olan 1,67 Å uzaklıktaki O atomundan oluşmaktadır. 1,73 ve 2,25 Å bağ uzunluğunda Mo-O bağlarındaki O atomları asimetrik köprü oksijenlerini meydana getirirken, Mo atomuna eşit uzaklıkta bağlı olan iki tane Mo-O (1,94 Å) ve bir adet en uzun Mo-O (2,33 Å) bağlarını oluşturan O atomları simetrik köprü oksijenleridir (Tokarz-Sobieraj ve ark., 2001; Coquet ve Willock, 2005).



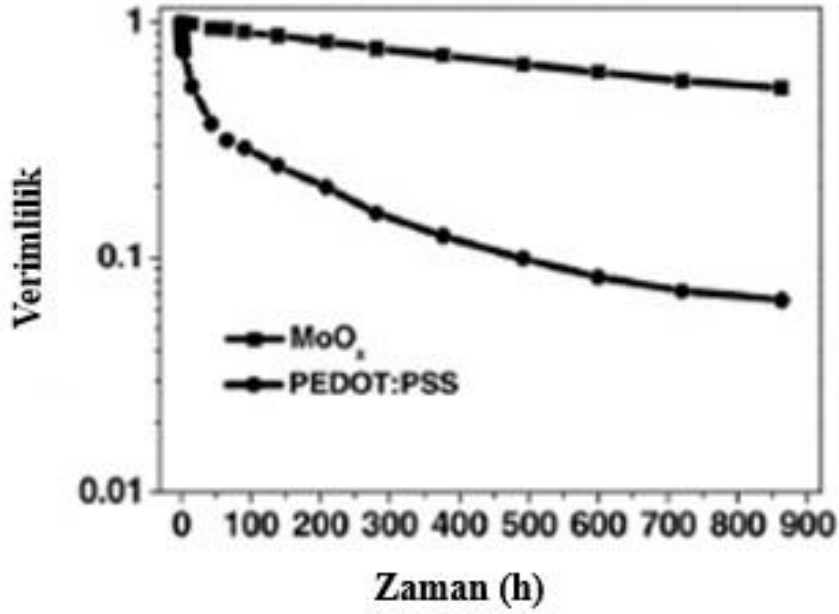
**Şekil 2.16.** Molibdenyum ve oksijen atomları arasındaki bağ uzunlukları (Tokarz-Sobieraj ve ark., 2001)

Yüksek iş fonksiyonu (~6,3 eV) ve düşük iletkenlik bandı seviyesinden dolayı MoO<sub>3</sub> boşluk transfer eden malzemeler içinde etkili bir p-tipi (boşluk taşıyıcı) malzeme olarak yer almaktadır (Scharber ve ark., 2006). Ayrıca, 3,0-3,2 eV arasında band aralığına sahiptir. İletkenlik bandının minimumu boş olan Mo 4d orbitalinden, valans bandının maksimumu ise O 2p orbitalinden oluşmaktadır. MoO<sub>3</sub> elektronik band yapısı, molibdenyum katyonunun oksidasyon durumuna oldukça bağlıdır. MoO<sub>3</sub> kristal yapısında bulunan ve baskın olan kusur türü oksijen eksikliğidir. Stokiyometrik (Mo:1, O:3) MoO<sub>3</sub> teki molibdenyum katyonu Mo<sup>+6</sup> formunda ve 4d-orbitali boş durumdadır fakat yapısında bulunan oksijen eksikliği kusuru arttıkça molibdenyum atomunun oksidasyon durumları Mo<sup>+5</sup> veya Mo<sup>+4</sup> formuna dönüşmektedir (Şekil 2.17). Bunun sonucunda, MoO<sub>3</sub> band yapısı içindeki boş olan Mo 4d-orbitali kısmen dolmaktadır. Bundan dolayı p-tipi olan MoO<sub>3</sub> yarıiletkeni n-tipi dopant görevi görmekte ve fermi enerji seviyesi iletkenlik bandının minimumuna yaklaşmaktadır. Eğer MoO<sub>3</sub> yapısındaki oksijen eksikliği arttırılırsa, metalik özellik gösteren MoO<sub>2</sub> formu elde edilmektedir. Bu metalik özellik gösteren yapıyı elde etmek ancak yüksek sıcaklıkta mümkündür ve en kararsız molibdenyum oksittir. Mo<sup>+4</sup> katyonunu içermektedir. Mo<sup>+4</sup> formu valans özellik sergileyen kısmen dolu d-orbitalini oluşturmaktadır (Mark ve ark., 2012; Inzani ve ark., 2016).



**Şekil 2.17.** Molibdenyum atomunun oksidasyon durumları (Mark ve ark., 2012)

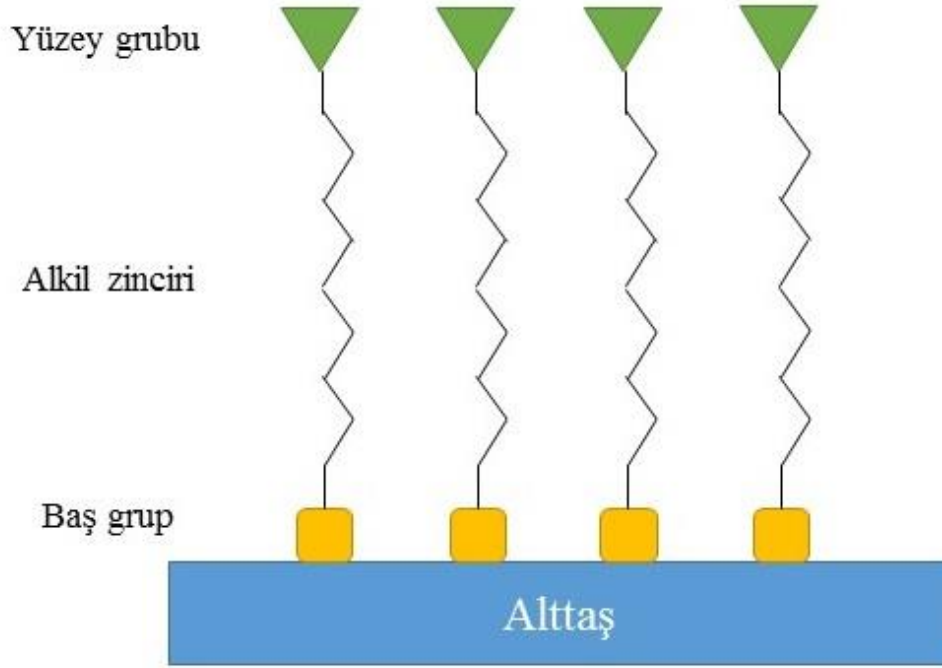
Organik güneş hücrelerinden yüksek verim elde etmek için fotovoltaik polimerin optimum HOMO seviyesi,  $V_{oc}$  ile arasında olan ilişki ve optik soğurma bandı da göz önüne alındığında -5,2 eV ile -5,6 eV arasında olmalıdır (Marcus, 2006). Bu HOMO enerji seviyeleri dikkate alındığında,  $MoO_3$ 'ün iletkenlik bandı ile ITO'nun iş fonksiyonunun uyumlu olması, iyi bir omik kontak oluşturmaları, bantlar arası geçişleri ve optiksel özellikleri anot tampon tabaka olarak  $MoO_3$  metal oksitinin uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir. Alt anot kontak olarak PEDOT:PSS yerine  $MoO_3$  kullanıldığında aşağıdaki Şekil 2.18'den de görüleceği üzere, hücrenin kararlılığı artmıştır ve bu hem geleneksel hem de devrik hücre yapısında PEDOT:PSS yerine yüksek iş fonksiyonuna sahip  $MoO_3$  malzemesinin kullanabileceğini göstermektedir (Song, 2012).



Şekil 2.18. MoO<sub>3</sub> ve PEDOT:PSS kullanıldığında hücre kararlılığı üzerine etkisi (Song, 2012)

## 2.6. Kendiliğinden Organize Olan Tek Tabaka Moleküller (SAM)

SAM molekülleri Şekil 2.19’da gösterildiği gibi baş grup, alkil zinciri ve fonksiyonel grup olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Baş grup molekülleri altlığın özelliğine göre değişmekle birlikte, silan molekülleri, organik metaller ve alkoller olmak üzere üç ana sınıfta toplanmaktadır. Alkil zinciri organik çözücü içinde çözünürlüğü arttırmakla birlikte katı moleküllere kıyasla daha düzenli bir yapı için moleküle yüksek esneklik sağlamaktadır (Michael, 2014). SAM molekülleri, hidrofilik özellikteki baş grup moleküllerin üzerine kaplanacağı serbest enerjileri yüksek yüzey atomlarına gaz ya da sıvı fazda kimyasal olarak tutunması ile iki boyutlu olarak yüzey üzerinde organize olmaktadır. Yüzey üzerinde yüksek simetride organize olmuş SAM molekülleri kendi aralarındaki Van der Waals etkileşimleri ile sıkı paketlenmiş durumdadırlar. Yüzey gruplarının hidrofobik özellikte olması, tutundukları yüzeyin hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe doğru kaymasını sağlamakta ve yüzey atomlarının serbest enerjilerini düşürmektedirler (Aswal ve ark., 2006).



**Şekil 2.19.** SAM Moleküllerinin Altaş Üzerindeki Kimyasal Yapısı

SAM moleküllerinin kaplandığı yüzeyin morfolojisini iyileştirmesi, metal oksit yarıiletkenlerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar ışık yayan diyot (LED) üzerinde ortaya çıkmış olup akım yoğunluğu ile birlikte luminesans değerlerinde SAM kullanılmadan üretilen cihazlara göre artış meydana gelmiştir (Hsieh ve ark., 2009; Li ve ark., 2011). Organik ince film transistör (OTFT), OLED, organik güneş hücresi ve nanosensörler gibi çok geniş alanlarda yoğun olarak SAM molekülleri kullanılmaktadır. Silisyum tabanlı metal oksit yarıiletken yapılarda yalıtkan olarak kullanılan silisyum oksit ( $\text{SiO}_2$ ) üzerindeki hidroksil grubundan kaynaklanan tuzaklanmaları azaltmak için SAM molekülleri kullanılabilir. SAM moleküllerinin alkil uzunluklarının artmasıyla kaplandıkları altlıkların yüzey enerjilerini azaltarak yüzeye hidrofobik özellik kazandırmaktadır. Ayrıca, oksit tabaka üzerindeki tuzaklanmaları azaltarak eşik gerilim değerini azaltmakta, anahtarlama oranını ve yük taşıyıcılarının mobilite değerlerini arttırmaktadır (Zhou ve ark., 2006; Hill ve ark., 2009; Kim ve ark., 2010). SAM malzemeleri metal oksit tampon tabakanın iş fonksiyonu ile organik malzemenin HOMO ya da LUMO enerji seviyeleri arasındaki enerji farkının dengelenmesine de yardımcı olmaktadır (Song ve ark., 2012). SAM moleküllerinde kullanılan fonksiyonel baş grupları elektronegatif ya da elektropozitif olmasına göre yapı

boyunca kalıcı bir dipol alan oluşmaktadır. Yüzey üzerinde oluşturulan dipol alanın yönüne bağlı olarak, SAM molekülerinin bağlandığı altlığın iş fonksiyonunu değiştirmektedir (Boer ve ark., 2004). Değişen iş fonksiyonlarına bağlı olarak organik/metal oksit arayüzeyinde yük taşıyıcılarının karşılaştığı bariyer yüksekliğindeki azalmadan dolayı akım yoğunluklarında artış olmaktadır (Song ve ark., 2012). Farklı zincir uzunluklarına sahip benzoik asit ve fosfonik asitten oluşan SAM molekülleriyle ITO/donör arayüzeyi modifiye edildiğinde sadece SAM moleküllerinin kaplandığı yüzeyi daha hidrofobik yapması değil aynı zamanda ITO'nun iş fonksiyonu ile donör malzemelerinin HOMO enerji seviyelerinin iyi eşleşmesinden dolayı  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerlerindeki artış, hücre verimliliğini %1,3'den %3,3 değerine çıkarmıştır (Beaumont ve ark., 2011). Organik güneş hücrelerinde katot tampon tabaka olarak kullanılan ZnO yüzeyi benzoik asit türevli difenilamino ve karbazol gruplarıyla modifiye edildiğinde ZnO malzemesinin iş fonksiyonun ve yüzey potansiyelinin azalmasının yanında ZnO/organik ara yüzeyindeki tuzak seviyeleri de ortadan kalkmaktadır. Bunun sonucunda ZnO yüzeyinden organik malzemeye doğru arayüzey dipolü oluşmakta ve cihaz performansında artış olmaktadır (Ye ve ark., 1996). Devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde katot elektrot olarak kullanılan ITO'nun verimsiz iş fonksiyonu ve üretim aşamasında meydana gelen yüzey pürüzlülükleri gibi dezavantajları vardır (Park ve ark., 1996; Osada ve ark., 1998; Sugiyama ve ark., 2000). ITO yüzeyini poli (dimetil diallil amonyum klorür) (PDDA) SAM malzemesiyle modifiye ederek pürüzlü yapıdaki yüzeyi düzelterip elektron-boşluk rekombinasyonu azaltıldığından daha fazla yük taşıyıcısının elektrotta toplanması sağlanmıştır (Mingzhang ve ark., 2015). Pentasen/ $C_{60}$  iki katmanlı heteroeklem organik güneş hücresinde ITO/pentasen ara yüzeyi fosfonik asit tabanlı SAM malzemeleriyle modifiye edildiğinde, ITO'nun yüzeyi hidrofobik özelliğe doğru kaydığından ve düşük enerjili hale geldiğinden iş fonksiyonu artarak cihaz performansını geliştirmektedir (Asha ve ark., 2009). Organik güneş hücreleri haricinde DSSC ve organik alan etkili transistörlerde (OFET) yarıiletken/organik veya metal/organik ara yüzeylerinin SAM malzemeleriyle modifiye ederek cihaz performanslarında artışlar sağlanmıştır (Kobayashi ve ark., 2004; Sanghyuk ve ark., 2015).



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

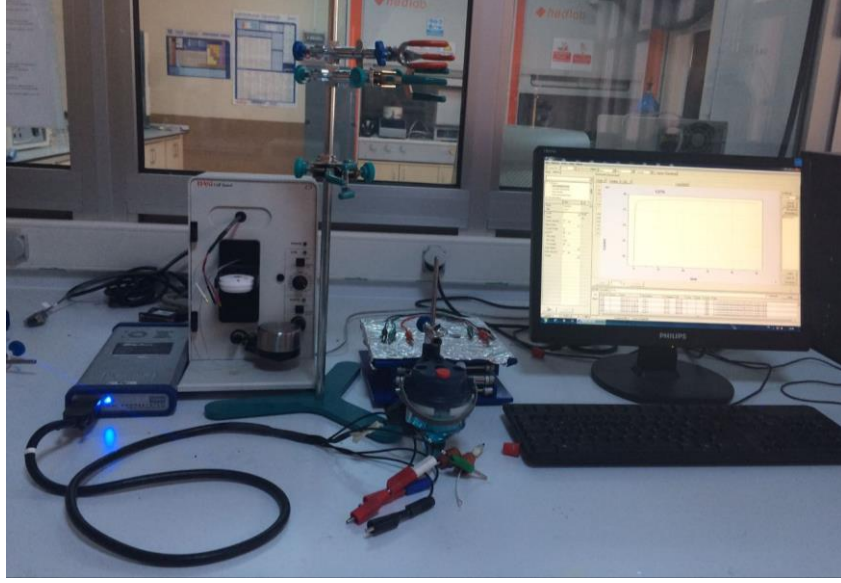
##### 3.1.1. Kullanılan Malzemeler

Anot tampon tabaka elektrot yapısı için  $\text{MoO}_3$  metal oksiti sol-jel tekniği kullanılarak koloidal yöntemle sentezlenmiştir. Çıkış malzemesi olarak %99,5 saflıktaki toz  $\text{MoO}_3$  kullanılmış olup Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Sentez aşamasında kullanılan %30'luk hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) VWR, %99,8 saflıktaki 2-metoksi etanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) Sigma Aldrich firmasından ve moleküler ağırlığı 600 olan poli etilen glikol (PEG) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Katot tampon tabaka elektrot yapısı için  $\text{TiO}_2$  metal oksiti, sol-jel tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Çıkış malzemesi olarak titanyum (IV) isopropoksit ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ) Sigma Aldrich firmasından,  $\geq$ %99,8 saflıktaki etanol (EtOH) Sigma Aldrich firmasından, trietilamin  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  ve %100 saflıktaki asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) Merck'den alınmıştır. Güneş hücresinde 10-15 ohm/sq direncine sahip iletken ITO elektrotlar Kintec firmasından temin edilmiştir. SAM molekülleri için çözügen olarak %99,9 saflıktaki asetonitril ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) VWR firmasından ve dimetilformamit (DMF) ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) Alfa Aesar firmasından alınmıştır. Döngüsel voltametri ölçümlerinde destek elektrolit olarak 0,1 M tetrabutilammonyum hekzaflüorofosfat ( $\text{TBAPF}_6$ ) kullanılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Cihazlar	Marka
Döngüsel Voltametri (CV)	CHI 660 E Potansiyostat
Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)	Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR Spektroskopisi
Gelen fotonun serbest yük taşııcısı çevirim verimliliği (IPCE)	Enlitech QE-R
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	SPECS EA 300
X-ışını Kırınım Cihazı (XRD)	Rigaku Ultima-IV
Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ve Kelvin Uç Kuvvet Mikroskopu (KPFM)	NT-MDT marka Ntegra Solaris
Temas Açısı Ölçümleri	Data Physics OCA 50
Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri	Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer
Güneş Simülatörü	1000 W lık OAI Marka Trisol Sınıf AAA
Kül Fırını	Magmatherm Fırını, MT1105-S-E4
Isıtıcı	IKA, VMS-07 Advanced
Termal Buharlaştırma Cihazı	Nanovak
Glove Box	Innovative Technology
Döndürme Kaplama Cihazı	Polos, SPIN150i
Ultrasonik Su Banyosu	Kudos, SK2210HP
UV Temizleme	Jeligh Company Inc., 342-220

**Döngüsel Voltametri (CV):** SAM moleküllerinin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesi için Şekil 3.1’de gösterilen CHI 660 E Potansiyostat cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 3.1.** CHI 660 E Potansiyostat cihazı

**Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis):** Malzemenin ışık demetini absorplamasını incelemek için kullanılan cihazdır. Bir ışın demetinin örnekten geçtikten veya yansdıktan sonra ışındaki azalmanın ölçülmesiyle analizler yapılır. Işının şiddetinin azalması absorplanmanın arttığını göstermektedir. Hazırlanan ince filmlerin optiksel ölçümleri 190-1100 nm dalga boyları arasında Şekil 3.2’de gösterilen Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR Spektroskopisi ile yapılmıştır.



**Şekil 3.2.** Shimadzu UV-3600 UV-Vis-NIR Spektroskopisi

**Gelen fotonun serbest yük taşıyıcısı çevirim verimliliği (IPCE):** Geleneksel ve devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımların dalga boyuna bağlılığını veren IPCE ölçümleri Şekil 3.3’de gösterilen 75 W Xenon ark lamba kaynağı olan Enlitech QE-R marka cihaz ile alınmıştır.



**Şekil 3.3.** 75 W Xenon ark lamba kaynağı olan Enlitech QE-R marka IPCE cihazı

**X-ışını Kırınım Cihazı (XRD):** X-ışınlarının dalga boyları (0,1-100 Å), katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir mesafede olmaları, yıkıcı olmadığı için analiz edilen numunenin özelliklerini etkilememe gibi özelliklerinden dolayı kristal yapı analizlerinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. X-ışını kırınımı ile ince filmlerin amorf, tek kristal veya polikristal durumları, kristal yapı kusurları, katkı atomları, örgü parametreleri, birim hücrenin büyüklüğü gibi özellikleri tayin edilmektedir. Kristal bir malzemeye X-ışınları gönderildiğinde her kristaldeki bütün atomlar X-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve aynı faz ve frekansta ışımaya yaparlar. Bu ışımalar bazı yönlerde yapıcı girişim yaparken bazı yönlerde ise yıkıcı girişim yaparlar. Kristalde meydana gelen bu saçılmaların analizi Bragg yasası ile yapılır (Eşitlik 5). Sol-jel yöntemiyle sentezlenen metal oksit ince filmlerin 2θ ve daha güçlü sinyal yakalamak için 2° grazing açısı ile X-ışını kırınım spektrumları oda sıcaklığında Orta Doğu Teknik Üniversitesinde bulunan Şekil 3.4’de gösterilen Rigaku Ultima-IV cihazı ile alınmıştır.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (5)$$



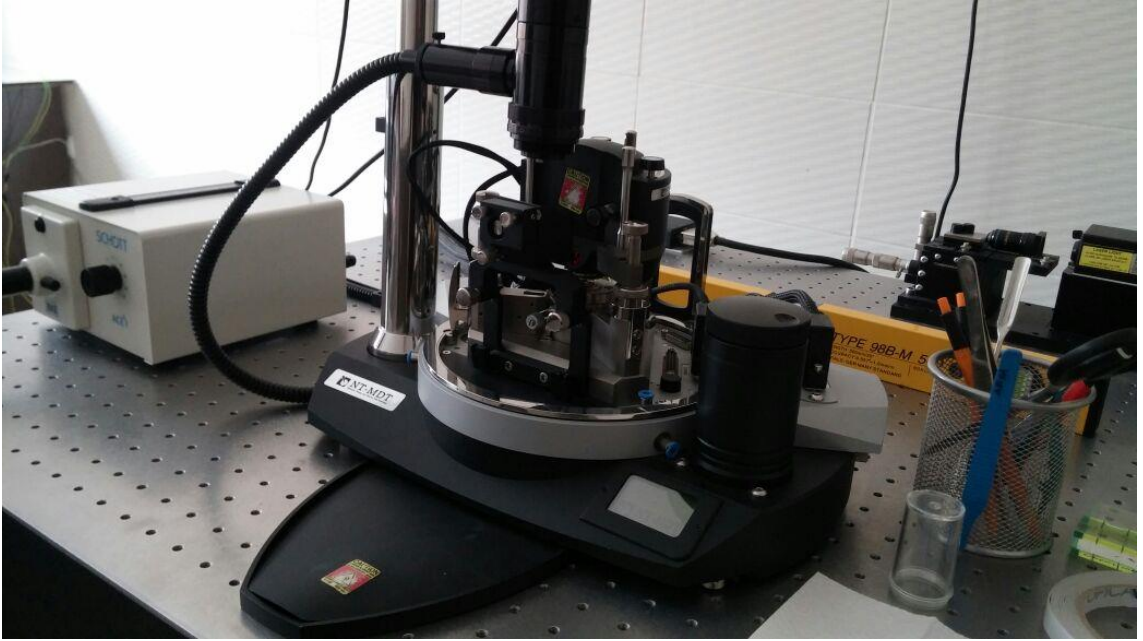
**Şekil 3.4.** Rigaku Ultima-IV marka XRD cihazı

**X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS):** Katı malzemelerin yüzeyleri hakkında atomik ve moleküler bilgi elde etmek amacıyla kullanılan gelişmiş yüzey analiz tekniğidir. XPS ile katı malzeme yüzeyinde hangi elementlerin hangi seviyelerde bulunduğu, elementlerin % dağılımı, stokiometrik oranları hakkında bilgi vermektedir. İnce filmlerin XPS ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesinde bulunan Şekil 3.5’de gösterilen SPECS EA 300 cihazı ile alınmıştır.



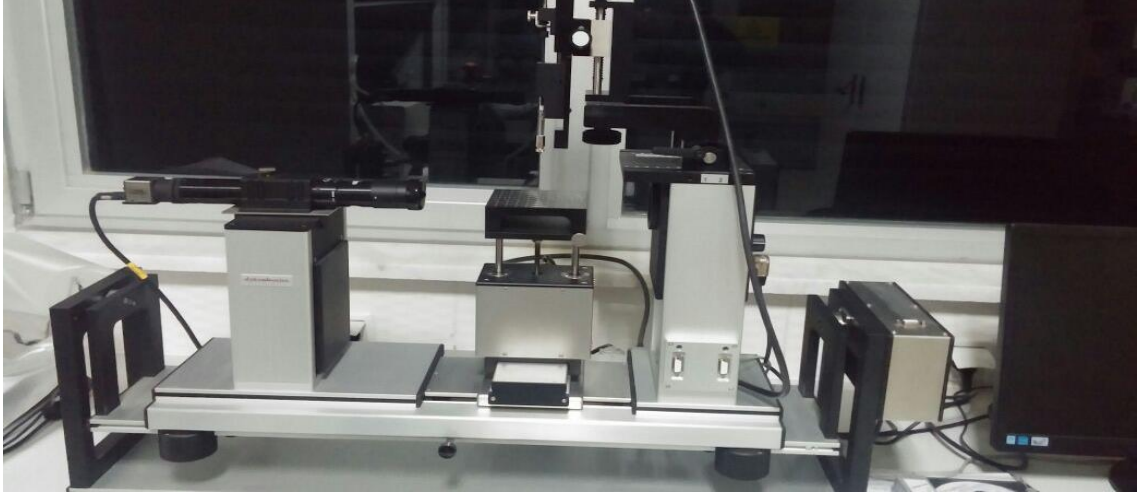
**Şekil 3.5.** SPECS EA 300 marka XPS cihazı

**Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM):** AFM cihazı, bir malzemenin yüzeyini çok yüksek çözünürlükle analiz edebilen bir taramalı elektron mikroskobudur. Ayrıca, yüzeyin farklı özelliklerini incelemek için Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM) gibi yüzey potansiyelini ölçebilen tekniği de içermektedir. İnce filmlerin yüzey topografileri tapping modda ve kontak potansiyel fark ölçümleri Selçuk Üniversitesinde bulunan Şekil 3.6’da gösterilen NT-MDT marka Ntegra Solaris AFM cihazı ile alınmıştır.



**Şekil 3.6.** NT-MDT marka Ntegra Solaris AFM cihazı

**Temas Açısı Ölçümleri:** Temas açısı ölçüm cihazı, katı bir yüzeye damlatılan belirli hacimdeki su damlasının yüzeye yapmış olduğu temas açısına göre yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikte olduğunu tayin etmek için kullanılmaktadır. Damlatılan suyun yüzeye yapmış olduğu temas açısı sıfır ise yüzey tamamen ıslanır ve hidrofilik karakter sergiler. Hidrofobik karakter sergileyen yüzeylerde ise suyun damlatıldığı yüzey ile yapmış olduğu temas açısı  $90^{\circ}$ 'den büyüktür. İnce filmlerin temas açı ölçümleri Selçuk Üniversitesindeki Şekil 3.7’de gösterilen Data Physics OCA 50 cihazı ile alınmıştır.



Şekil 3.7. Data Physics OCA 50 marka temas açölçer

**Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer:** Elektronik aygıtların akım-gerilim (I-V) karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan cihazdır. Üretilen güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyon ölçümleri Şekil 3.8'de gösterilen Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer yardımı ile alınmıştır.



Şekil 3.8. Keithley 2400 Akım-Gerilim Ölçer

**Güneş Simülatörü:** Güneşten gelen ışığı taklit eden bir cihazdır. Laboratuvar koşullarında güneş hücrelerinin performanslarını ölçmek için kullanılmaktadır. Üretilen güneş hücrelerinin ışık altındaki elektriksel karakterizasyon ölçümleri Şekil 3.9'da gösterilen 1000 W lık OAI Marka Trisol Sınıf AAA güneş simülatörü yardımı ile alınmıştır.



**Şekil 3.9.** 1000 W lık OAI Marka Trisol Sınıf AAA güneş simülatörü

**Kül Fırını:** Yüksek sıcaklıklarda tavlama işlemi yapmak için kullanılan fırınlardır. Çalışma sıcaklıkları 1000°C ve üstündedir. TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin kaplandıktan sonra



tavlama işlemleri Şekil 3.10’da gösterilen Magmatherm marka MT1105-S-E4 model kül fırını ile yapılmıştır.



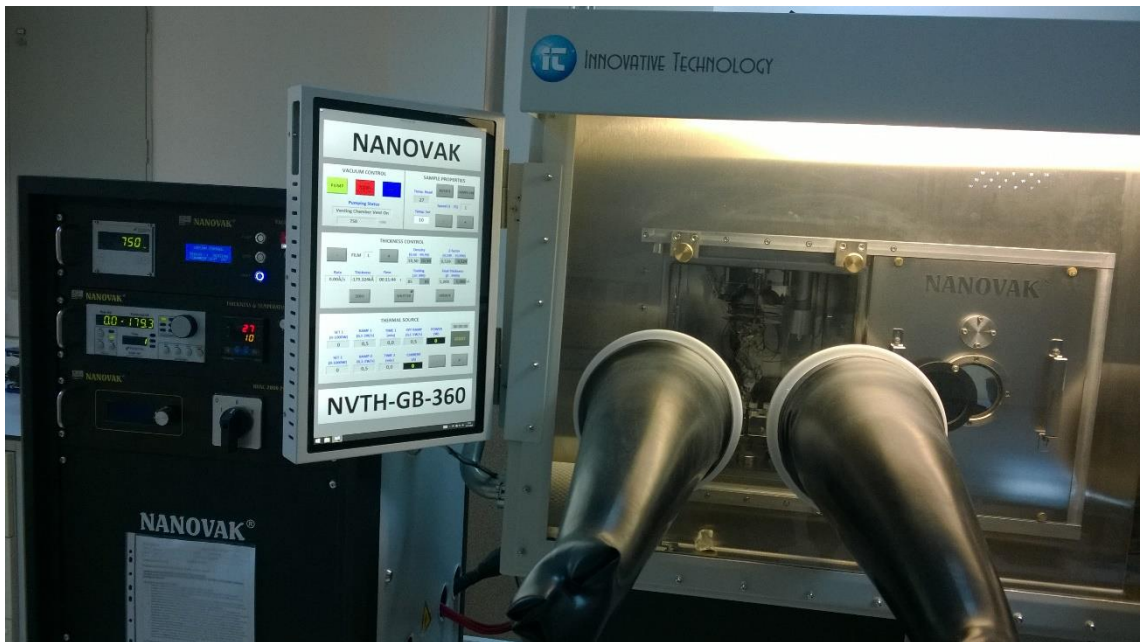
Şekil 3.10. Magmatherm marka MT1105-S-E4 model kül fırını

**Isıtıcı:**  $TiO_2$  ve  $MoO_3$  metal oksit ince filmlerin hazırlanması ve  $MoO_3$  ince filmlerinin tavlama işlemi için Şekil 3.11’de gösterilen VWR marka VMS-07 Advanced model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.11. VWR marka VMS-07 Advanced model cihaz

**Termal Buharlaştırma Cihazı:** Yüksek vakum altında katı haldeki alüminyum, kalsiyum ve gümüş metalleriyle toz halindeki  $\text{MoO}_3$  malzemesinin oldukça yüksek erime sıcaklığına sahip pota içerisine yerleştirildikten sonra potanın bağlı olduğu iki elektrot arasına gerilim uygulanarak ısı etkisiyle buharlaştırma yapmak için Şekil 3.12’de gösterilen bilgisayar ve manuel kontrol etme özelliği olan Nanovak marka termal buharlaştırma cihazı kullanılmıştır. Bu yöntemde ısı etkisiyle buhar haline getirilen taneciklerin kaplanacak olan alttaş üzerine üst üste eklenmesiyle istenilen kalınlıkta ince filmler elde edilmektedir.



Şekil 3.12. Nanovak marka termal buharlaştırma cihazı

**Glove Box:** Bir vakum odası olup, azot, argon ve helyum gibi asal gazlarla birlikte çalışma ortamında özel bir atmosfer yaratılır. Havaya ve neme karşı hassas olan malzemelerin kaplanması ve saklanması için kullanılmaktadır. Sistem içerisindeki oksijen ve nem seviyesi 1 ppm'in altındadır. Güneş hücrelerinin üretimi ve elektriksel karakterizasyonları Şekil 3.13'de gösterilen Innovative Technology marka glove box içinde yapılmıştır.



**Şekil 3.13.** Innovative Technology marka glove box

**Döndürme Kaplama Cihazı:** Alttaş üzerine ince film kaplamak için kullanılan bir cihazdır. Bu teknikte, bir miktar çözelti alttaş üzerine homojen olarak damlatılır ve sonrasında alttaşın belirlenen yüksek dönme hızında döndürülüp çözeltinin kaplanmasını içermektedir. Kaplanan filmin kalınlığı döndürme hızına, çözelti viskozitesine, çözeltinin kuruma hızına ve yüzey gerilimi gibi özelliklere bağlıdır. Metal oksit ince filmlerin ITO alttaş üzerine kaplanması Şekil 3.14'de gösterilen POLOS marka SPIN150i model döndürme kaplama cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.14. Polos marka SPIN150i model döndürme kaplama cihazı

**UV Temizleme:** İnce film kaplanacak olan alttaş üzerine 185-254 nm dalga boylarında yüksek enerjili ultraviyole ışık gönderip yüzeydeki organik bileşenleri uzaklaştırarak yüzey temizleme işlemi yapan cihazdır. Molekül halindeki  $O_2$  200 nm altında iki tane radikal  $O\bullet$  atomuna ayrılır ve ayrılan her bir radikal  $O\bullet$  atomu moleküler seviyedeki  $O_2$  ile etkileşerek ozon ( $O_3$ ) üretilir. 254 nm dalga boyunda yüzeydeki organik moleküller uyarılır ve ozon molekülleriyle etkileşerek uçucu oksitlenmiş organik bileşenler oluşur. Bunun sonucunda, organik bileşenler yüzeyden uzaklaştırılmış olur ve oldukça hidrofilik yüzey elde edilir. İletken ITO camların yüzeyindeki organik bileşikleri uzaklaştırmak için Şekil 3.15’de gösterilen Jeligh Company Inc. marka 342-220 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 3.15. Jeligh Company Inc. marka 342-220 model UV-Temizleme cihazı

**Ultrasonik Su Banyosu:** İletken ITO camların ultra saf su içinde 20 dakika, aseton içinde 20 dakika ve son olarak izopropil alkol içinde 20 dakika boyunca 50°C sıcaklıkta temizleme işlemleri Şekil 3.16’da gösterilen Kudos marka SK2210HP model ultrasonik su banyosu ile yapılmıştır.

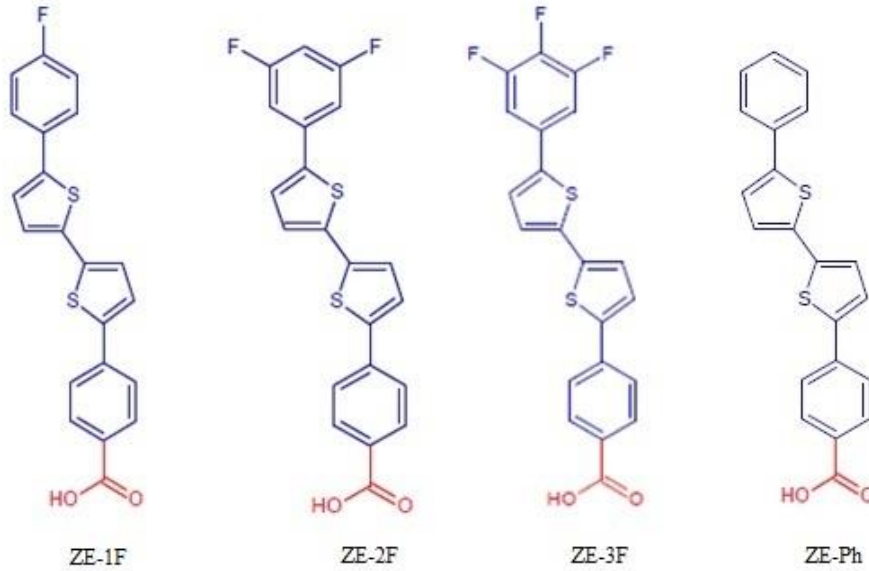


Şekil 3.16. Kudos marka SK2210HP model ultrasonik su banyosu

## 3.2. Metot

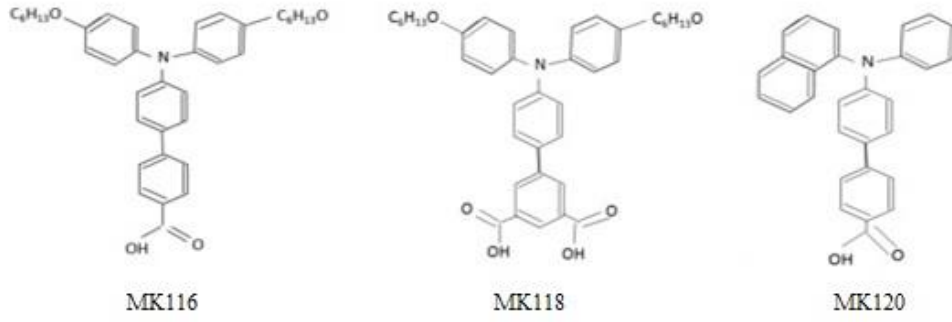
### 3.2.1. Hibrit Elektrotlar İçin Kullanılan SAM özeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmalarda, 4-(5'-fenil-2,2'-bitien-5-il) benzoik asit, 4-[5'-(4-florofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit, 4-[5'-(3,5-diflorofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit ve 4-[5'-(3,4,5-triflorofenil)-2,2'-bitien-5-il] benzoik asit kullanılmış olup, moleküller sırasıyla ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F olarak adlandırılmıştır. Kullanılan SAM moleküllerinin kimyasal yapısı Şekil 3.17'de gösterilmektedir. SAM moleküllerinin her biri  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde DMF'de hazırlanarak, pozitif elektrot olarak ITO/MoO<sub>3</sub>/SAM ve ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit elektrot yapısında kullanılmak üzere hazır hale getirilmifitir.



Şekil 3.17. Bitiyofen türevli SAM moleküllerinin kimyasal yapısı

Amin gruplarını içeren 4'-bis4-(hegziloksi) fenil] amino bifenil-4-karboksilik asit (MK-116), 4'-bis 4-(hegziloksi) fenil] amino bifenil-3,5-dikarboksilik asit (MK-118) ve 4'-[1-naftil (fenil) amino] bifenil-4-karboksilik asit (MK-120) molekülleri katot elektrot yapısında kullanılmıştır. SAM moleküllerinin kimyasal yapısı Şekil 3.18'de gsterilmifitir. SAM moleküllerinin her biri  $1 \times 10^{-4}$  M derişiminde asetonitril zgeni içerisinde hazırlanarak TiO<sub>2</sub>/SAM hibrit katot elektrot yapısında kullanılmak üzere hazır hale getirilmifitir.



**Şekil 3.18.** Amin grubu içeren SAM moleküllerinin kimyasal yapısı

### 3.2.2. MoO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> Metal Oksit İnce Filmlerinin Sol-jel Yöntemiyle Sentezlenmesi

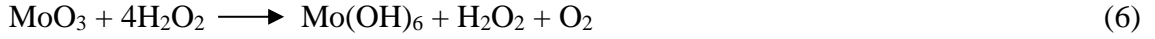
Geçiş metal oksit yarıiletkenlerin elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntem sol-jel tekniğidir. Sol-jel yöntemi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza solün geçişidir. Moleküler ön başlatıcıların hidroliz ve kondenzasyonuna dayanmaktadır. Bu tekniğin ilk aşamasında, yüksek saflıkta olan alkoksit başlangıç malzemelerinin homojen çözeltileri elde edilmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda tüm çözelti hacmini kaplayarak bir ağ oluşturan jel meydana gelmektedir.

Bu doğrultuda, belirlenen MoO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> geçiş metal oksit yarıiletken yapılarının sentezleri için uygun başlangıç malzemelerinden yola çıkarak koloidal çözeltiler hazırlanmıştır. MoO<sub>3</sub> çözeltisi için 2-metoksi etanol ve TiO<sub>2</sub> çözeltisi için etanol çözgenleri kullanılarak, hidroliz tekniği ile metal alkoksit yapıların hidroksil yapıları elde edilmiştir. Elde edilen metal oksit çözeltileri döndürme kaplama yöntemiyle iletken ITO cam üzerine kaplanmış ve farklı sıcaklık değerlerinde tavlama işlemi yapılarak metal oksitlerin kristal hale gelmesi sağlanmıştır.

#### 3.2.2.1. MoO<sub>3</sub> İnce Film Sentezi

Anot tampon tabaka olarak kullanılan MoO<sub>3</sub> ince filmini çözelti fazında elde etmek için başlangıç malzemesi olarak MoO<sub>3</sub> tozu kullanılmıştır. 0,3025 g MoO<sub>3</sub>, 2,4 ml %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içerisinde iki saat boyunca 80°C’de reflaks yapılması sonucunda tamamen çözünür hale getirilmiştir. MoO<sub>3</sub> ince filmi için kimyasal reaksiyon;

80°C



Çözelti viskozitesini ayarlamak için çözelti içerisine 0,525 ml PEG eklenerek yarım saat 70°C'de reaksiyon devam etmiştir. Son olarak 12,5 ml 2-metoksi etanol çözgeni eklenerek yarım saat 60°C'de sentez tamamlanmıştır (Giroto ve ark., 2011). İnce film MoO<sub>3</sub> elde etmek amacıyla hazırlanan Mo(OH)<sub>6</sub> yapısındaki kolloidal çözeltisi döndürme kaplama yöntemiyle 45 saniye boyunca 4500 rpm döndürme hızında iletken ITO camlar üzerine kaplanmıştır. MoO<sub>3</sub> kristal formu elde etmek için kaplanan filmler ısıtıcı üzerinde 200°C ile 450°C arasında tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

### 3.2.2.2. TiO<sub>2</sub> İnce Film Sentezi

TiO<sub>2</sub> sentezi için başlangıç malzemesi olarak 1,2 ml Ti(OPr)<sub>4</sub> 15 ml etanol içerisine eklenerek, oda koşullarında bir saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Çözelti içerisine 5 ml asetik asit ve 10 ml etanol eklenerek 1 saat boyunca karışmaya bırakılmış ve sonunda çözelti içerisine 1,5 ml trietilamin eklenerek 3 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Hazırlanan çözelti oda koşullarında gece boyunca yaşlanmaya bırakılmak suretiyle, ince film TiO<sub>2</sub> yapılması için kullanılacak olan çözelti hazır hale getirilmiştir (Pakma, 2011). Çözelti aseton ve izopropil alkol ile temizlenmiş borosilikat cam yüzeyi üzerine döndürme kaplama tekniği ile 4000 rpm'de kaplanmış ve anataz kristal yapının elde edilebilmesi için kül fırınında 500°C'de 1 saat boyunca tavlansmıştır.

### 3.2.3. MoO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> Geçiş Metal Oksit İnce Filmlerinin Yapı Analizi

MoO<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> metal oksit ince filmlerin yapısal analizi X-ışını kırınım (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak kristal yapıların analizleri elde edilerek, en uygun tavlama sıcaklığı belirlenmiştir.

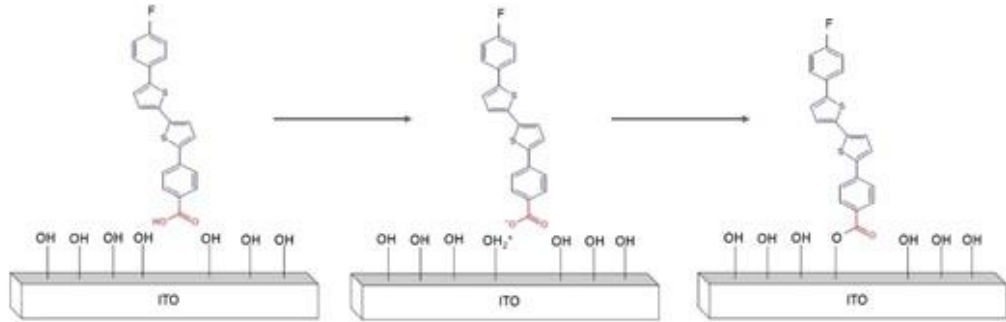


### 3.2.4. SAM Moleküllerinin Yüzeysel Analizleri

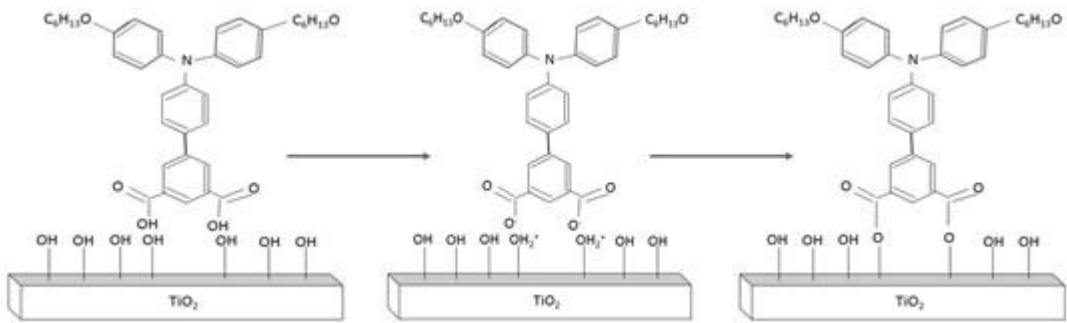
Uygun çözügen içinde hazırlanan SAM moleküllerinin sol-jel yöntemiyle hazırlanmış pozitif elektrot olarak  $\text{MoO}_3$  ve negatif elektrot olarak  $\text{TiO}_2$  metal oksit yüzeyler ve ayrıca iletken ITO üzerinde organizasyonunu ve yüzey özelliklerini değiştirip değiştirmediğini görmek amacıyla döngüsel voltametri (CV), su temas açısı sistemi ve Kelvin uç kuvvet mikroskobu (KPFM) sistemlerinden yararlanılmıştır.

### 3.2.5. SAM Moleküllerinin Kullanıldığı Güneş Hücresi Denemeleri

SAM moleküllerinin, organik güneş hücresinde geleneksel yapıda iletken ITO üzerinde (Şekil 3.19) ve devrik yapıda katot tampon tabaka olarak  $\text{TiO}_2$  metal oksit üzerinde dizilmeleri sağlanmıştır (Şekil 3.20).

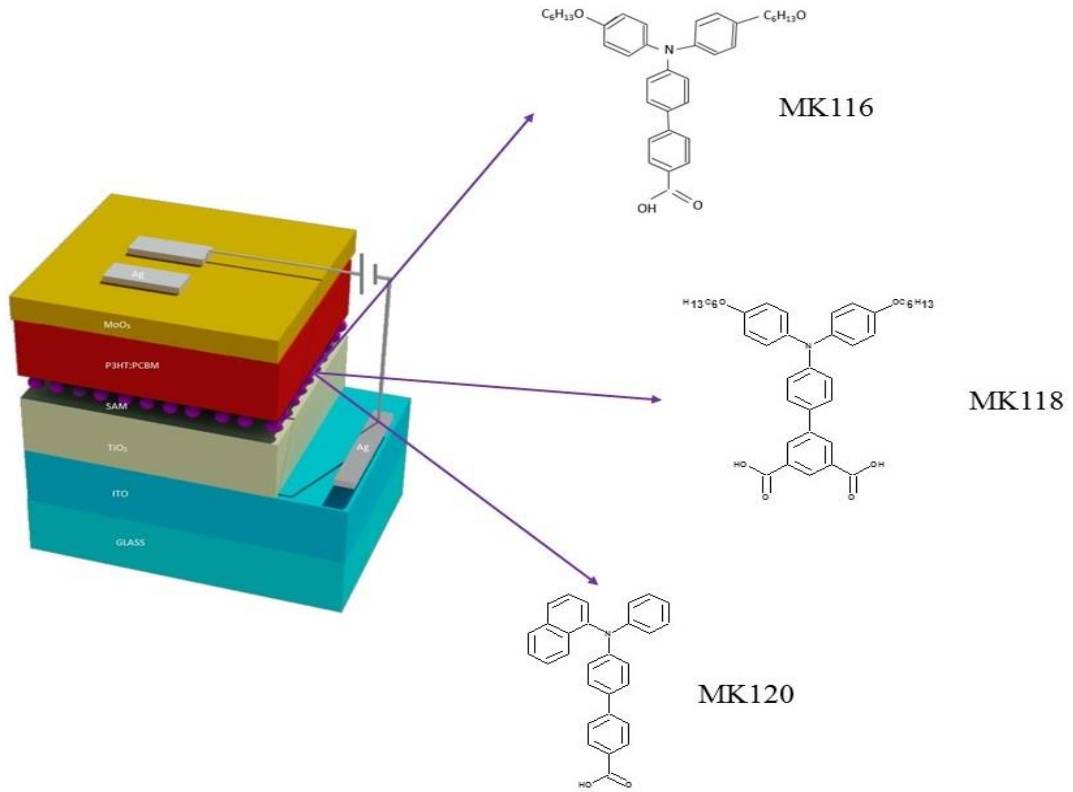


Şekil 3.19. Bitiyofen türevli SAM moleküllerindeki karboksilik asitlerin ITO yüzeyindeki hidrosil (OH) gruplarıyla bağ yapması

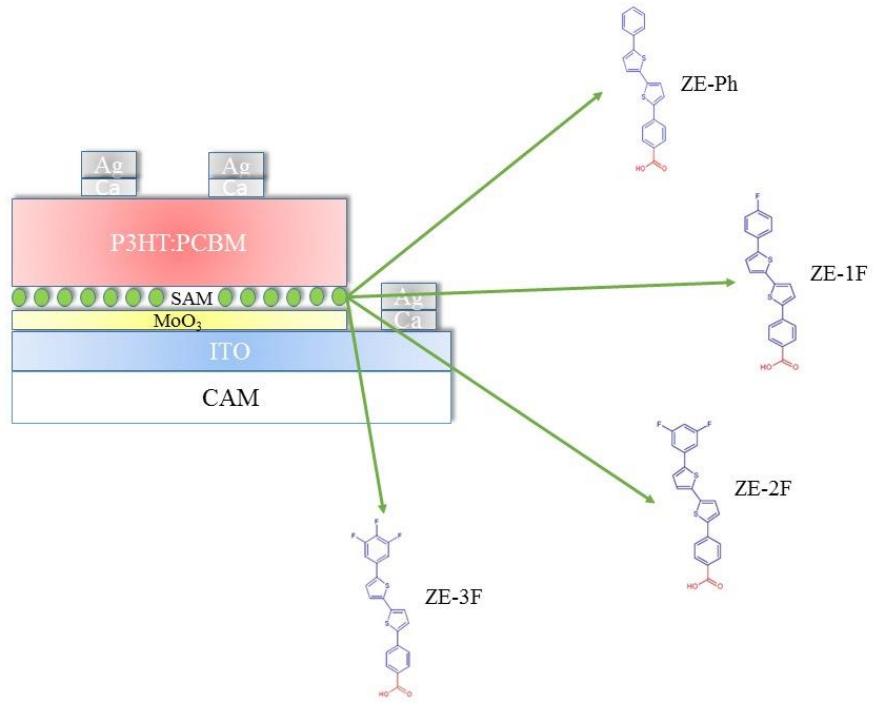


Şekil 3.20. Amin grupları içeren SAM moleküllerindeki karboksilik asitlerin  $\text{TiO}_2$  yüzeyindeki hidrosil gruplarıyla bağ yapması

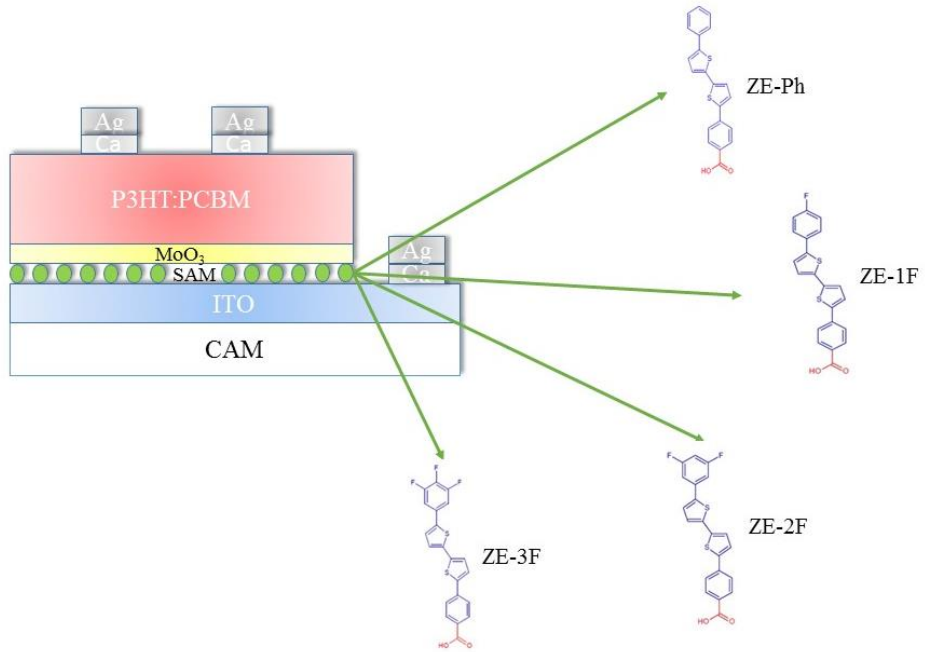
Aktif soğurucu tabaka olarak kullanılan P3HT:PCBM, kütlece 1:1 ve 1:0,8 oranlarında klorobenzen çözgeni içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Aktif soğurucu tabaka, azot ortamında döndürme kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Aktif soğurucu tabaka üzerine geleneksel güneş hücreleri için Ca/Ag katot elektrotu (Şekil 3.22 ve Şekil 3.23), devrik yapıda ise MoO<sub>3</sub>/Ag anot elektrotu termal buharlaştırma yoluyla buharlaştırılarak (Şekil 3.21) güneş hücresi yapımı tamamlanıp, aydınlık ve karanlık altında azot ortamında elektriksel parametreleri incelenmiştir.



**Şekil 3.21.** Amin grupları içeren SAM molekülleri kullanılarak üretilen devrik yapıdaki organik güneş hücre yapısı



**Şekil 3.22.** MoO<sub>3</sub>/SAM hibrit elektrot yapısıyla üretilen geleneksel yapıdaki organik güneş hücre yapısı



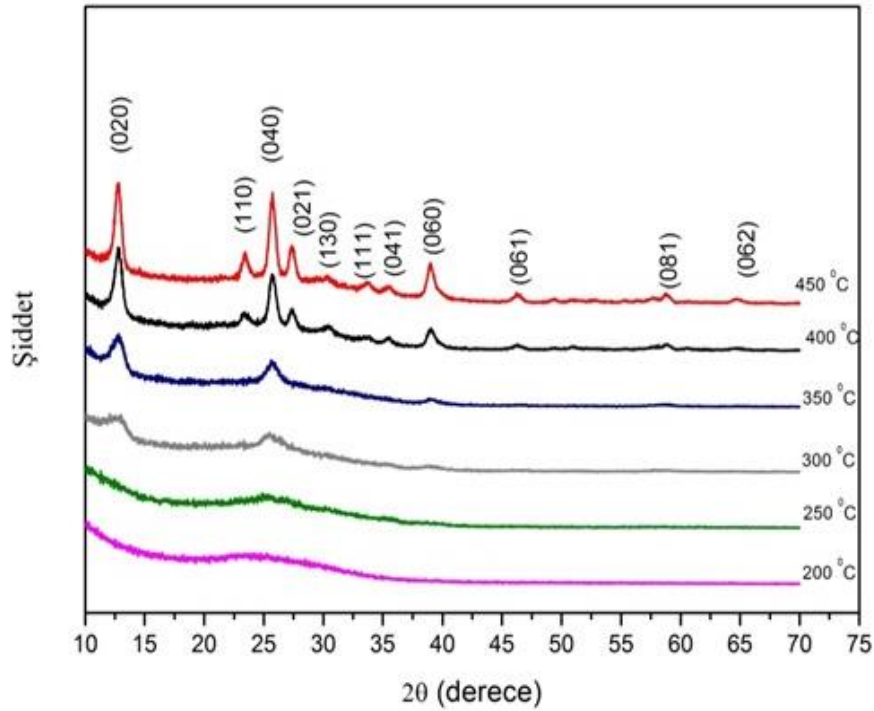
**Şekil 3.23.** ITO/SAM hibrit elektrot yapısıyla üretilen geleneksel yapıdaki organik güneş hücre yapısı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. MoO<sub>3</sub> İnce Filminin Yapı Analiz Sonuçları

#### 4.1.1. X-ışını Kırınım (XRD) Sonuçları

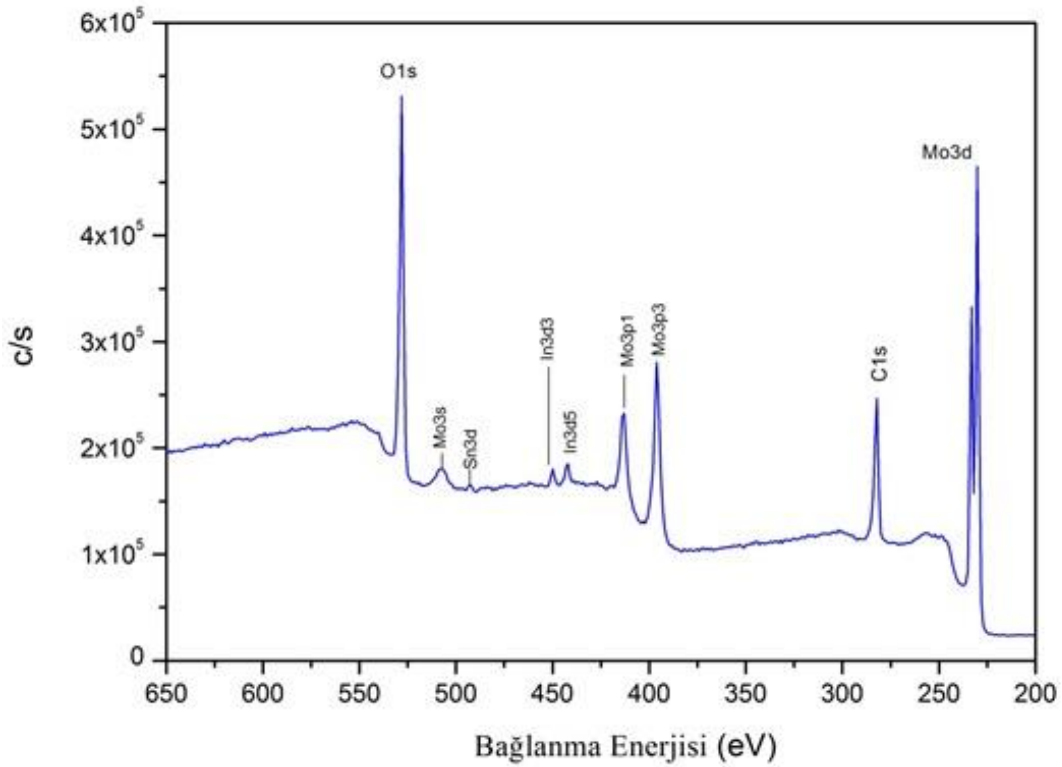
İnce filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmektedir. Tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen kırınım desenleri sonucu 250<sup>0</sup>C’ye kadar amorf bir yapı gözlenmektedir. 300<sup>0</sup>C’de MoO<sub>3</sub> kristal yapısı ortaya çıkmakta ve 400<sup>0</sup>C ve 450<sup>0</sup>C’de net şekilde MoO<sub>3</sub> kristal yapısına ait düzlem indislerinin olduğu gözlenmekte olup literatürle uyumludur (Chithambararaj ve ark., 2013).



Şekil 4.1. MoO<sub>3</sub> ince filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak elde edilen X-ışını kırınım desenleri

#### 4.1.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları

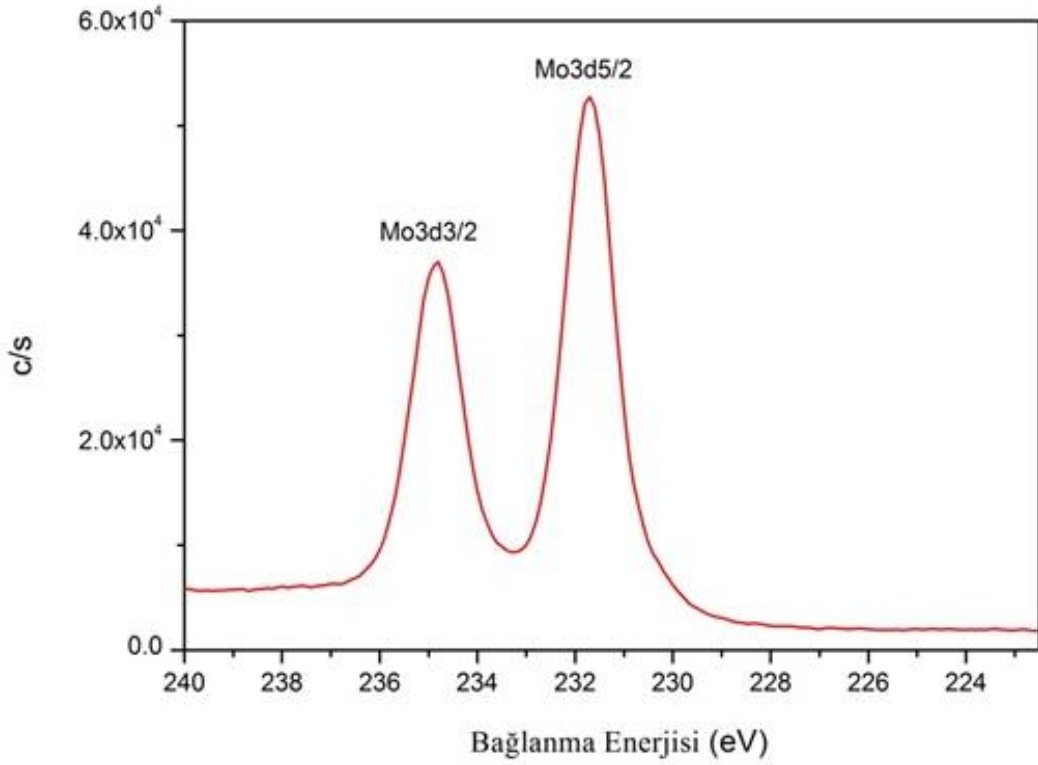
Yapılan XRD çalışmalarının yanında molibden geçiş metalinin oksijenle yaptığı d-orbitallerinin durumunu net olarak görebilmek ve Mo:O arasındaki stokiometrik oranı bulabilmek için üretilen ince filmlerin XPS ile yapısal analizleri yapılmıştır. XPS analizleri ITO üzerine kaplı filmler üzerinden yapılmasından dolayı Şekil 4.2’de verilen XPS spektrumunda ITO’nun içeriğinde bulunan SnIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’in karakteristik elektronik orbital seviyeleri ortaya çıkmakla birlikte molibden ve oksijen atomlarına ait karakteristik pikler elde edilmiştir.



Şekil 4.2. ITO üzerine kaplanan MoO<sub>3</sub> ince filminin tam XPS spektrumu

Molibden geçiş metalinin oksijen atomu ile yaptığı bağın hangi oksidasyon basamağında gerçekleştiğini anlamak amacıyla, Mo 3d-orbitalinin ortaya çıktığı 200 eV ile 250 eV bağlanma enerji aralığında XPS spektrumu alınmıştır. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi Mo 3d<sub>5/2</sub> ve Mo 3d<sub>3/2</sub> orbitallerinden gelen sinyallerin maksimumuna karşılık gelen bağlanma enerjileri değerleri 231,7 eV ve 234,8 eV olarak bulunmuştur. Literatürde verilen değerler Mo 3d<sub>5/2</sub> için 232,2 eV ve Mo 3d<sub>3/2</sub> için 235,4 eV olmakla birlikte elde edilen sonuçlarla

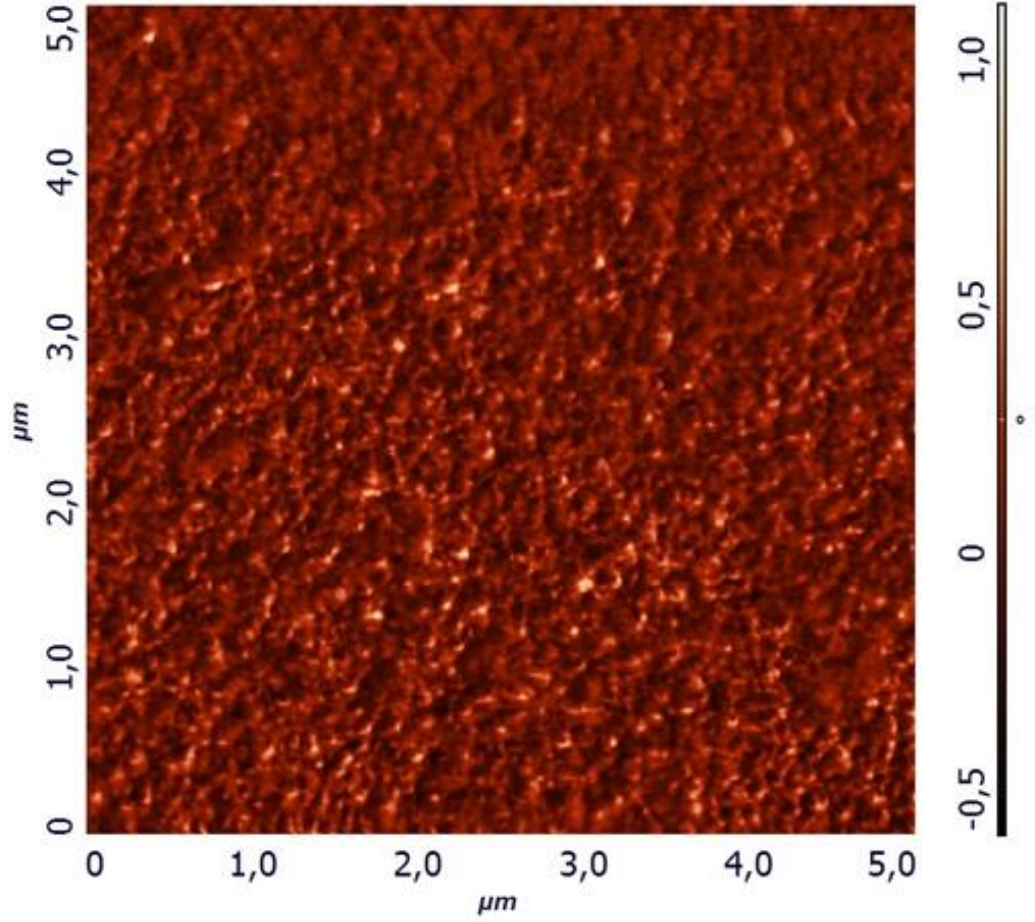
örtüşmektedir. Sentez sonucunda elde edilen ince filmdeki Mo metalinin oksijen atomu yaptığı bağın  $\text{Mo}^{+6}$  oksidasyon basamağında olduğu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca malzeme içerisindeki Mo ve O atomlarının atomik oranları hesaplandığında, O atomu %14,2 ve Mo metalinin atomik oranı %44,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Molibdenyum 3d orbital seviyesine ait XPS spektrumu

#### 4.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

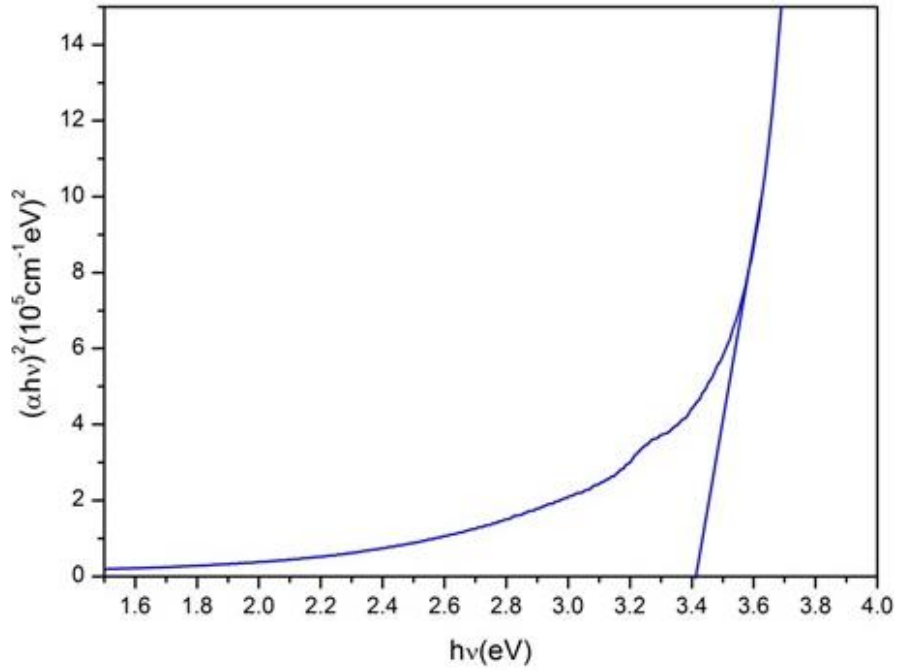
$\text{MoO}_3$  ince filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskopundan yararlanılmıştır.  $400^\circ\text{C}$  tavlama sıcaklığında elde edilen  $\text{MoO}_3$  ince filmin AFM görüntüsü Şekil 4.4’de verilmektedir. Yüzeyde organik çözücülerin film yüzeyinden buharlaşmasından kaynaklanan poroziteli bir film yapısı ortaya çıkmıştır. Genel olarak homojen bir film yüzeyi elde edilmiştir.



Şekil 4.4. 400°C tavlama sıcaklığında elde edilen MoO<sub>3</sub> ince filmin AFM görüntüsü

#### 4.1.4. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları

MoO<sub>3</sub> filminin yasak enerji aralığını belirlemek amacıyla 300-900 nm dalga boyu aralığındaki soğurma spektrumu alınmıştır. Soğurma spektrumu incelendiğinde MoO<sub>3</sub> ince filmin Tauc bantlar arası geçiş teorisine göre doğrudan geçişli bantlar için verilen  $(\alpha h\nu)^2 = A_n(h\nu - E_g)$  ifadesinde  $(\alpha h\nu)^2$  karşılık  $h\nu$  grafiği çizilmiştir. Şekil 4.5'de gösterildiği gibi lineer bölgenin enerji eksenini kestiği değer yaklaşık yasak enerji aralığını vermekte olup MoO<sub>3</sub> için soğurma bandı değeri 3,4 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. MoO<sub>3</sub> ince filminin  $(\alpha hv)^2$  karşılık  $h\nu$  grafiği

## 4.2. SAM Moleküllerinin Yüzey Analiz Sonuçları

### 4.2.1. MoO<sub>3</sub> Üzerinde SAM Moleküllerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

Sol-jel tekniği ile elde edilen MoO<sub>3</sub> ince filminin su içeren çözelti içerisinde hidrat formuna dönüş yapmasından dolayı döngüsel voltametri ölçümlerinde problemler yaşanmıştır. Bunu engellemek için tüm SAM malzemelerini azot ortamında susuz DMF’de hazırlanmış olmasına rağmen belli süreler sonunda tekrar MoO<sub>3</sub> filmde ortaya çıkan hidratlaşma problemleri gözlenmiştir. Hidratlaşma problemi nedeniyle ITO/MoO<sub>3</sub>/SAM hibrit elektrot yapısının CV ölçümlerinde olumsuz sonuçlar vermesi, dolayısıyla güneş hücre denemelerinde de başarısız sonuçlar elde edilmesi, tekrarlanabilirliğinin olmaması nedeniyle, ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit elektrot çalışmaları yapılmıştır.

### 4.2.2. ITO Üzerinde SAM Moleküllerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

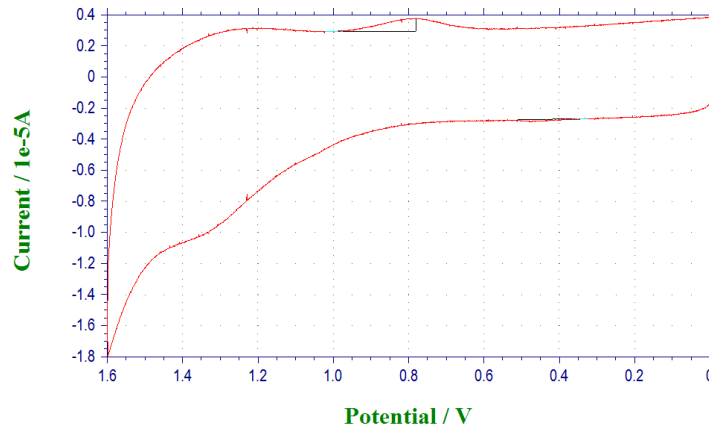
Kullanılan SAM moleküllerinin  $1 \times 10^{-4}$  M derişiminde DMF çözgeninde hazırlanan çözeltileri içerisinde iletken ITO alttaşların bir gece boyunca bekletilmesi ile yüzey



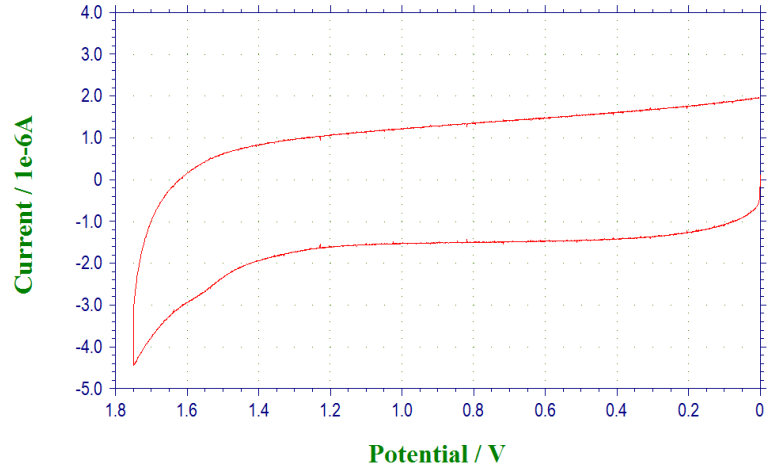
üzerine kendiliğinden organize olması sağlanmıştır. ITO yüzey üzerinde SAM moleküllerin dizildiğini anlamak amacıyla CV ölçümleri alınarak yükseltgenme potansiyellerinde değişimler incelenmiştir. Çalışma elektrotu olarak ITO cam elektrot, referans elektrot olarak gümüş/gümüş nitrat, karşıt elektrot olarak da Pt tel ve destek elektrolit olarak 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> kullanılmıştır. Tüm ölçüm sonuçları Şekil 4.6 ile Şekil 4.9 arasında verilmektedir. Negatif bölgede tarama yapılması durumunda ITO yüzeyine tutunmuş moleküller yüzeyden ayrılacağı için sadece pozitif bölgede ölçüm alınmıştır. Moleküllerin ITO yüzeyindeki yükseltgenme potansiyelleri ve HOMO enerji seviyeleri Çizelge 4.1’de belirtildiği gibidir. Elektron çekici yani florlu grupların olduğu organik molekül yapılarında, moleküllerin yükseltgenmeleri standart fenil grubu bulunan moleküllerden daha yüksek potansiyel değerlerinde gerçekleşir. Ölçümler sonucunda flor gruplarının olduğu SAM moleküllerinde daha yüksek potansiyel değerlerinde yükseltgenmeler gözlenmektedir. Yapılan ölçümler ile ITO yüzey üzerinde SAM moleküllerinin dizildiği anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.1.** SAM moleküllerinin ITO yüzeyindeki HOMO ve LUMO enerji seviyeleri

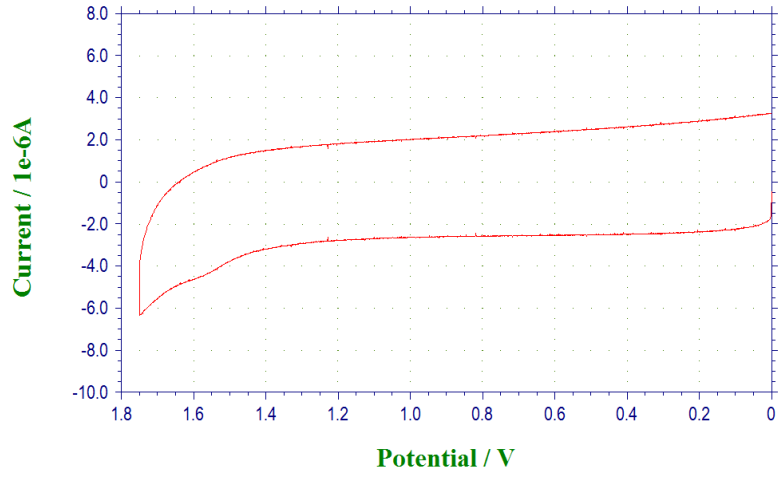
Molekül	V <sub>yükseltgenme</sub> (V)	E <sub>HOMO</sub> (eV)
ZE-Ph (Temel Yapı)	1,10	5,50
ZE-1F	1,30	5,70
ZE-2F	1,47	5,87
ZE-3F	1,50	5,90



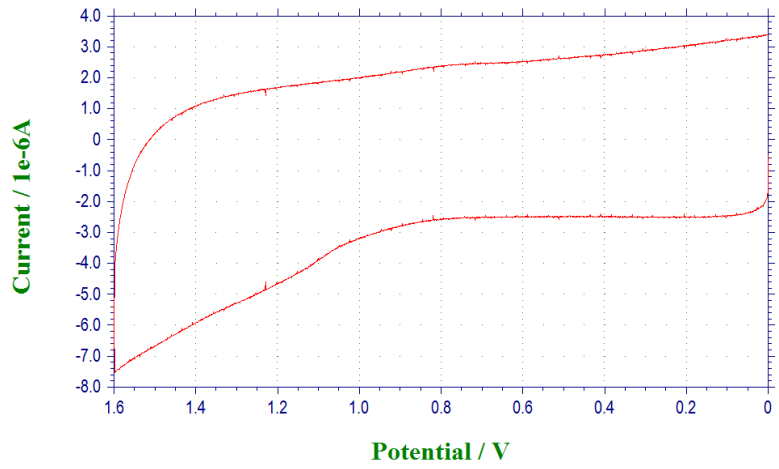
**Şekil 4.6.** ITO/ZE-1F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametrik eğrisi



Şekil 4.7. ITO/ZE-2F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametik eğrisi



Şekil 4.8. ITO/ZE-3F elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametik eğrisi



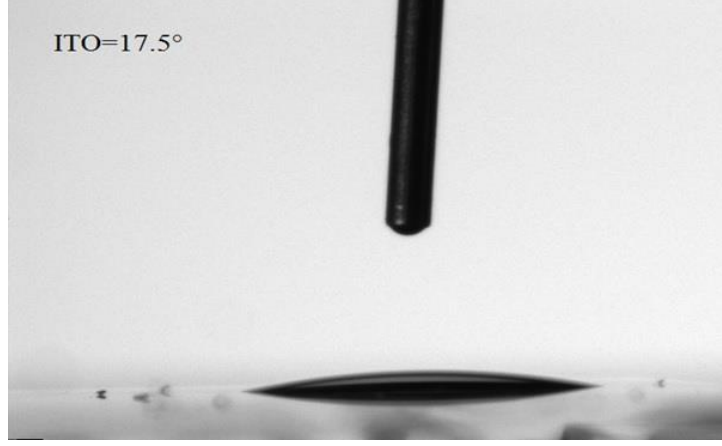
Şekil 4.9. ITO/ZE-Ph elektrot yüzeyindeki döngüsel voltametik eğrisi

### 4.2.3. Su Temas Açısı Sonuçları

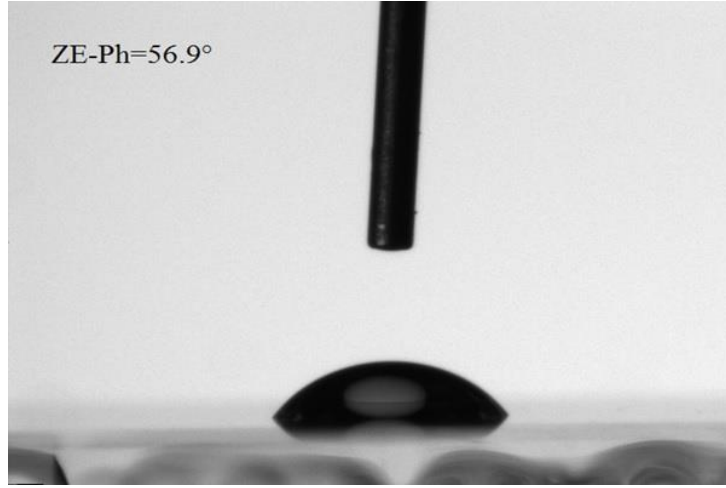
SAM moleküllerinin ITO yüzeyi üzerindeki etkilerini incelemek adına su temas açısı ölçümlerinden yararlanılarak yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri incelenmiştir. Bu ölçümde, temiz iletken ITO camlar DMF çözügeninde  $1 \times 10^{-4}$  M derişiminde hazırlanmış SAM çözeltileri içinde 24 saat boyunca bekletilerek SAM moleküllerinin ITO yüzeyinde kendiliğinden dizilmeleri sağlanmıştır. Her elektrot yüzeyine 2µl saf su damlatılarak, damlanın yüzeyle yapmış olduğu su temas açısı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerden elde edilen veriler Çizelge 4.2’de, su damlasının farklı yüzeylerdeki şekillenmesi Şekil 4.10 ile 4.14 arasında verilmektedir. SAM moleküllerinin iletken ITO yüzeyine dizilmesiyle elde edilen su temas açısı değerleri, SAM molekülleri kaplanmadan elde edilen iletken ITO yüzeyinden elde edilen açı değerine göre farklılık göstermektedir. Verilerden yola çıkarak, SAM molekülleriyle modifiye edilen iletken ITO yüzeylerinin hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe doğru kaydığı görülmektedir. ITO yüzeyinde oksijen atomlarının yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı, yüzey enerjisini arttırmakta ve su moleküllerinin temas açısı değerleri en düşük çıkmaktadır. ZE-Ph fonksiyonelli yüzeyde ise temas açı değeri ara değere sahip olmaktadır.

**Çizelge 4.2.** Hazırlanan ITO/SAM elektrotların su temas açısı değerleri

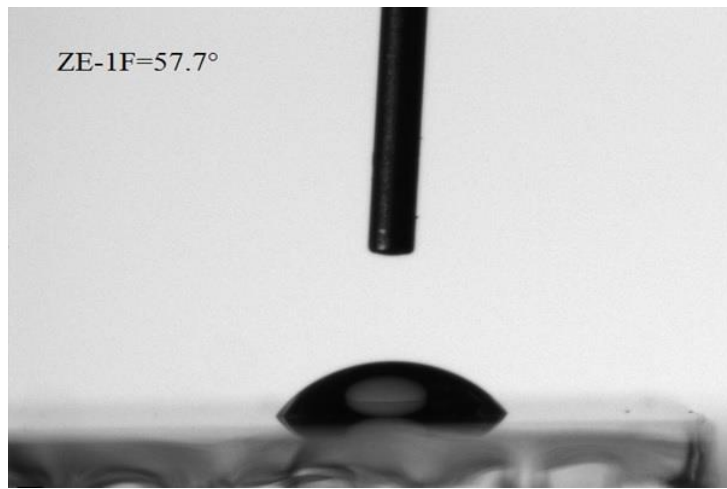
Anot Elektrot Konfigürasyonu	Temas Açısı Değerleri (°)
ITO	17,5
ITO/ZE-Ph	56,9
ITO/ZE-1F	57,7
ITO/ZE-2F	52,1
ITO/ZE-3F	72,5



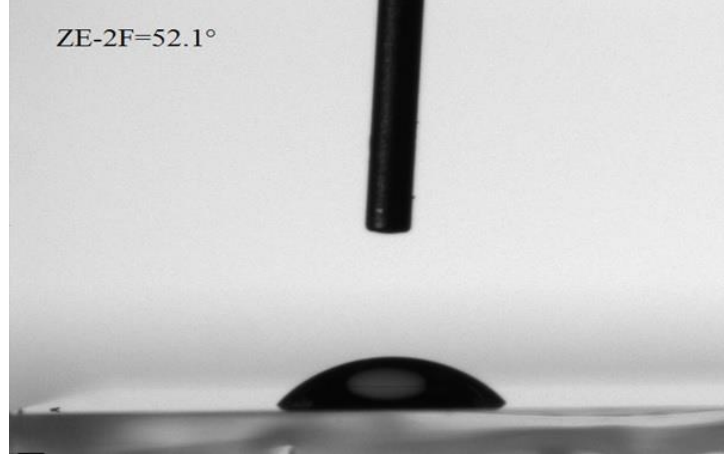
Şekil 4.10. ITO yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



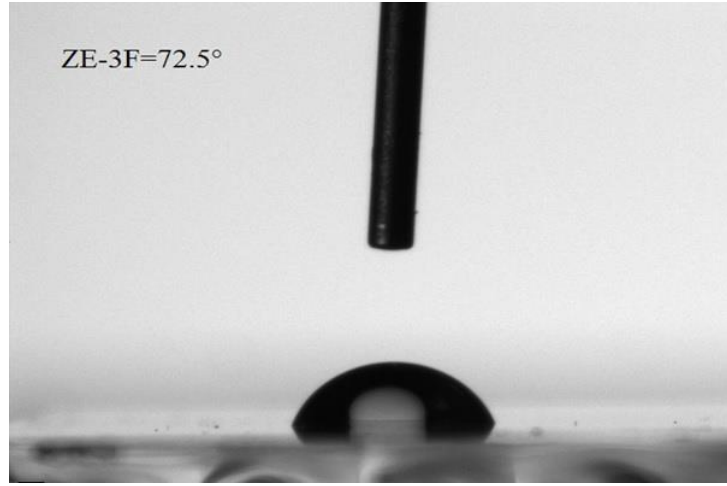
Şekil 4.11. ITO/ZE-Ph yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



Şekil 4.12. ITO/ZE-1F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



Şekil 4.13. ITO/ZE-2F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



Şekil 4.14. ITO/ZE-3F yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı

#### 4.2.4. Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM) Sonuçları

Güneş hücrelerinde iletken ITO üzerine dizilmiş olan SAM moleküllerinin oluşturduğu ITO/SAM elektrotları ile AFM iletken uç (Pt) arasındaki yerel kontak potansiyel farkları (CPD) incelenmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde yüzey üzerinde dört farklı noktadan alınan ölçümler sonucunda, ITO ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel farkı 0,020 V olarak ölçülmüştür. ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F kaplı ITO elektrotların potansiyel fark değerleri ise sırasıyla 0,162 V, 0,223 V, 0,270 V ve 0,283 V olarak ölçülmüştür (Şekil 4.15). SAM ile modifiye edilen elektrotların potansiyel farkları ile modifiye edilmemiş ITO elektrotun yüzeyinden elde edilen kontak potansiyel farklarından elde edilen sonuçlara göre, SAM moleküllerinin ITO yüzeyi üzerinde

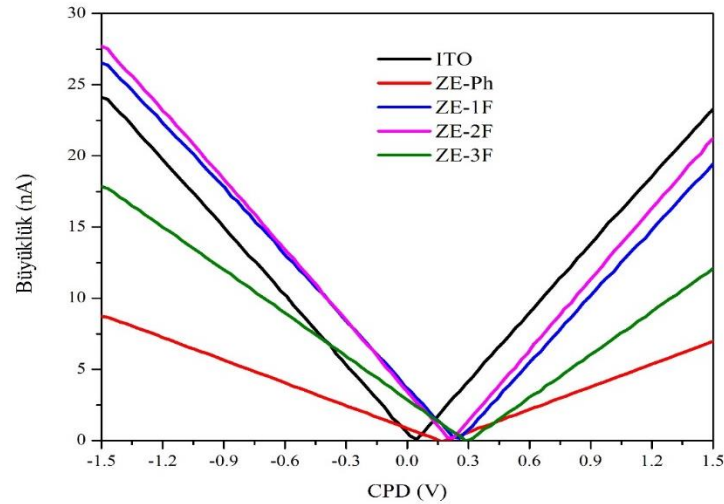
dizildiği ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ITO elektrotların iş fonksiyonu değerleri modifiye edilmemiş ITO elektrotun iş fonksiyonu değerine göre azalmaktadır (Şekil 4.16). Burada iletken ITO elektrotu referans olarak alınıp, SAM kaplı ITO elektrotlardan elde edilen potansiyel farklar kullanılarak iş fonksiyon değerleri Eşitlik 7'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$V_{CPD} = \frac{\phi_{\text{örnek}} - \phi_{\text{tip}}}{-e} \quad (7)$$

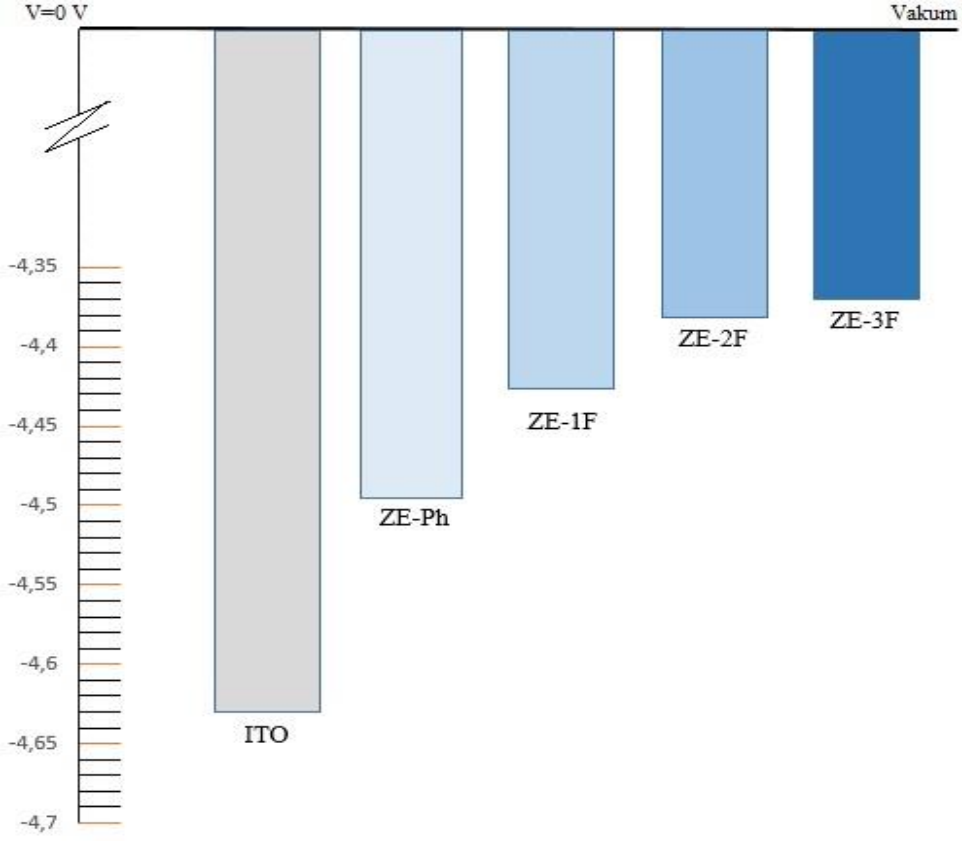
Burada,  $V_{CPD}$ ; yerel kontak potansiyel farkı,  $\phi_{\text{tip}}$ ; kullanılan tipin iş fonksiyonu,  $\phi_{\text{örnek}}$ ; örneklerin fonksiyonu değeri ve  $e$ ; elektron yüküdür (Melitz ve ark., 2011).

**Çizelge 4.3.** Yüzey ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel fark ve ITO elektrota göre ITO/SAM elektrotların hesaplanan iş fonksiyonu değerleri

Anot Elektrot Konfigürasyonu	İş Fonksiyonu (eV)	CPD (V)
ITO	4,630	0,020
ITO/ZE-Ph	4,488	0,162
ITO/ZE-1F	4,427	0,223
ITO/ZE-2F	4,380	0,270
ITO/ZE-3F	4,367	0,283



**Şekil 4.15.** Modifiye edilmemiş ITO ve SAM ile modifiye edilmiş ITO yüzeylerinin kontak potansiyel farkı ölçümleri



**Şekil 4.16.** SAM modifiyeli ITO elektrotların ve modifiye edilmemiş ITO'nun iş fonksiyon değerlerinin enerji profili

### 4.3. Geleneksel Organik Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

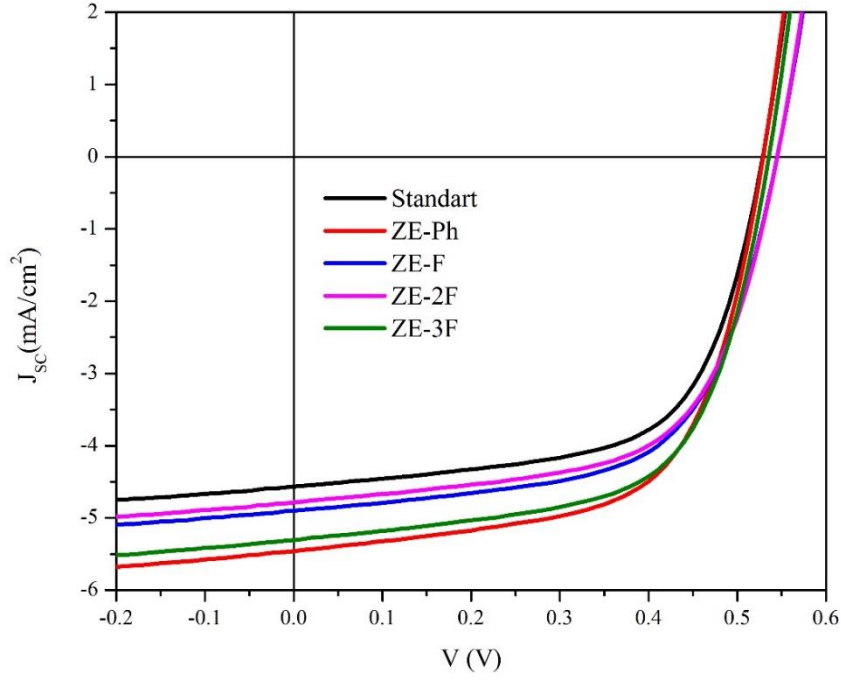
Yapılan çalışmalarda, iletken ITO üzerine SAM moleküllerinin kaplanması ve MoO<sub>3</sub> ince filminin buharlaştırılması sonucunda hazırlanan hibrit tampon anot elektrot yapısına sahip güneş hücrelerin elektriksel karakteristikleri incelenmiştir. SAM moleküllerinin etkilerini görebilmek amacıyla referans güneş hücresi olarak ITO/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag yapısı ile SAM moleküllerinin kullanılmasıyla oluşturulan ITO/SAM/MoO<sub>3</sub>/P3HT:PCBM/Ca/Ag yapısı hazırlanmıştır. İlk olarak iletken ITO camlar ıslak temizleme olarak adlandırılan temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Islak temizleme; deterjanlı su ile iletken ITO camların yıkanması ve ultra saf su ile ultrasonik su banyo içerisinde 20 dakika cam numunelerin temizlenmesi, aseton ile 20 dakika ultrasonik su banyosunda temizlenmesi ve son olarak izopropil alkol de 20 dakika boyunca ultrasonik su banyoda temizlenme süreçlerinden oluşmaktadır. Her bir temizlik aşamasından sonra iletken ITO camlar azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlenmiş

iletken ITO camlar azot ortamındaki DMF' de  $1 \times 10^{-4}$  M derişimli SAM çözeltilerinin içinde 20 saat boyunca bekletilmiştir. Yüzey üzerinde tek tabaka dışında kümelenen organik SAM moleküllerini film yüzeyinden uzaklaştırmak amacıyla, filmler DMF çözügeni içinde 4 dakika boyunca çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Ardından 5 nm kalınlığında  $\text{MoO}_3$  ince filmi  $7 \times 10^{-7}$  Torr da SAM kaplı ITO üzerine fiziksel buharlaştırma tekniğı ile buharlaştırılmıştır.  $\text{MoO}_3$  kaplı filmler üzerine, aktif tabaka olarak P3HT ve PCBM organik çözeltilerinin 1:0,8 m/m oranlarında klorobenzen içerisinde hazırlanan çözeltileri, azot ortamında döndürme kaplama tekniğı ile 800 rpm'de 50 saniye boyunca kaplanmıştır. P3HT:PCBM kaplı filmler azot ortamında  $110^\circ\text{C}$  10 dakika boyunca ısıtıcı üzerinde tavlama yapılmıştır. Katot elektrot olarak Ca (20 nm)/Ag (100 nm) kontakları gölgeleme maskesi kullanılarak, buharlaştırma oranları Ca için  $0,2 \text{ \AA/s}$ , Ag için  $0,7-1,0 \text{ \AA/s}$ , aktif tabaka üzerine vakum ortamında  $8 \times 10^{-7}$  Torr da termal buharlaştırma tekniğı ile kaplanmıştır. Güneş hücrelerinin aydınlık altındaki elektriksel karakteristikleri hava kütlesi AM1,5, oda sıcaklığında ve  $100 \text{ mW/cm}^2$  ışımaya gücü altında alınmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri ve elektriksel parametreler Şekil 4.17 ve Çizelge 4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler

Anot Elektrot Konfigürasyonu	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	Dolum Faktörü (%)	Verim (%)
ITO	4,48	525	62,0	1,47
ITO/ZE-Ph	4,72	527	62,0	1,60
ITO/ZE-1F	4,73	542	63,0	1,58
ITO/ZE-2F	4,48	537	63,0	1,46
ITO/ZE-3F	4,92	533	63,0	1,65





**Şekil 4.17.** SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan geleneksel yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri

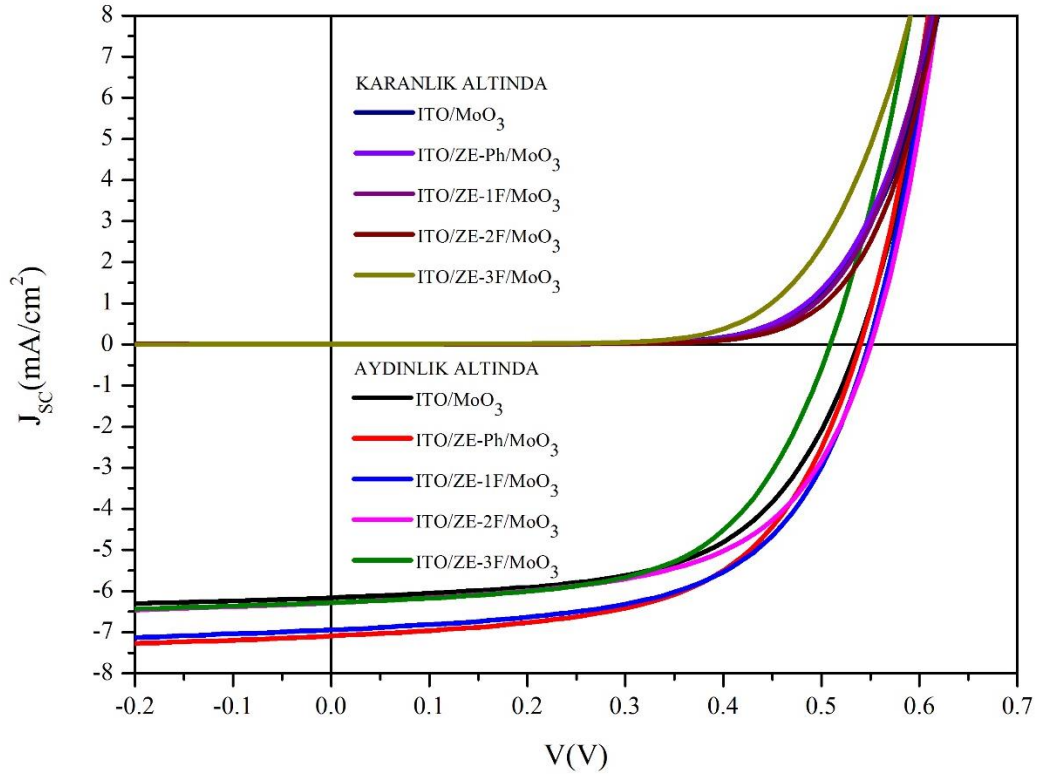
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.17 incelendiğinde, ITO alttaşları SAM çözeltilerinin içinde 20 saat boyunca bekletme ve DMF çözgeni içinde 4 dakika boyunca çalkalama işlemi uygulanarak hazırlanan hücrelerin verimi, standart hücrenin verimini arttırmıştır. Akım yoğunluğu, açık devre gerilimi ve dolun faktörlerinde ZE-2F molekülleri hariç diğer bütün malzemeler için artış görülmüştür. Hazırlanan SAM çözeltileri içerisinde ITO elektrotların bekletilme süresi ve MoO<sub>3</sub> ince film kalınlıklarının optimizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek verimlilik artışı elde edilen deneysel çalışma aşağıda verildiği gibidir.

ITO alttaşlar azot ortamındaki DMF de  $1 \times 10^{-4}$  M derişimli SAM çözeltilerinin içinde 24 saat boyunca bekletilmiş ve yüzey üzerinde tek tabaka dışında kümelenen organik SAM moleküllerini film yüzeyinden uzaklaştırmak amacıyla, filmler DMF çözgeni içinde 6 dakika boyunca çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Ardından 10 nm kalınlığında MoO<sub>3</sub> ince filmi  $7 \times 10^{-7}$  Torr da SAM kaplı ITO üzerine buharlaştırılarak 15 dakika 100°C sıcaklıkta ısıtıcı üzerinde azot ortamında tavlama yapılmıştır. Aktif tabaka olarak P3HT ve PCBM organik çözeltilerinin 1:0,8 m/m oranlarında klorobenzen içerisinde hazırlanan çözeltileri, azot ortamında döndürme kaplama tekniği ile 800 rpm de kaplanmış azot

ortamında 110°C 10 dakika boyunca ısıtıcı üzerinde tavlama yapılmıştır. Katot elektrot olarak Ca (20 nm)/Ag (100 nm) kontakları gölgeleme maskesi kullanılarak (Ca için 0,2 Å/s, Ag için 0,7-1,0 Å/s) aktif tabaka üzerine vakum ortamında  $8 \times 10^{-7}$  Torr basınçta termal buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır. Son olarak, üretimi biten hücrelerin tamamı ölçüm alınmadan önce azot ortamında 15 dakika boyunca 100°C tavlama işlemi yapılmıştır. Güneş hücrelerinin aydınlık altındaki elektriksel karakteristikleri hava kütlesi AM1,5, oda sıcaklığında ve 100 mW/cm<sup>2</sup> ışımaya gücü altında alınmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri ve elektriksel parametreler Çizelge 4.5 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.18 incelendiğinde, ITO alttaşları SAM çözeltilerinin içinde 24 saat boyunca bekletme, DMF çözgeni içinde 6 dakika çalkalama, MoO<sub>3</sub> ince filmi buharlaştırıldıktan hemen sonra azot ortamında 15 dakika boyunca 100°C tavlama ve hücre yapımı tamamlandıktan sonra 15 dakika boyunca 100°C tavlama işlemleri uygulayarak hazırlanan hücrelerin verimi, standart hücrenin verimini arttırmıştır. Çizelge 4.5'e göre, standart olarak hazırlanan hücreden elde edilen 6,16 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım yoğunluğu, ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F molekülleri kullanıldığında sırasıyla 7,10 mA/cm<sup>2</sup>, 6,94 mA/cm<sup>2</sup>, 6,28 mA/cm<sup>2</sup> ve 6,28 mA/cm<sup>2</sup> değerine yükseltilmiştir. Açık devre gerilimleri incelendiğinde, ZE-Ph çözeltileri için standart hücre ile aynı değerdedir. Yapılan çalışmalarda birbirinden farklı elektrot yapısına sahip güneş hücrelerinden elde edilen verimlilik değerleri birbirine yakın olup, çalışmaların tekrarlanabilirliğini ortaya koymaktadır.

**Çizelge 4.5.** Farklı SAM çözeltileri kullanılarak hazırlanan güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler

Anot Elektrot Konfigürasyonu	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	R <sub>s</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Ortalama PCE (%)	En yüksek PCE (%)
ITO/MoO <sub>3</sub>	6,16	540	57,9	20,7	772,2	1,85	1,93
ITO/ZE-Ph/MoO <sub>3</sub>	7,10	540	57,3	15,0	710,0	2,12	2,20
ITO/ZE-1F/MoO <sub>3</sub>	6,94	550	58,0	15,2	793,0	2,14	2,22
ITO/ZE-2F/MoO <sub>3</sub>	6,28	550	58,2	16,9	804,5	1,90	2,01
ITO/ZE-3F/MoO <sub>3</sub>	6,28	510	58,2	18,3	795,8	1,83	1,87

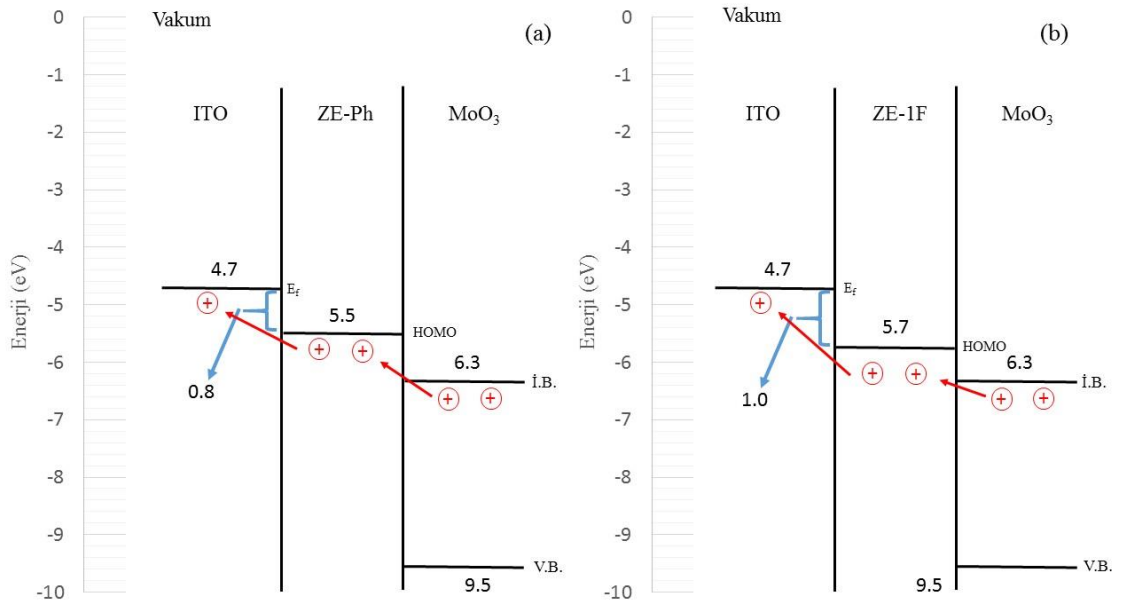


**Şekil 4.18.** SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan geleneksel yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri

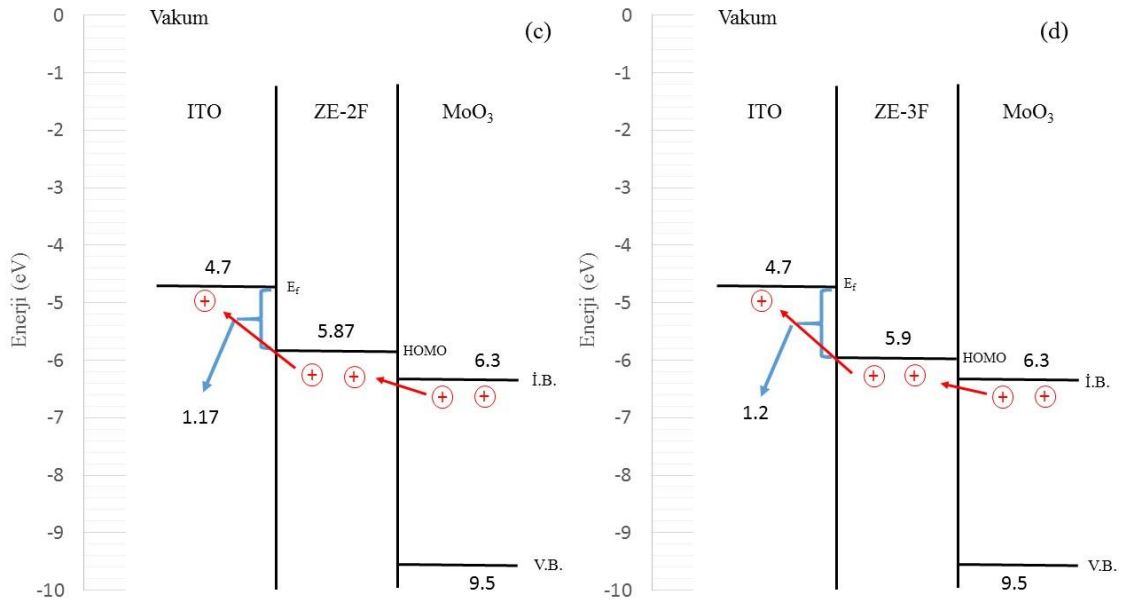
Deneysel sonuçlar neticesinde, SAM molekülleri ile modifiye edilmiş iletken ITO elektrotların kullanıldığı geleneksel organik güneş hücre yapılarında kısa devre akımlarında artışlar elde edilmiştir. Kelvin uç mikroskopu sonuçlarından görüleceği gibi her bir SAM molekülü ITO anot elektrot yapısında potansiyel değişimleri boşluk yük taşıyıcıların geçişlerinde basamak görevi görmekte ve ortaya çıkan enerji band profili ile boşluk yük taşıyıcılarının iletken ITO elektrot tarafında yük transferini kolaylaştırmaktadır. Burada SAM moleküllerin arayüzeyde oluşturdukları moleküler dipol moment etkisi ile iş fonksiyon değeri azalmaktadır. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verildiği gibi moleküler dipol momentin büyüklüğü elektronegatif grupların yoğunluğuna bağlı olarak değişmekte ve aynı zamanda dipol momentin yönü terminal grup olarak adlandırılan flor gruplarına göre belirlenmektedir. Flor terminal grubuna sahip SAM moleküllerinde flor gruplarının elektronegatiflik değeri karboksilik asitte yer alan karbonil grubuna göre çok yüksek olmasından dolayı, benzoik asit tarafı kısmi pozitif olarak yüklenmektedir. Oluşan dipol momentin yönü flor gruplarından benzoik asit tarafına olup (ITO elektrotuna doğru), ITO’nun iş fonksiyon değerini azaltacak yöndedir.

Flor grupları arttıkça dipol momentin büyüklüğü artmakta ve Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi iş fonksiyon değerini daha fazla azaltmaktadır.

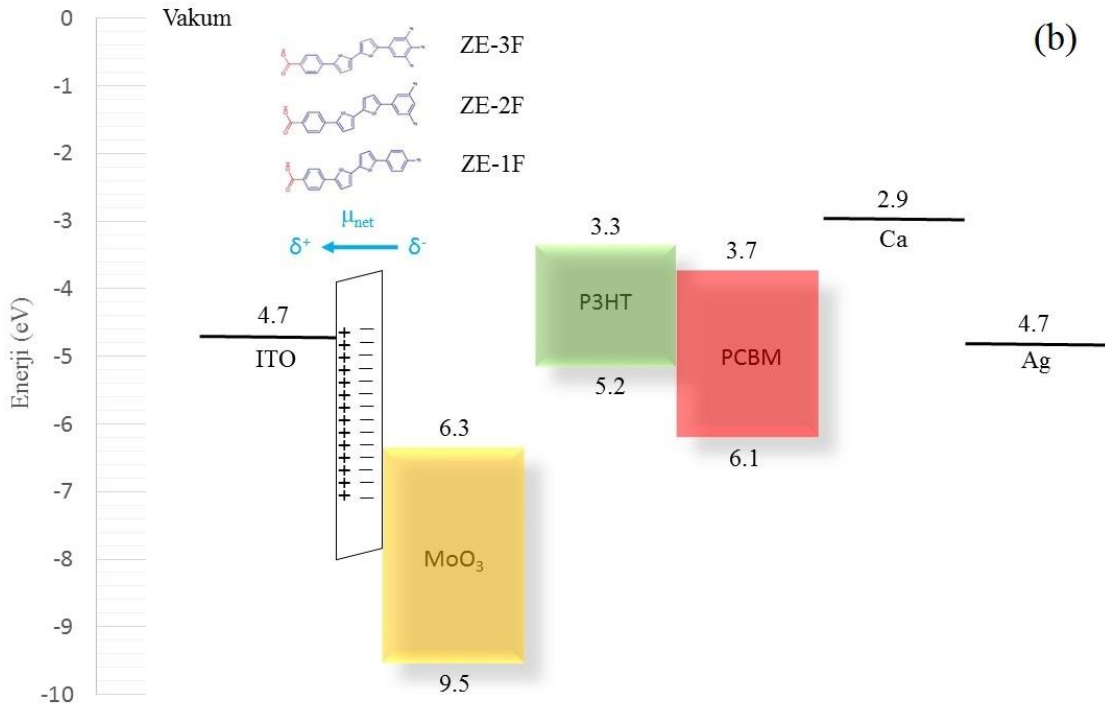
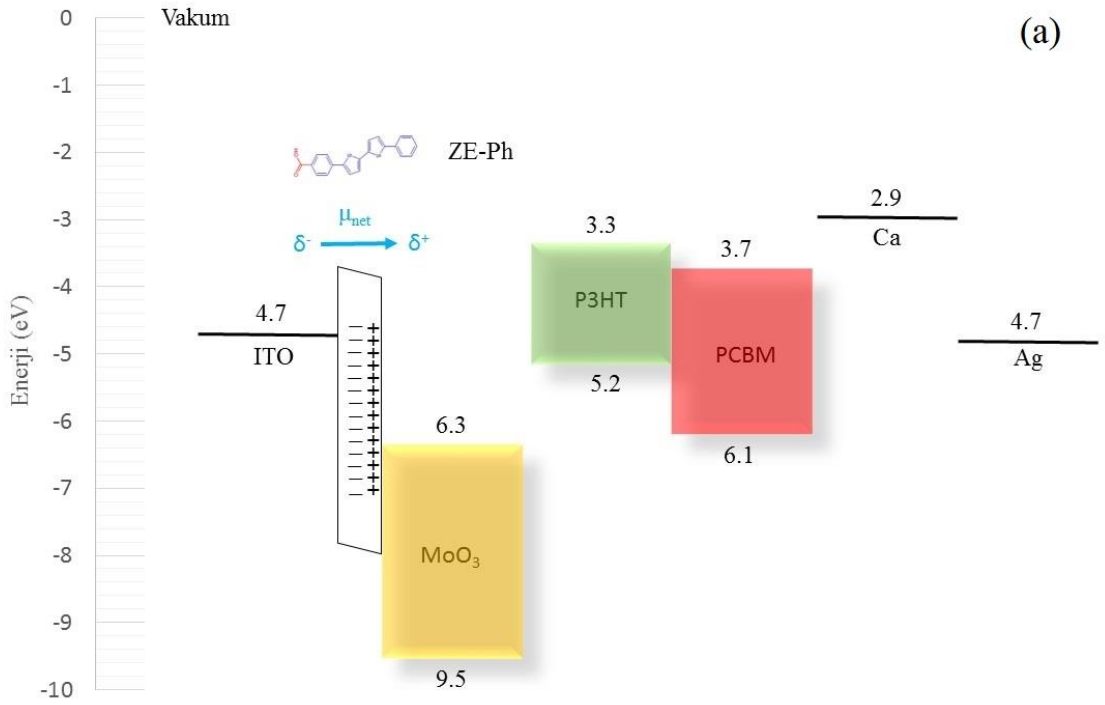
SAM molekülleri MoO<sub>3</sub> ile ITO arasında ara potansiyel değeri yaratarak, boşlukların ITO elektrota doğru sürüklenmesinde karşılaştıkları potansiyeller basamak şeklinde olup etkin potansiyel engel yükseklik değeri azalmaktadır. Böylece tekrar birleşme olmaksızın yük taşıyıcılarının geleneksel organik güneş hücre yapısından dış elektrotlara aktarımı ITO/MoO<sub>3</sub> yapısına kıyasla artmaktadır. Özellikle SAM moleküllerinin HOMO enerji seviyeleri ile ITO elektrotun hacimsel iş fonksiyon değeri arasındaki enerji seviye farkı arttıkça etkin yük transferinin azaldığı ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle ZE-3F SAM moleküllerinin ITO yüzeyine dizildiğinde, ITO elektrotun iş fonksiyonu değeri ile ZE-3F moleküllerinin HOMO enerji seviyesi arasındaki fark en yüksek değere sahip olduğundan diğer SAM moleküllerine kıyasla daha düşük bir verimlilik değeri ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20). Açık devre gerilim değerlerinde yükselme ise tekrar birleşme olmaksızın anot elektrota ulaşan boşluk yük taşıyıcılarının artışını göstermektedir. Standart hücre ile kıyaslandığında SAM moleküllerinin kullanıldığı güneş hücrelerinin seri dirençlerinin azaldığı görülmektedir. Organik güneş hücrelerinde paralel direncin artması istenilen bir özellik olup, ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> yapılarında standart ITO/MoO<sub>3</sub> elektrota göre paralel direncin yükseldiği açıkça görülmektedir. Yapılan çalışma ile SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit anot elektrot yapısının geleneksel organik güneş hücre verimliliği ve elektriksel özelliklerinde iyileştirmeler gösterdiği ortaya çıkmaktadır.



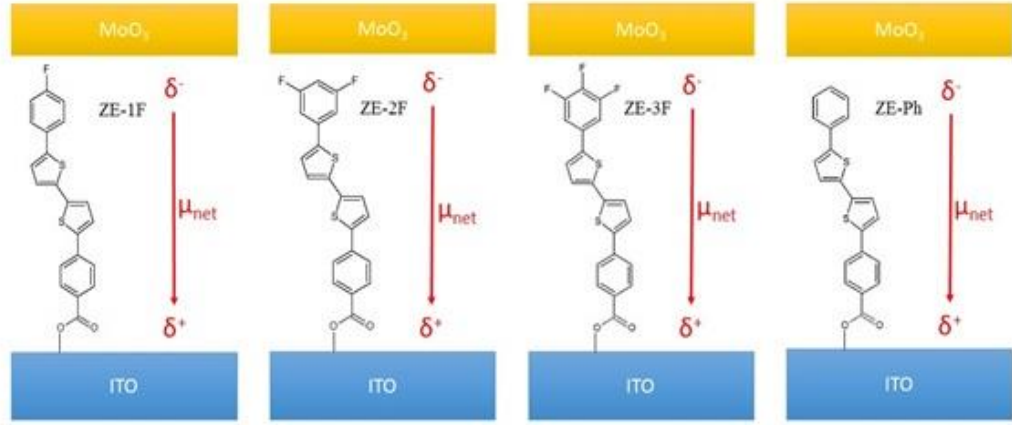
Şekil 4.19. (a) ITO/ZE-Ph/MoO<sub>3</sub> ve (b) ITO/ZE-1F/MoO<sub>3</sub> elektrotlarının enerji diyagramı



Şekil 4.20. (c) ITO/ZE-2F/MoO<sub>3</sub> ve (d) ITO/ZE-3F/MoO<sub>3</sub> elektrotlarının enerji diyagramı



**Şekil 4.21.** (a) ZE-Ph ve (b) ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F molekülleri kullanılarak üretilen geleneksel yapıdaki güneş hücre yapısının katmanlara göre enerji diyagramı



**Şekil 4.22.** Moleküler dipol moment yönelimi

Güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımların dalga boyuna bağlılığını gösteren, gelen fotonun serbest yük taşıyıcısı çevirim verimliliği (IPCE) ölçümleri alınarak, SAM moleküllerinin güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımları üzerindeki etkileri incelenmiştir. IPCE değeri aşağıdaki Eşitlik 8 ile verilen denklem ile belirlenmektedir.

$$IPCE\% = \frac{I_{sc}(A)}{P(W)} \times \frac{1240}{\lambda(nm)} \times 100 \quad (8)$$

Burada, P hücre üzerine gelen ışınım gücünü,  $I_{sc}$  güneş hücresinden elde edilen fotoakım değeri,  $\lambda$  gelen fotonun dalga boyunu göstermektedir. 1240 değeri eV.nm biriminde olup, fotonun nanometre boyutundaki dalga boyuna karşılık enerji değerini veren, Planck sabiti ( $h=6,62 \times 10^{-34}$  J.s) ile ışık hızı ( $c=3 \times 10^8$  m/s) çarpımının değeridir.

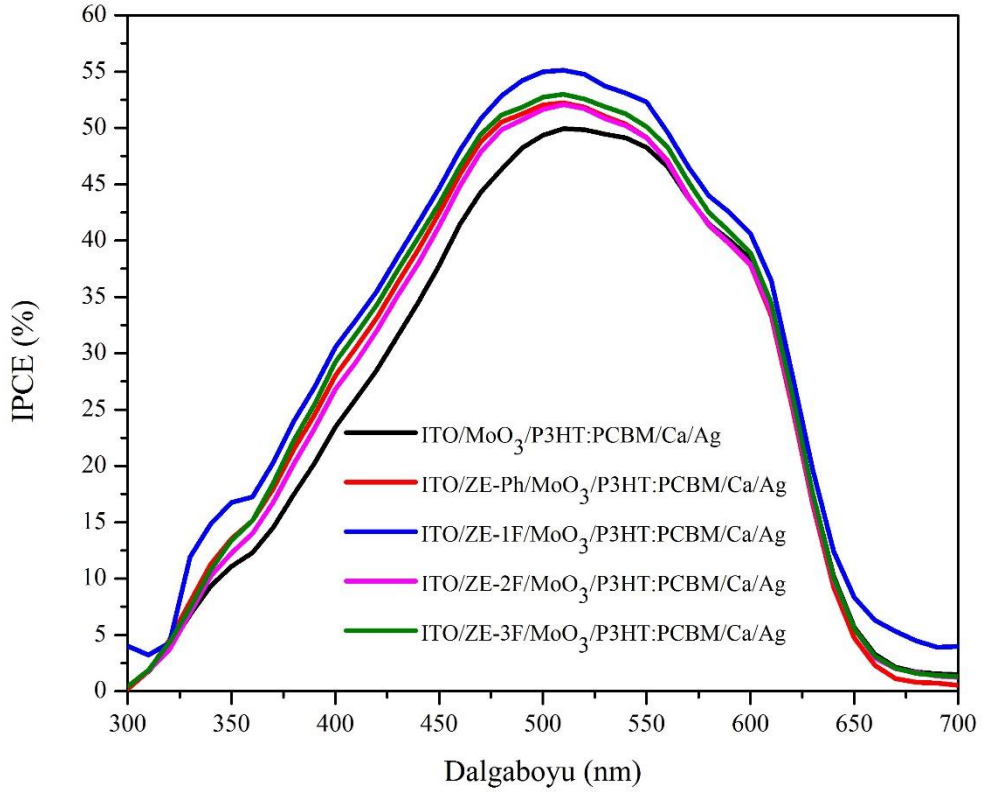
ITO üzerine SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş referans elektrotlar üzerine kaplanan P3HT:PCBM (kütlece 1:0,8 oranlarında) ince film yığın heteroeklem organik güneş hücrelerinden elde edilen Şekil 4.23’de verilen IPCE ölçümleri alınmıştır. Foto aktif tabakanın P3HT:PCBM heteroeklem yapısından oluşmasından dolayı, IPCE grafiğinde dalga boyuna karşılık fotonun fotoakım çevrim eğrisi aynı dağılıma sahip olmaktadır. Ölçümler sonucunda dalga boyuna karşılık IPCE değerleriyle çizilen Şekil 4.23 incelendiğinde, SAM ile modifiye edilmemiş hücrenin IPCE değeri 510 nm de %49,95 ile en düşük değerdedir ve bu IPCE değeri P3HT’nin maksimum absorpsiyon pikine karşılık gelmektedir. SAM ile modifiye edilen hücrelerin IPCE değerlerine

baktığımızda, modifiye edilmemiş hücrenin IPCE değerinde artış gözlenmektedir. En yüksek IPCE değeri 510 nm de %55,10 ile ITO yüzeyi ZE-1F molekülleriyle modifiye edilen elektrotla hazırlanan güneş hücresinden elde edilmiştir ve referans hücreye göre %10,3 oranında artış sağlanmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafiklerinden ve elde edilen elektriksel parametrelerden de görüleceği üzere, SAM malzemeleriyle modifiye edilen hücrelerden elde edilen akım yoğunlukları ITO yüzeyi modifiye edilmemiş referans hücreye göre daha yüksektir. Dalga boyuna karşılık elde edilen fotoakımların, tüm spektrum boyunca toplanması sonucu elde edilen toplam kısa devre akımlarının değerleri Çizelge 4.6'da verilmekte olup, her bir güneş hücresinden elde edilen kısa devre akımlarına çok yakın değerler çıkmaktadır. SAM malzemelerinin herhangi bir şekilde soğurma bandını değiştirmeksizin sadece ara yüzeydeki iyileştirmeler sonucu kısa devre akımlarını arttırması IPCE eğrisinden net bir şekilde görülebilmektedir.

**Çizelge 4.6.** IPCE ölçümlerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Anot Elektrot Konfigürasyonu	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
ITO/MoO <sub>3</sub>	6,21
ITO/ZE-Ph/MoO <sub>3</sub>	6,44
ITO/ZE-1F/MoO <sub>3</sub>	7,30
ITO/ZE-2F/MoO <sub>3</sub>	6,42
ITO/ZE-3F/MoO <sub>3</sub>	6,63



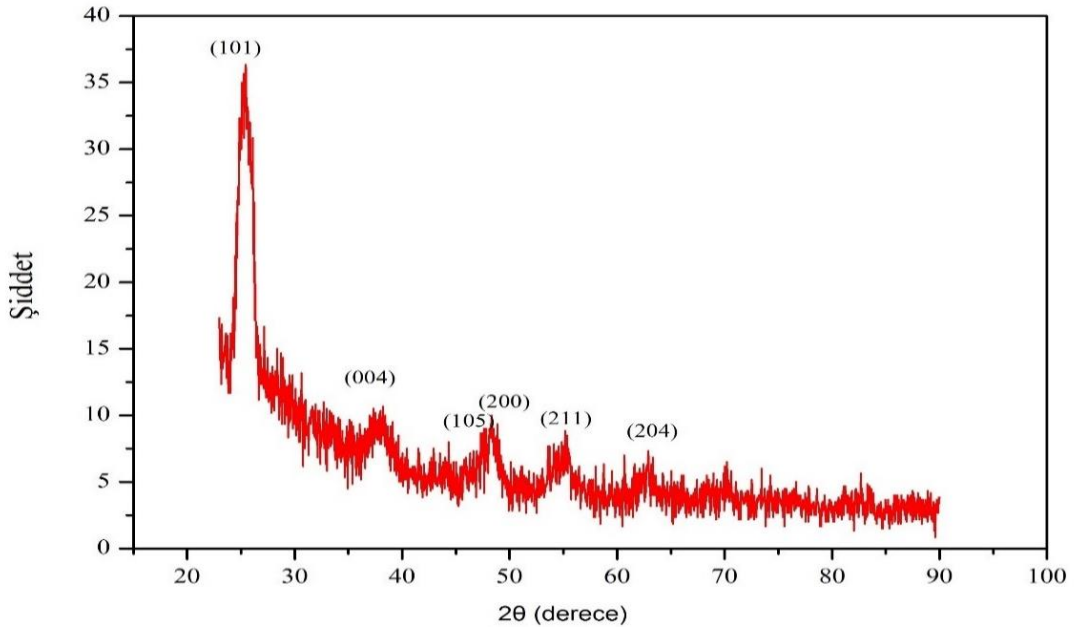


**Şekil 4.23.** Geleneksel yapıda hazırlanan organik güneş hücrelerinden elde edilen dalga boyuna karşılık IPCE değerlerini gösteren grafik

#### 4.4. TiO<sub>2</sub> İnce Filminin Yapı Analiz Sonuçları

##### 4.4.1. X-ışını Kırınım (XRD) Sonuçları

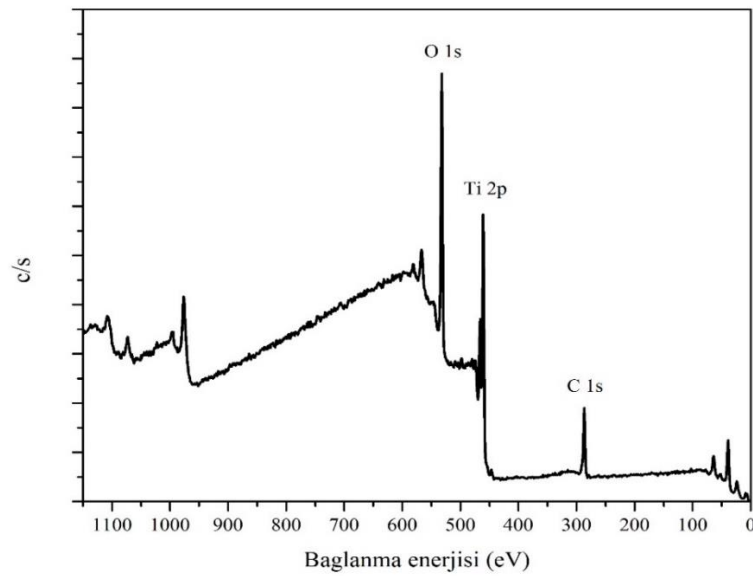
TiO<sub>2</sub> ince filminin Şekil 4.24'de verilen XRD desenlerine göre, 25,44<sup>0</sup>'deki keskin pik ve 48,32<sup>0</sup>'deki pikler anataz fazda TiO<sub>2</sub> kristalleri elde edildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar Thamaphat ve arkadaşlarının (2008) buldukları sonuçlarla uyumludur (Thamaphat ve ark., 2008).



Şekil 4.24. TiO<sub>2</sub> ince filminin XRD desenleri

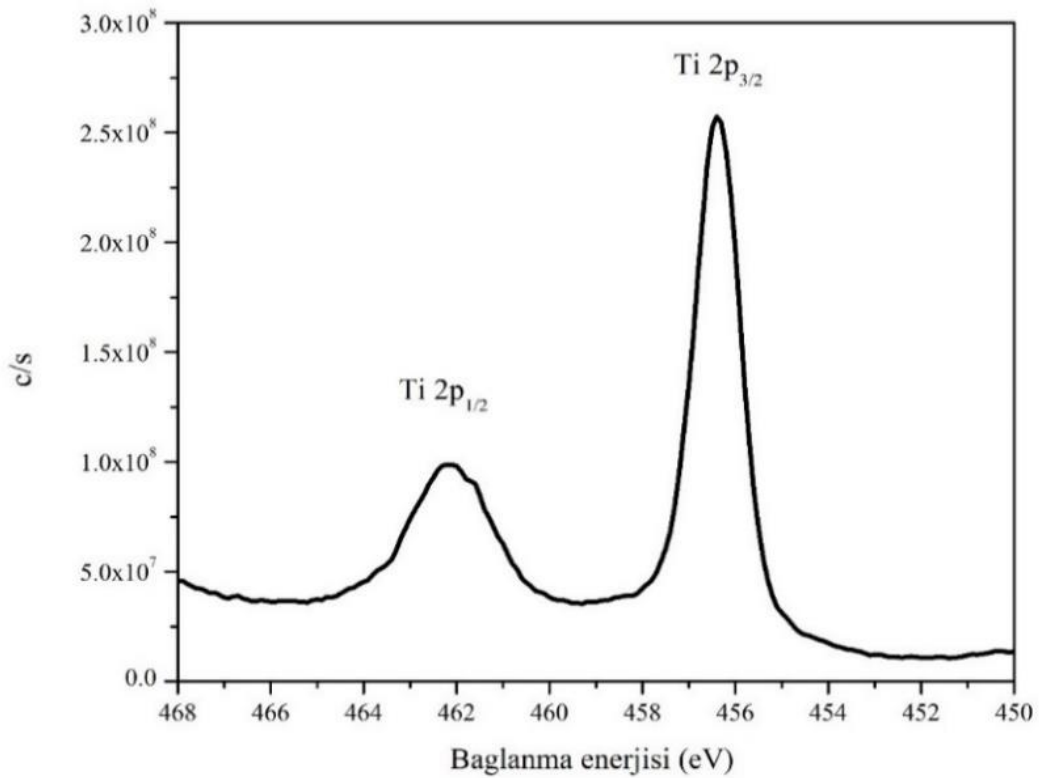
#### 4.4.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Sonuçları

Yapılan XRD çalışmalarının yanında titanyumun oksijenle yaptığı p-orbitallerinin durumunu net olarak görebilmek için üretilen ince filmlerin XPS ile yapısal analizleri yapılmıştır. XPS analizleri ITO üzerine kaplı filmler üzerinden alınmıştır. Şekil 4.25'den görüleceği üzere titanyum ve oksijen atomlarına ait karakteristik pikler bulunmuştur.



Şekil 4.25. TiO<sub>2</sub> ince filminin XPS ile yapısal analizleri

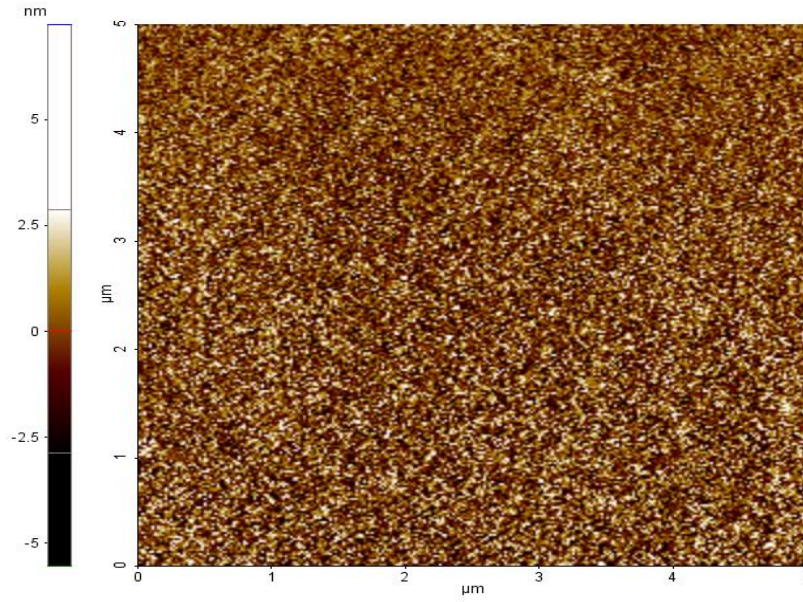
Titanyum geçiş metalinin oksijen atomu ile yaptığı bağın hangi basamakta gerçekleştiğini anlamak amacıyla, Ti 2p-orbitalinin ortaya çıktığı 450 eV ile 470 eV bağlanma enerjisi aralığında XPS spektrumu alınmıştır. Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi Ti 2p<sub>1/2</sub> ve Ti 2p<sub>3/2</sub> orbitallerinden gelen sinyallerin maksimumuna karşılık gelen bağlanma enerjileri değerleri sırsıyla 464,2 eV ve 458,4 eV olarak bulunmuştur. Literatürde verilen değerler Ti 2p<sub>1/2</sub> ve Ti 2p<sub>3/2</sub> için 463,16 eV ve 458,48 eV olmakla birlikte elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir (Thamaphat ve ark., 2008).



**Şekil 4.26.** Titanyum 2p orbital seviyesine ait XPS spektrumu

#### 4.4.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

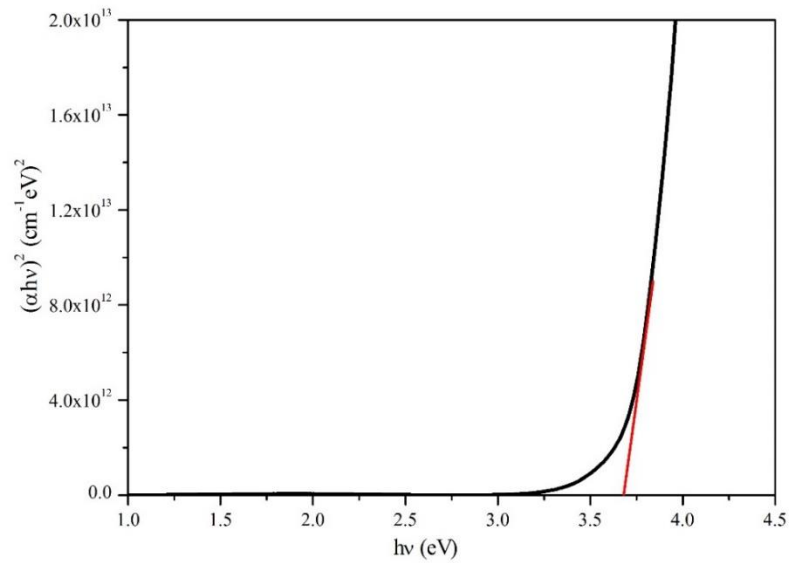
TiO<sub>2</sub> ince filminin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskoplarından yararlanılmıştır. 500<sup>0</sup>C tavlama sıcaklığında elde edilen TiO<sub>2</sub> ince filmin AFM grntş Şekil 4.27'de verilmekte olup yüzey morfolojisinin dzđn olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27. TiO<sub>2</sub> ince filmin AFM görüntüsü

#### 4.4.5. Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları

İnce film TiO<sub>2</sub> yapısının yasak enerji aralığının belirlenmesi için, 190-1100 nm dalga boyu aralığında soğurma spektrumu ölçülmüştür. Soğurma spektrumundan elde edilen veriler ışığında TiO<sub>2</sub> malzemesinin  $(\alpha h\nu)^2 = A_n(h\nu - E_g)$  ifadesinde  $(\alpha h\nu)^2$  grafiği çizilmesiyle Şekil 4.28'den de görüldüğü üzere yasak enerji aralığı 3,68 eV bulunmuştur.

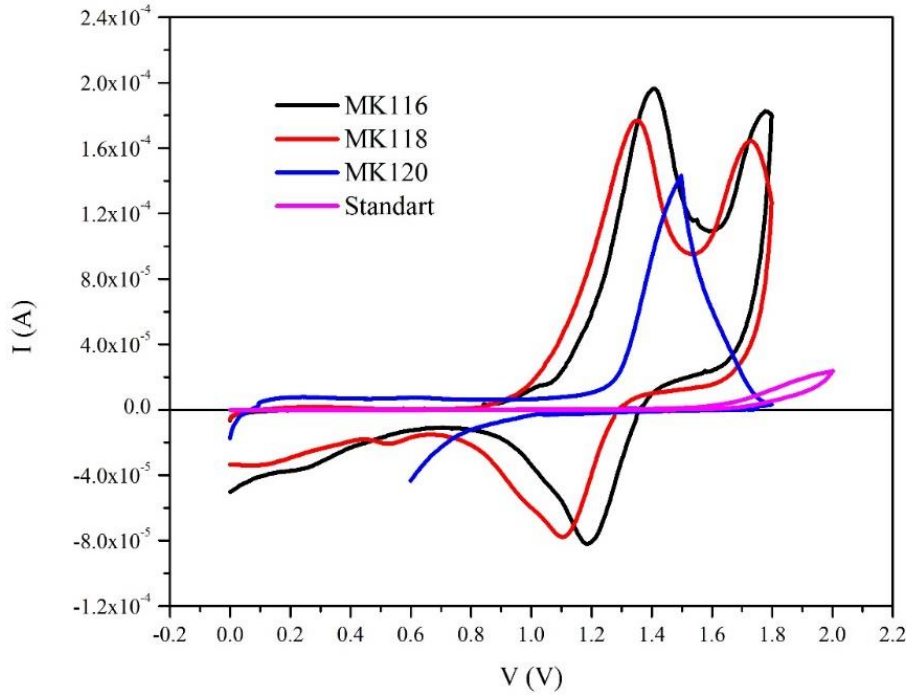


Şekil 4.28. TiO<sub>2</sub> İnce filminin  $(\alpha h\nu)^2$  ye karşılık  $h\nu$  grafiği

## 4.5. SAM Moleküllerinin Yüzey Analiz Sonuçları

### 4.5.1. Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

Döngüsel voltametri ölçümlerinde çalışma elektrotu olarak ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM yapısı, karşıt elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl tel kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak asetonitril içerisinde 0,1 M TBAPF<sub>6</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Çalışmalarda referans olarak ITO/TiO<sub>2</sub> elektrotu alınarak tarama yapılmış daha sonra ITO/TiO<sub>2</sub>/MK116, ITO/TiO<sub>2</sub>/MK118 ve ITO/TiO<sub>2</sub>/MK120 çalışma elektrotları üzerinde yükseltgenme potansiyelleri incelenmiştir. Tarama potansiyeli 50 mV, potansiyel aralığı 0 V'dan 1,8 V'a kadar seçilmiştir. Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi referans elektrot ile kıyaslandığında SAM molekülleri ile kaplı elektrotların yükseltgenme pikleri daha belirgin şekilde görülmektedir. Donör özelliği yüksek olan MK116 ve MK118 moleküllerinde iki adet yükseltgenme piki gözlenirken MK120 moleküllerinde tek pik gözlenmiştir. Bu sonuçlar neticesinde, yükseltgenme potansiyellerinin her bir SAM molekülüne bağlı olarak farklı çıkması, SAM moleküllerinin TiO<sub>2</sub> tabakası üzerinde kaplandığını göstermektedir.



Şekil 4.29. TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kaplı SAM moleküllerin döngüsel voltametrik eğrileri

**Çizelge 4.7.** SAM kaplı TiO<sub>2</sub> ince filmlerin yükseltgenme ve HOMO enerji değerleri

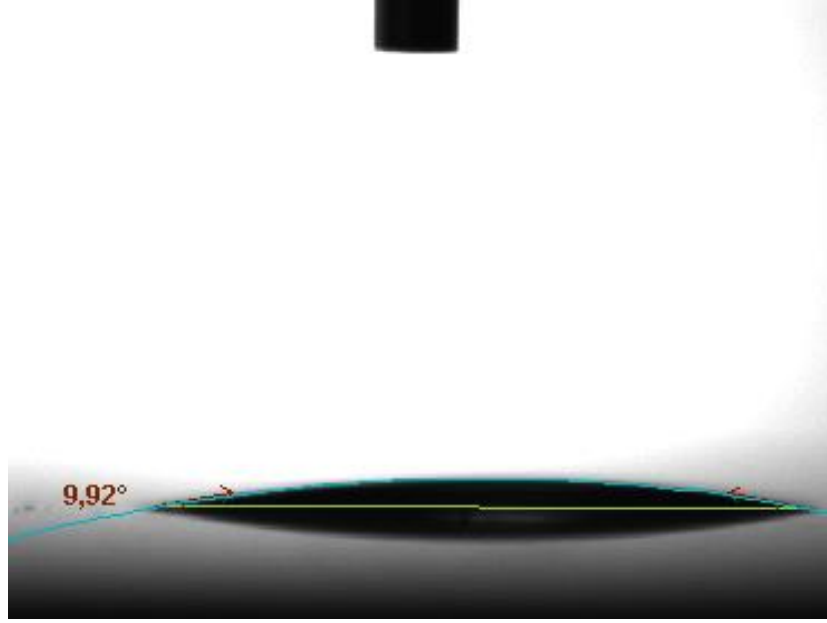
Molekül	MK116	MK118	MK120
E <sub>ox</sub> (V)	1,27	1,16	1,33
E <sub>HOMO</sub> (eV)	5,67	5,56	5,73

#### 4.5.2. Su Temas Açısı Sonuçları

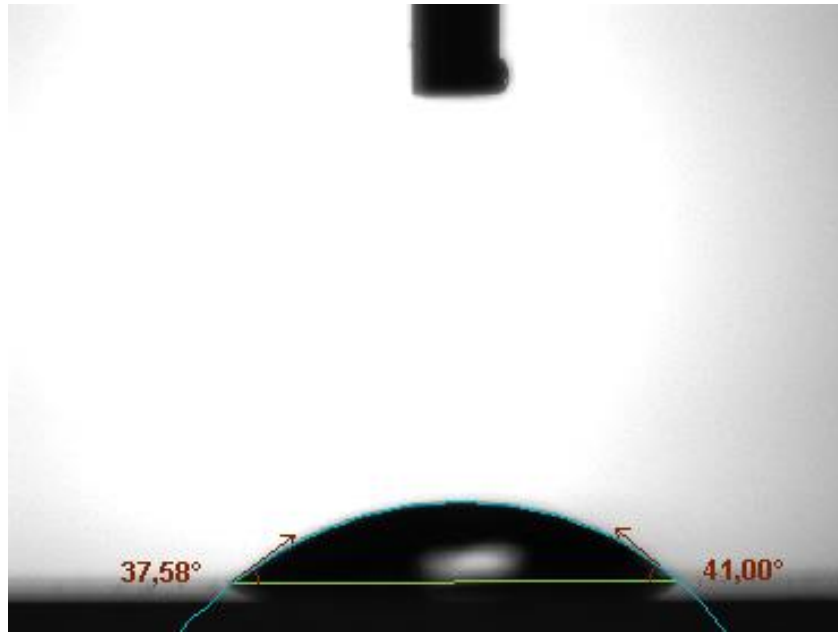
SAM moleküllerinin TiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerindeki etkilerini incelemek adına su temas açısı ölçümünden yararlanılarak yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri tayin edilmiştir. Bu ölçümlerde, TiO<sub>2</sub> kaplı ITO camlar 1x10<sup>-4</sup> M hazırlanmış SAM çözeltileri içinde 24 saat boyunca bekletilerek SAM çözeltilerinin TiO<sub>2</sub> yüzeyinde kendiliğinden dizilmeleri sağlanmıştır. Her elektrot yüzeyine 2µl saf su damlatılarak, damlanın yüzeyle yapmış olduğu açı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerden elde edilen veriler Çizelge 4.8’de, su damlasının farklı yüzeylerdeki şekillenmesi Şekil 4.30 ile Şekil 4.33 arasında verilmektedir. SAM moleküllerinin TiO<sub>2</sub> yüzeyine dizilmesiyle elde edilen temas açı değerleri, SAM malzemeleri kaplanmadan elde edilen TiO<sub>2</sub> yüzeyinden elde edilen temas açı değerine göre farklılık göstermektedir. Yüzeyde sadece TiO<sub>2</sub> kaplı ince filmin su damlası ile yapmış olduğu temas açısı 9,9°’dir ve hidrofilik özellik sergilemektedir. MK120 molekülünün apolar özellikli benzen yapılarının bulunmasından dolayı yüzeydeki su molekülü ile 70,1° temas açısı yapmıştır ve en büyük temas açısı değerine sahiptir. Yüzeyindeki oksijen atomlarında bulunan eşleşmemiş elektron çifti içerdiği için polar olan MK116 ve MK118 moleküllerinin su damlası ile yapmış olduğu temas açı değer 37,6° ve 26,4°’dir. Verilerden yola çıkarak, SAM malzemeleriyle modifiye edilen TiO<sub>2</sub> yüzeylerinin hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe doğru kaydığı görülmektedir.

**Çizelge 4.8.** Hazırlanan ITO/SAM elektrotların su temas açısı değerleri

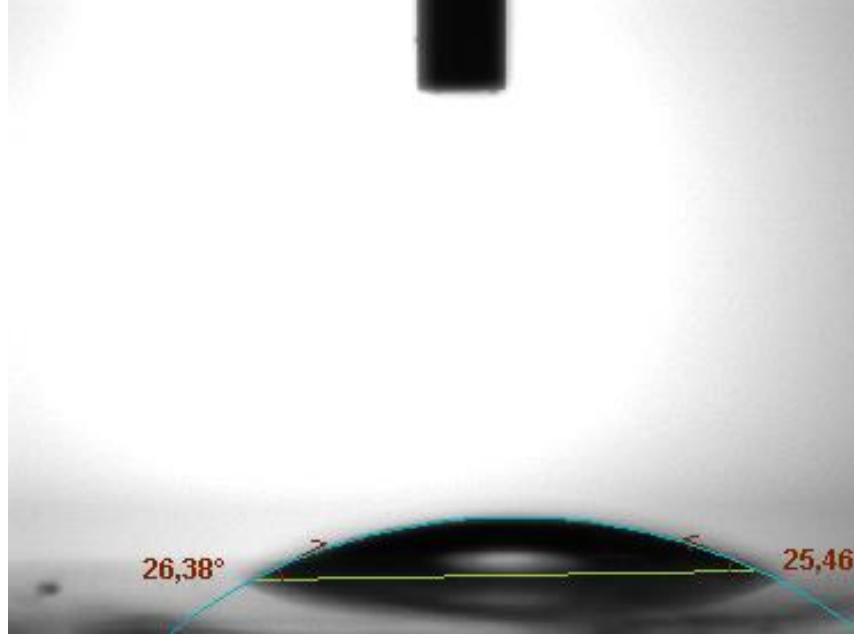
Katot Elektrot Konfigürasyonu	Temas açısı Değerleri (°)
ITO/TiO <sub>2</sub>	9,9
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK116	37,6
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK118	26,4
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK120	70,1



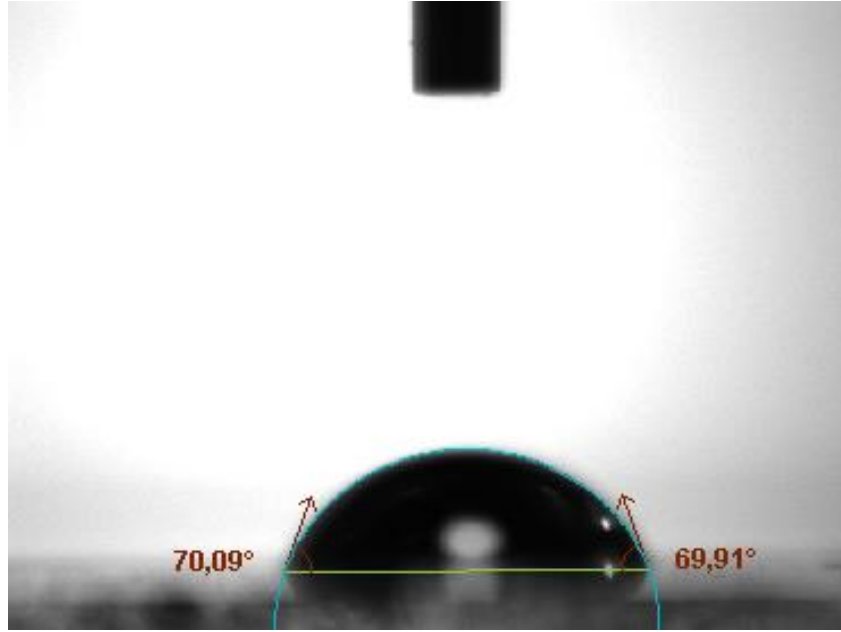
Şekil 4.30. ITO/TiO<sub>2</sub> yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



Şekil 4.31. ITO/TiO<sub>2</sub>/MK116 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



Şekil 4.32. ITO/TiO<sub>2</sub>/MK118 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı



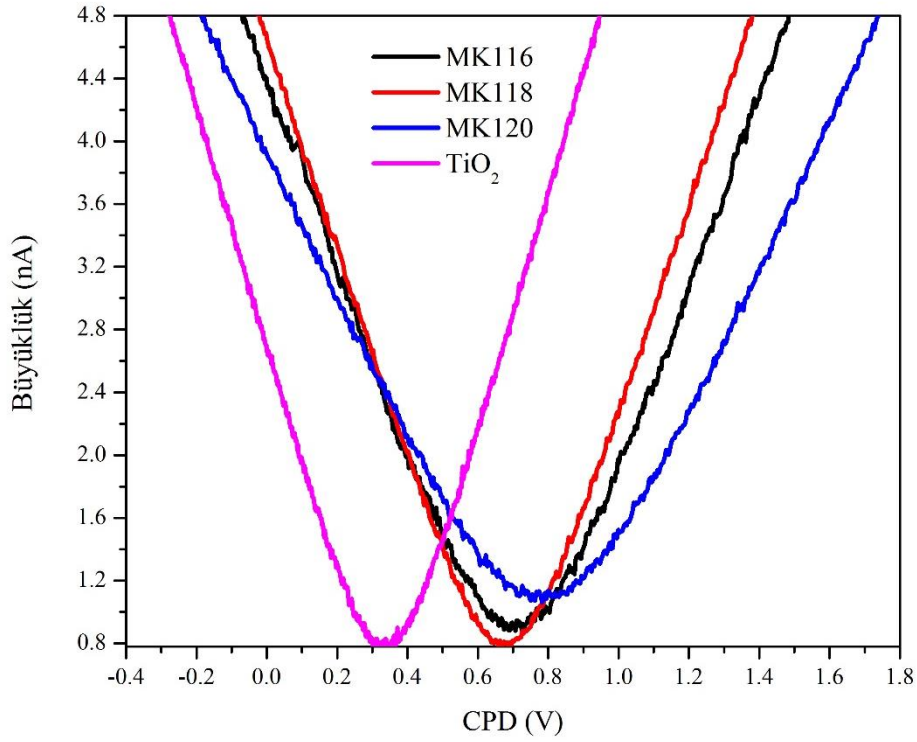
Şekil 4.33. ITO/TiO<sub>2</sub>/MK120 yüzeyinin temas açısı ölçümü fotoğrafı

#### 4.5.3. Kelvin Uç Kuvvet Mikroskobu (KPFM) Sonuçları

Güneş hücrelerinde katot tampon tabakası olarak kullanılan TiO<sub>2</sub>/SAM hibrit elektrot yapısı için TiO<sub>2</sub> üzerine dizilmiş olan MK116, MK118 ve MK120 moleküllerinin oluşturduğu TiO<sub>2</sub>/SAM elektrotları ile AFM iletken uç (Pt) arasındaki CPD değerleri



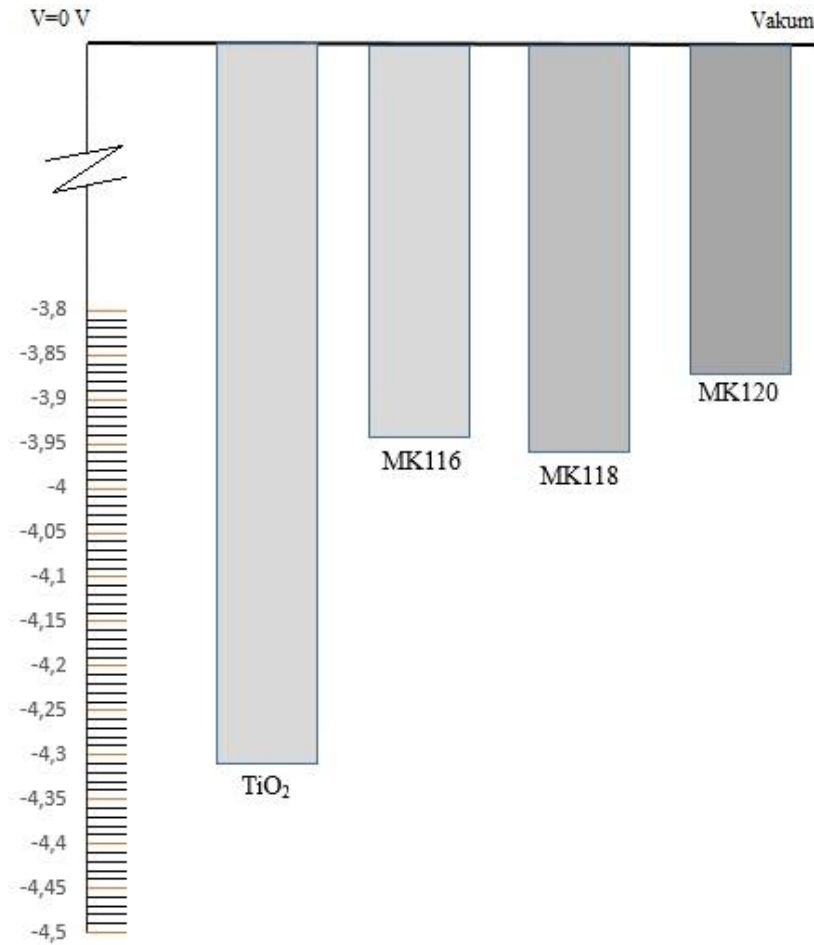
incelenmiştir. Çizelge 4.9 incelendiğinde yüzey üzerinde dört farklı noktadan alınan ölçümler sonucunda,  $\text{TiO}_2$  ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel farkı 0,333 V olarak ölçülmüştür. MK116, MK118 ve MK120 kaplı ITO elektrotların potansiyel fark değerleri ise sırasıyla 0,707 V, 0,686 V ve 0,783 V olarak ölçülmüştür (Şekil 4.34). SAM ile modifiye edilen elektrotların potansiyel farkları ile modifiye edilmemiş ITO elektrotun yüzeyinden elde edilen kontak potansiyel farklarından elde edilen sonuçlara göre, SAM moleküllerinin  $\text{TiO}_2$  yüzeyi üzerinde dizildiği ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, SAM molekülleri ile modifiye edilmiş  $\text{TiO}_2$  elektrotların iş fonksiyonu değerleri modifiye edilmemiş  $\text{TiO}_2$  elektrotun iş fonksiyonu değerine göre azalmaktadır (Şekil 4.35). Burada iletken  $\text{TiO}_2$  elektrotu referans olarak alınarak, SAM kaplı  $\text{TiO}_2$  elektrotlardan elde edilen potansiyel farklar kullanılarak iş fonksiyon değerleri Eşitlik 7'den yararlanılarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.34.** Modifiye edilmemiş  $\text{TiO}_2$  ve SAM ile modifiye edilmiş  $\text{TiO}_2$  yüzeylerinin kontak potansiyel farkı ölçümleri

**Çizelge 4.9.** Yüzey ile iletken Pt uç arasındaki yerel kontak potansiyel fark ve TiO<sub>2</sub> elektrota göre TiO<sub>2</sub>/SAM elektrotların hesaplanan iş fonksiyonu değerleri

Katot Elektrot Konfigürasyonu	İş Fonksiyonu (eV)	CPD (V)
ITO/TiO <sub>2</sub>	4,32	0,333
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK116	3,94	0,707
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK118	3,96	0,686
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK120	3,87	0,783



**Şekil 4.35.** SAM modifiyeli TiO<sub>2</sub> elektrotların ve modifiye edilmemiş TiO<sub>2</sub>'nin iş fonksiyon değerlerinin enerji profili

#### 4.6. Devrik Organik Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyon Sonuçları

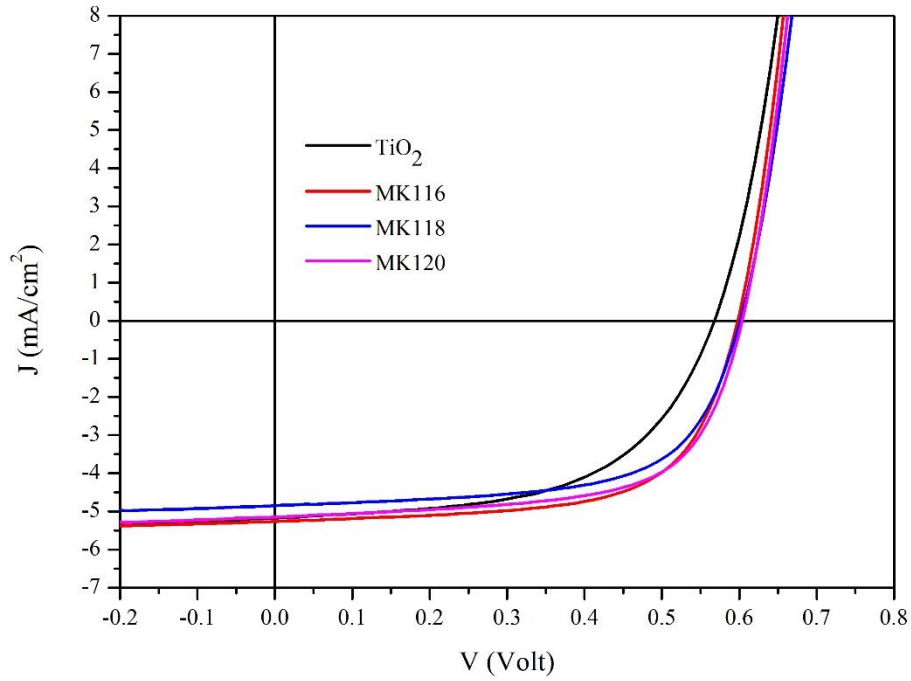
İlk denemelerde, ITO/TiO<sub>2</sub> elektrotların SAM çözeltilerinde bekletilme süresi, SAM kaplamadan sonra TiO<sub>2</sub> yüzeyde kümelenmeyi kaldırmak için çalkalama işlem süresi ve

aktif katmanın kaplama hızına bağılı olarak bir dizi çalışma yapılmış olup en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlara göre devrik yapıdaki organik güneş hücrelerini hazırlama prosedürü belirlenmiş ve tüm çalışmalarda aynı parametreler kullanılmıştır. Aynı koşullar altında yapılan tekrar çalışmalarında aynı SAM molekülleriyle elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olduğu görülmüştür.

Belirlenen parametreler doğrultusunda, TiO<sub>2</sub> üzerine MK116, MK118 ve MK120 moleküllerinin kaplanması sonucunda hazırlanan TiO<sub>2</sub>/SAM hibrit katot elektrot yapısına sahip devrik güneş hücrelerinin elektriksel karakteristikleri incelenmiştir. SAM moleküllerin etkilerini görebilmek amacıyla referans güneş hücresi olarak ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag yapısı ile SAM moleküllerinin kullanılmasıyla oluşturulan ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM/P3HT:PCBM/MoO<sub>3</sub>/Ag yapısı hazırlanmıştır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan TiO<sub>2</sub> ince filmi döndürme kaplama metoduyla 1500 rpm'de 40 saniye boyunca iletken ITO elektrot üzerine kaplanmıştır. Oluşturulan ITO/TiO<sub>2</sub> katot elektrotlar kül fırınında 500<sup>0</sup>C'de 1 saat boyunca tavlansmıştır. SAM moleküllerini kaplamak amacıyla, ITO/TiO<sub>2</sub> elektrotları asetonitrilde 1x10<sup>-4</sup> M derişimindeki SAM çözeltilerinin içinde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Yüzey üzerinde tek tabaka dışında kümelenen organik SAM moleküllerini film yüzeyinden uzaklaştırmak amacıyla, filmler asetonitril çözgeni içinde altı dakika boyunca çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM hibrit elektrot yapıları üzerine, aktif tabaka olarak P3HT ve PCBM organik çözeltilerinin kütlice 1:1 oranlarında klorobenzen içerisinde hazırlanan çözeltileri, azot ortamında döndürme kaplama tekniğı ile 1500 rpm'de kaplanmıştır. P3HT:PCBM kaplı filmler azot ortamında 110<sup>0</sup>C 10 dakika boyunca ısıtıcı üzerinde tavlama yapılmıştır. Anot elektrot olarak MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (80 nm) kontakları gölgeleme maskesi kullanılarak, buharlaştırma oranları MoO<sub>3</sub> için 0,2 Å/s, Ag için 0,7-1,0 Å/s, aktif tabaka üzerine vakum ortamında 8x10<sup>-7</sup> Torr basınçta termal buharlaştırma tekniğı ile kaplanmıştır. Güneş hücrelerinin aydınlık altındaki elektriksel karakteristikleri hava kütlesi AM1.5, oda sıcaklığında ve 100 mW/cm<sup>2</sup> ışımaya gücü altında alınmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri ve elektriksel parametreler Şekil 4.36 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** SAM malzemeleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler

Katot Elektrot	$J_{sc}$	$V_{oc}$	FF	PCE
Konfigürasyonu	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV)	(%)	(%)
ITO/TiO <sub>2</sub>	5,17	570	55,8	1,65
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK116	5,26	600	64,3	2,04
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK118	4,85	600	63,5	1,85
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK120	5,15	600	64,8	2,00



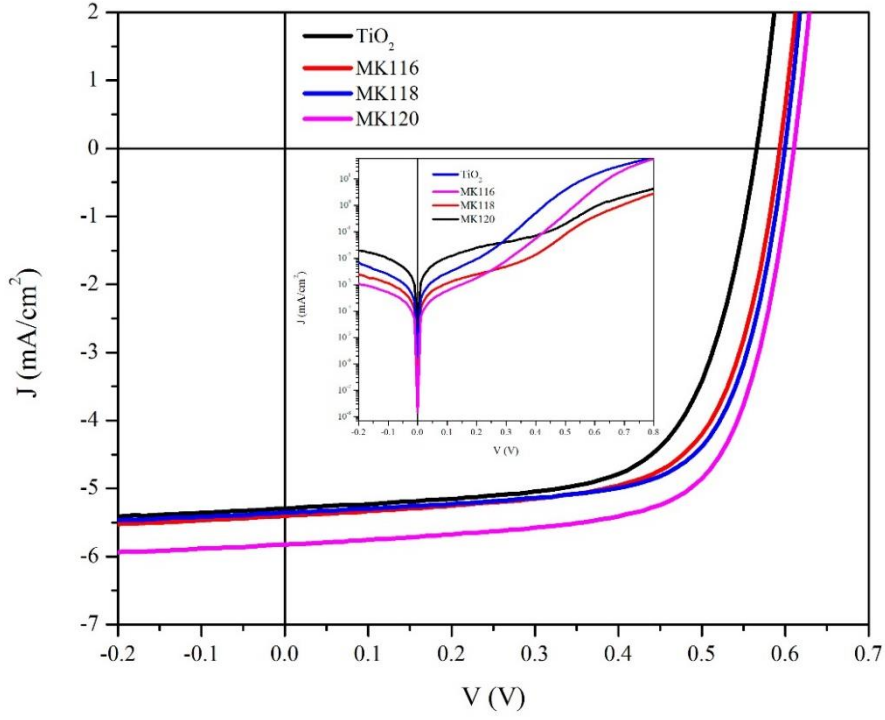
**Şekil 4.36.** SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden ışıkta ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri

Çizelge 4.10 incelendiğinde, SAM molekülleri ile üretilmiş devrik yapıdaki güneş hücrelerinin verimi standart hücreye göre artmıştır. MK116 ve MK120 molekülleriyle üretilen hücrelerden elde edilen elektriksel parametrelerin hepsinde standart hücreye göre artış olmuştur. MK118 molekülleriyle hazırlanan hücrelerde ise akım yoğunluğundaki düşüşe rağmen, dolum faktörü ve açık devre gerilimlerinde artış verimi arttırmıştır.

En yüksek verimlilik değerlerinin elde edildiği bir sonraki çalışmada, güneş hücrelerinin katmanları bir önceki çalışmada belirtildiği gibi aynı koşullarda büyütülmüştür. Çizelge 4.11 incelendiğinde, SAM molekülleri ile üretilmiş güneş hücrelerinin tüm elektriksel parametrelerinde standart hücreye göre artış elde edilmiştir. Şekil 4.37’den de görüleceği üzere, standart olarak hazırlanan hücreden elde edilen 5,30 mA/cm<sup>2</sup>’lik akım yoğunluğu, MK116, MK118 ve MK120 molekülleri kullanıldığında sırasıyla 5,44 mA/cm<sup>2</sup>, 5,25 mA/cm<sup>2</sup> ve 5,82 mA/cm<sup>2</sup> değerine yükseltilmiştir. Açık devre gerilimlerinde MK116 molekülleri için 20 mV, MK118 molekülleri için 30 mV ve MK120 molekülleriyle hazırlanan hücreler için 40 mV’luk artış olmuştur. Dolum faktörleri incelendiğinde, standart hücreden elde edilen %65,7’lik değer, MK116, MK118 ve MK120 molekülleri kullanıldığında sırasıyla %67,4, %68,9 ve %68,4’e yükseldiği görülmüştür. Elektriksel parametrelerdeki bu artışlar, standart hücrenin %2,0 olan verimlilik değerini MK116 %2,15’e, MK118 %2,21’e ve MK120 %2,43 verimlilik değerine yükseltmiştir. Ayrıca, standart hücre ile kıyaslandığında ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM elektrotlu güneş hücrelerinin seri dirençlerinin azaldığı, paralel dirençlerinin arttığı açıkça görülmektedir. Yapılan çalışmalarda birbirinden farklı elektrot yapısına sahip güneş hücrelerinden elde edilen sonuçlar, çalışmaların tekrarlanabilirliğini ortaya koymaktadır.

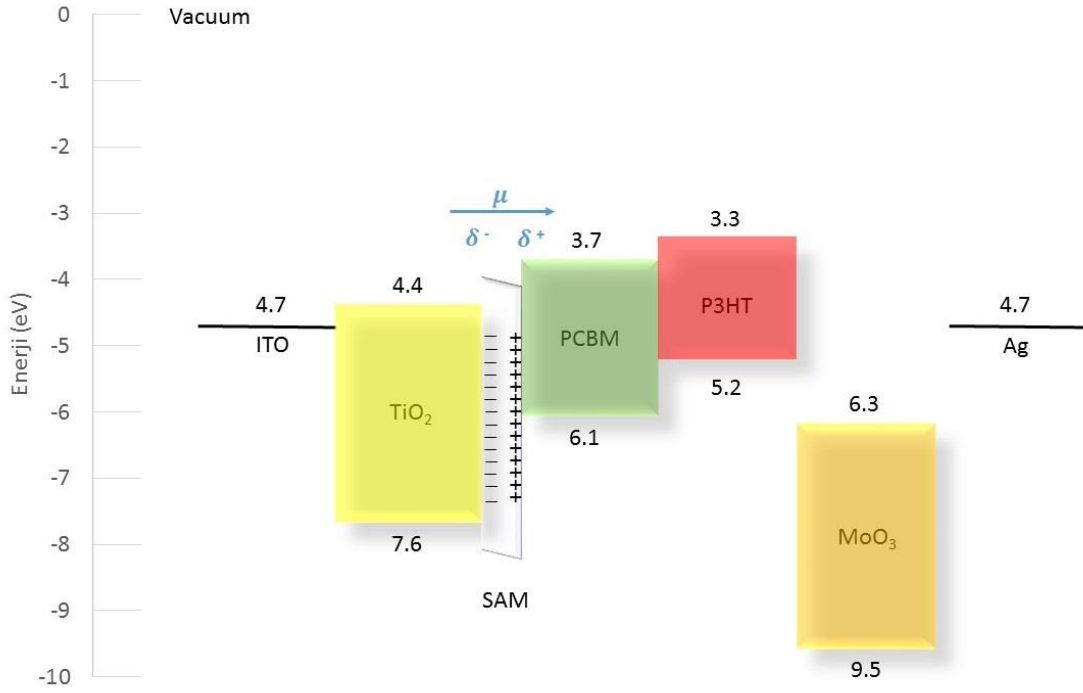
**Çizelge 4.11.** SAM malzemeleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen elektriksel parametreler

Katot Konfigürasyonu	Elektrot	V <sub>OC</sub> (mV)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	R <sub>S</sub> (ohm/cm <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	R <sub>P</sub> (ohm/cm <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	Ortalama PCE (%)	En Yüksek PCE (%)
ITO/TiO <sub>2</sub>		570	5,30	65,7	16,6	1206	1,94	2,00
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK116		590	5,44	67,4	14,8	1250	2,11	2,15
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK118		600	5,35	68,9	12,2	1403	2,19	2,21
ITO/TiO <sub>2</sub> /MK120		610	5,82	68,4	11,2	1295	2,40	2,43

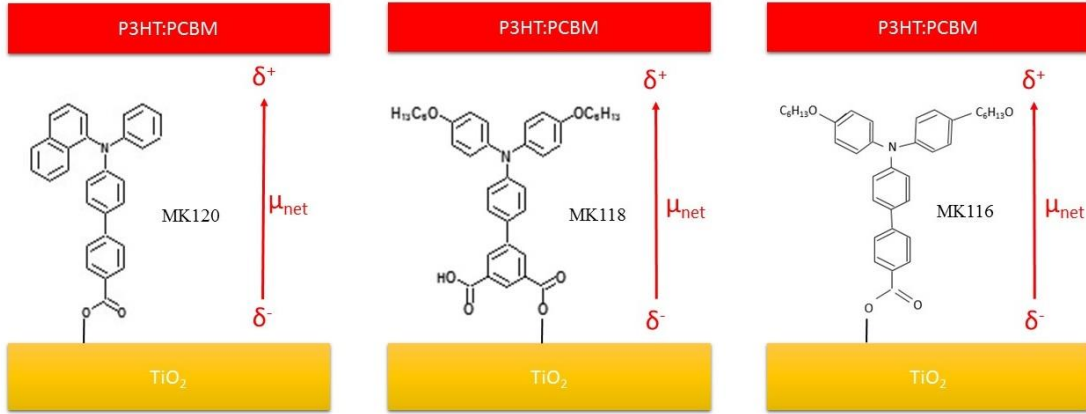


**Şekil 4.37.** SAM molekülleri kullanılarak hazırlanan devrik yapıdaki güneş hücrelerinden ışımaya ve karanlık altında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafikleri

Sonuçlara göre, SAM molekülleri ile modifiye edilmiş  $\text{TiO}_2$  elektrotların kullanıldığı devrik organik güneş hücre yapılarında tüm elektriksel parametrelerde artışlar elde edilmiştir. Kelvin uç mikroskopu sonuçlarından görüleceği gibi her bir SAM molekülü  $\text{TiO}_2$  katot elektrot yapısında potansiyel değişimleri boşluk yük taşıyıcıların geçişlerinde basamak görevi görmekte ve ortaya çıkan enerji band profili ile elektron yük taşıyıcılarının  $\text{TiO}_2$  elektrot tarafında yük transferini kolaylaştırmaktadır. Burada,  $\text{TiO}_2$ /organik ara yüzeyinde SAM moleküllerin oluşturdukları moleküler dipol moment etkisi ile iş fonksiyon değeri azalmaktadır. Moleküler dipol momentin büyüklüğü elektronegatif grupların yoğunluğuna ve terminal gruplara bağlı olarak değişmektedir. MK116, MK118 ve MK120 moleküllerindeki karboksilik asidin elektronegatiflik değeri terminal gruplarındaki gruplardan çok daha yüksek olmasından dolayı, karboksilik asit tarafı kısmi negatif, terminal grup kısmi pozitif olup,  $\text{TiO}_2$ 'nin iş fonksiyonunu azaltmakta yani fermi seviyesini arttırmaktadır. Oluşan dipol momentin yönü Şekil 4.38 ve 4.39'dan görüldüğü gibi karboksilik asitten terminal gruba doğrudur.



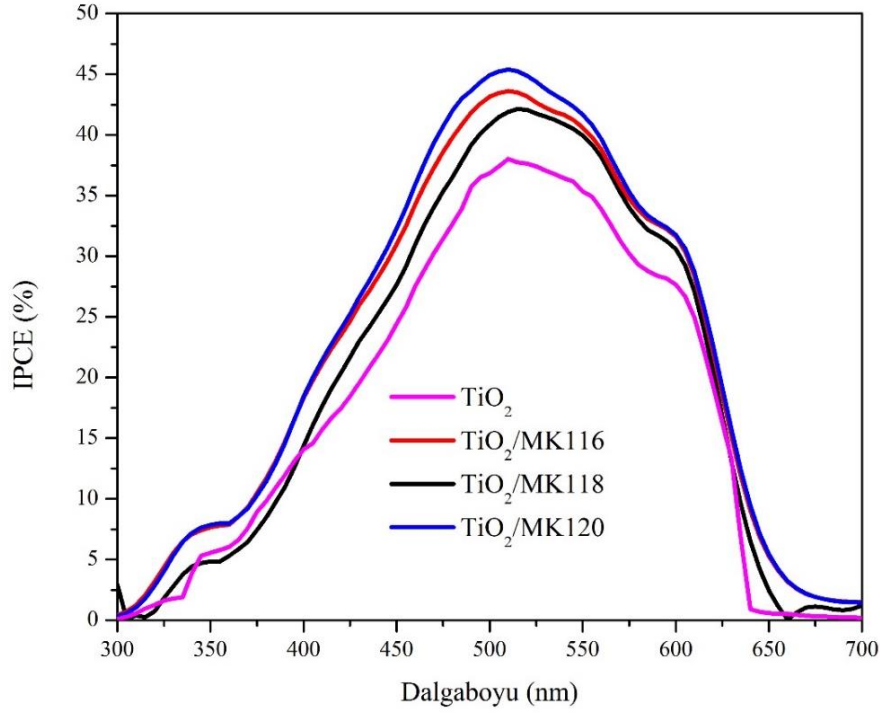
**Şekil 4.38.** SAM molekülleri kullanılarak üretilen geleneksel yapıdaki güneş hücre yapısının katmanlara göre enerji diyagramı



**Şekil 4.39.** Moleküler dipol yönelimi

ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM elektrotun ara yüzeyinde iş fonksiyon değerinin azalması ile PCBM molekülünün LUMO seviyesinden TiO<sub>2</sub>'nin iletkenlik bandına doğru elektron yük taşıyıcısının görmüş olduğu potansiyel fark azalarak, etkin yük taşıyıcı transferi artmaktadır. Böylece tekrar birleşme olmaksızın yük taşıyıcıların devrik organik güneş hücre yapısından dış elektrotlara aktarımı ITO/TiO<sub>2</sub> yapısına kıyasla artmaktadır. Yapılan çalışma ile ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM hibrit katot elektrot yapısının devrik yapıdaki organik güneş

hücre verimliliği ve elektriksel özelliklerinde iyileştirmeler gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Devrik güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımların dalga boyuna bağlılığını gösteren, IPCE ölçümleri alınarak, MK116, MK118 ve MK120 moleküllerinin devrik güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımları üzerindeki etkileri incelenmiştir.



**Şekil 4.40.** Devrik yapıda hazırlanan organik güneş hücrelerinden elde edilen dalga boyuna karşılık IPCE değerlerini gösteren grafik

**Çizelge 4.12.** IPCE ölçümlerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Katot Elektrot Konfigürasyonu	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
TiO <sub>2</sub>	4,257
TiO <sub>2</sub> /MK116	5,219
TiO <sub>2</sub> /MK118	4,974
TiO <sub>2</sub> /MK120	5,367

TiO<sub>2</sub> üzerine SAM molekülleri ile modifiye edilmiş ve edilmemiş referans elektrotlar üzerine kaplanan P3HT:PCBM (kütlece 1:1 oranında) ince film yığın heteroeklem devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinden elde edilen IPCE ölçümleri alınmıştır. Ölçümler



sonucunda dalga boyuna karşılık IPCE değerleriyle çizilen Şekil 4.40 incelendiğinde, SAM ile modifiye edilmemiş hücrenin IPCE değeri 510 nm’de %38,01 ile en düşük değerdedir ve bu IPCE değeri P3HT’nin maksimum absorpsiyon pikine karşılık gelmektedir. MK116, MK118 ve MK120 molekülleriyle modifiye edilen hücrelerin IPCE değerlerine baktığımızda, modifiye edilmemiş hücrenin IPCE değerinde artış gözlenmektedir. En yüksek IPCE değeri 510 nm’de %45,37 ile MK120 molekülleriyle TiO<sub>2</sub> yüzeyi modifiye edilen elektrotla hazırlanan devrik güneş hücresinden elde edilmiştir (Çizelge 4.12). Elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafiklerinden ve elde edilen elektriksel parametrelerden de görüleceği üzere, MK116, MK118 ve MK120 molekülleriyle modifiye edilen hücrelerden elde edilen akım yoğunlukları TiO<sub>2</sub> yüzeyi modifiye edilmemiş referans hücreye göre daha yüksektir. SAM malzemelerinin herhangi bir şekilde soğurma bandını değiştirmeksizin sadece ara yüzeydeki iyileştirmeler sonucu kısa devre akımlarını arttırması IPCE eğrisinden net bir şekilde görülebilmektedir.

## 5. SONUÇLAR

Bu tezde, anot ve katot tampon tabakada etkin yük transferini arttırmak amacıyla, birbirinden farklı merkezde tiyofen molekülü içeren ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F SAM molekülleriyle, sol-jel tekniğiyle elde edilmiş MoO<sub>3</sub> geçiş metal oksiti ve ITO yüzeyleri modifiye edilerek geleneksel yapıdaki organik güneş hücre performansını artırma ve amin gruplarını içeren birbirinden farklı MK116, MK118 ve MK120 SAM molekülleriyle TiO<sub>2</sub> metal oksit yüzeyi modifiye edilerek devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinin performansını artırma çalışmaları yapılmıştır.

Sol-jel tekniği ile elde edilmiş olan MoO<sub>3</sub> ince filmi su içeren çözelti içerisinde hidrat formuna dönüş yapmasından dolayı yüzeyi ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F SAM molekülleriyle modifiye edildiğinde tekrar edilen çalışmalar neticesinde hücre performanslarında tutarsızlıklar olduğu görülmüştür. Hidratlaşmayı engellemek için tüm SAM malzemeleri azot ortamında susuz DMF'de hazırlanmıştır. Ancak, belli süreler sonunda tekrar MoO<sub>3</sub> filmde aynı problem ortaya çıkmıştır. Hidratlaşma problemi nedeniyle MoO<sub>3</sub>/SAM hibrit elektrot yapısıyla üretilen güneş hücre denemelerinde başarısız sonuçlar elde edilmesi, tekrarlanabilirliğinin olmaması nedeniyle, deneysel veriler sonucunda ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit elektrot çalışmalarının en uygun elektrot yapısına sahip olduğu görülmüştür.

Benzoik asit baş grubuna sahip tiyofen türevli SAM molekülleri ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> hibrit anot tampon yapısında kullanılarak verimi %1,93 standart hücreye göre ZE-3F molekülleri için %1,87 değerine düşme olmakla birlikte, ZE-Ph, ZE-1F ve ZE-2F molekülleri için sırasıyla %2,20, %2,22 ve %2,01 değerlerine yükseltilmiştir. ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> anot elektrot yapısı için açık devre geriliminde artışlar elde edilmiştir ve bu sonuç tekrar birleşme olmaksızın anot elektrota ulaşan boşluk yük taşıyıcılarının arttığını göstermektedir. İdeal bir güneş hücresinden maksimum performans elde etmek için seri direncin oldukça düşük olması gerektiğinden dolayı, standart hücre ile kıyaslandığında ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F moleküllerinin kullanıldığı güneş hücrelerinin seri dirençlerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca, organik güneş hücrelerinde paralel direncin artması istenilen bir özellik olup, ZE-Ph molekülleriyle üretilen

hücrelerin paralel dirençlerinin azalmasına rağmen diğer SAM molekülleriyle üretilen hücrelerin paralel dirençleri artmıştır.

Amin grubu içeren üç adet SAM molekülleri ise  $\text{TiO}_2/\text{SAM}$  hibrit katot tampon yapısında kullanılarak %2,0 olan standart hücrenin verimi MK116, MK118, ve MK120 için sırasıyla %2,15, %2,21 ve %2,43 değerine yükseltilmiştir. ITO/ $\text{TiO}_2/\text{SAM}$  katot elektrot yapısı için açık devre gerilim değerlerindeki artışlar, tekrar birleşme olmaksızın katot elektrota ulaşan elektron yük taşıyıcılarının arttığını göstermektedir. Standart hücre ile kıyaslandığında MK116, MK118 ve MK120 moleküllerinin kullanıldığı devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinin seri dirençlerinin azaldığı ve paralel dirençlerinin tüm SAM molekülleriyle üretilen hücreler için arttığı görülmüştür.

Kullanılan SAM moleküllerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarında CV ölçümlerinden yararlanılmıştır. ITO/SAM hibrit anot tampon yapısında kullanılan SAM molekülleri arasında florlu grupların olduğu organik molekül yapılarında, moleküllerin yükseltgenmeleri standart fenil grubunda bulunan moleküllerden daha yüksek potansiyel değerlerinde gerçekleşmiştir.  $\text{TiO}_2/\text{SAM}$  hibrit katot tampon yapısında kullanılan donör özelliği yüksek olan MK116 ve MK118 moleküllerinde iki adet yükseltgenme piki gözlenirken MK120 moleküllerinde tek pik gözlenmiştir. Deneysel veriler neticesinde, her bir SAM molekülüne bağlı olarak yükseltgenme potansiyellerinin farklı çıkması SAM moleküllerinin ITO ve  $\text{TiO}_2$  yüzeylerinde kaplandığını göstermektedir.

SAM moleküllerinin ITO ve  $\text{TiO}_2$  yüzeylerinde dizilmelerini incelemek amacıyla temas açısı ve KPFM ölçümlerinden faydalanılmıştır. Yapılan deneysel ölçümler neticesinde ITO ve  $\text{TiO}_2$  yüzeylerinin SAM molekülleriyle modifiye edildiğinde hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe doğru kaydığı, ITO ve  $\text{TiO}_2$  iş fonksiyonu değerlerinin SAM moleküllerinin dizilmesi ile değiştiği görülmüştür.

Maksimum miktarda boşluk yük taşıyıcısının anotta toplanması için ITO/SAM/ $\text{MoO}_3$  anot elektrot yapısıyla üretilen geleneksel yapıdaki organik güneş hücrelerinde, ZE-Ph, ZE-1F, ZE-2F ve ZE-3F moleküllerinin kullanılmasıyla ITO ile  $\text{MoO}_3$  metal oksit malzemesinin iletkenlik bandı arasındaki potansiyel bariyer azaltılarak yük transferi artırılmıştır. ITO yüzeyi ZE-Ph molekülleriyle modifiye edildiğinde, ITO elektrotun iş

fonksiyonu ile ZE-Ph moleküllerinin HOMO enerji seviyesi arasındaki enerji farkı 0,8 eV olarak en düşük değerde olduğu için en yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. ZE-3F moleküllerinin ITO yüzeyine dizildiğinde, ITO elektrotun iş fonksiyonu ile ZE-3F moleküllerinin HOMO enerji seviyesi arasındaki 1,2 eV'lik enerji farkının ZE-Ph, ZE-1F ve ZE-2F moleküllerine kıyasla en yüksek değere sahip olması nedeniyle düşük bir akım yoğunluğu elde edilmiştir ve dolayısıyla cihaz performansı en düşük çıkmıştır.

Maksimum miktarda elektron yük taşıyıcısının katotta toplanması için devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM elektrot yapısında MK116, MK118 ve MK120 moleküllerinin kullanılmasıyla TiO<sub>2</sub> ile PCBM organik malzemesinin LUMO enerji seviyesi arasındaki potansiyel bariyer azaltılarak yük transferini arttırdığı görülmüştür. Üretilen organik güneş hücrelerinden elde edilen akım yoğunluklarının artması bu sonuçları doğrulamaktadır.

Geleneksel ve devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımların dalga boyuna bağlılığını gösteren IPCE ölçümleri alınarak SAM moleküllerinin geleneksel ve devrik yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen fotoakımları üzerindeki etkileri incelenmiştir. İki yapıda da kullanılan aktif tabakasının aynı olmasından dolayı dalga boyuna bağlı olarak tüm güneş hücrelerin IPCE değişim eğrileri aynıdır. ITO/SAM/MoO<sub>3</sub> ve ITO/TiO<sub>2</sub>/SAM ara yüzeylerindeki iyileştirmeler sonucu kısa devre akımlarının büyüklüklerinde standart ITO/MoO<sub>3</sub> anot ve ITO/TiO<sub>2</sub> katot elektrotuna göre artışlar olduğu görülmüştür. İki yapıdaki güneş hücrelerinden elde edilen akım yoğunluklarının büyüklükleri IPCE eğrisinden elde edilen akım yoğunluk değerleriyle aynı olup, ölçümlerin doğruluğu kanıtlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar, kendiliğinden organize olan SAM moleküllerinin geleneksel ve devrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde, farklı bir yöntem olarak hücre verimlilik değerlerinin artışında aktif rol oynadığı gösterilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Asha, S., Andreas, H., William, J.P.J., Peter, J.H., Seth, R.M. ve Bernard, K., 2009. Effects of Surface Modification of Indium Tin Oxide Electrodes on the Performance of Molecular Multilayer Organic Photovoltaic Devices. *J. Mater. Chem.*, 19, 5298-5302.
- Aswal, D.K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J.V. ve Vuillaume, D., 2006. Self Assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics. *Analytica Chimica Acta.*, 568, 84-108.
- Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J.E., Weissortel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H. ve Gratzel, M., 1998. Solid-state Dye-Sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Solar Cells with High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies. *Nature*, 395, 583–585.
- Beaumont, N., Hancox, I., Sullivan, P., Hatton, R.A. ve Jones, T.S., 2011. Increased Efficiency in Small Molecule Organic Photovoltaic Cells Through Electrode Modification with Self-Assembled Monolayers. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1708.
- Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. ve Hummelen, J.C., 2001. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15-26.
- Brabec, C.J., Dyakonov, V., Parisi, J. ve Sariciftci N.S., 2003. Organic Photovoltaics Concepts and Realization. *Springer Series in Materials Science*, p-4.
- Karaoğlu, B., 2008. Fen ve Mühendislikte Modern Fizik. 2. Baskı, 86-87, Ankara.
- Campbell, I.H., Rubin, S., Zawodzinski, T.A, Kress, J.D., Martin, R.L. ve Smith, D.L., 1996. Controlling Schottky Energy Barriers in Organic Electronic Devices Using Self-Assembled Monolayers. *Phys. Rev. B.*, 54, R14321(R).
- Chehbouni, M., 1999. Environmental, Synthetic and Materials Applications of Molybdenum Trioxide. *University of Applied Sciences, Aachen, Germany*.
- Chen, S., Choudhury, K.R., Subbiah, J., Amb, C.M., Reynolds, J.R. ve So, F., 2011. Photo-Carrier Recombination in Polymer Solar Cells Based on P3HT and Silole-Based Copolymer. *Adv. Energy Mater.*, 1, 963-969.
- Chithambararaj, A., Sanjini, N.S., Velmathi, S. ve Bose A.C., 2013. Preparation of h-MoO<sub>3</sub> and  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Nanocrystals: Comparative Study on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Under Visible Light Irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 14761.
- Chu, C.W., Chen, C.W., Li, S.H, Wu, E.H.E. ve Yang, Y., 2005. Integration of Organic Light-Emitting Diode and Organic Transistor Via a Tandem Structure. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 253503.

- Couquet, R. ve Willock, D.J., 2005. The (010) Surface of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, a DFT+U Study. *Phys. Chem. Phys.*, 7, 3819-3828.
- De Jong, M.P., van Ijzendoorn, L.J. ve de Voigt, M.J.A., 2000. Stability of the Interface Between Indium-Tin-Oxide and Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) in Polymer Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2255.
- De Leeuw, D.M., Simenon, M.M.J., Brown, A.R. ve Einerhand, R.E.F., 1997. Stability of N-type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices. *Synthetic Metals*, 87, 53-59.
- Feist, T.P. ve Davies, K.P., 1991. Soft Chemical Synthesis of New Compounds with the Hexagonal Molybdenum Oxide Structure. *Chem. Mater.*, 3, 1011-1012.
- Frey, G.L., Reynolds, K.J., Barker, J.A., Greenham, N.C. ve Friend, R.H., 2002. Inorganic Solution-Processed Hole-Injecting and Electron-Blocking Layers in Polymer Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.*, 92, 7556.
- Forrest, S.R., 2015. Excitons and the lifetime of organic semiconductor devices. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, 373, 20140320.
- Giroto, C., Voroshazi, E., Cheyins, D., Heremans, P. ve Rand, B.P., 2011. Solution-Processed MoO<sub>3</sub> Thin Films as an Hole-Injection Layer for Organic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 3244-3247.
- Gregg, B.A. ve Hanna, M.C., 2003. Comparing Organic to Inorganic Photovoltaic Cells: Theory, Experiment, and Simulation. *J. Appl. Phys.*, 93, 3605.
- Herald, H. ve Sariciftci, N.S., 2004. Organic Solar Cells: an Overview. *J. Mater. Res.*, 19 No 7, 1924-1945.
- Hill, I.G., Weinert, C.M., Kreplak, L. ve van Zyl, B.P., 2009. Influence of Self-Assembled Monolayer Chain Length on Modified Gate Dielectric Pentacene Thin-Film Transistors. *Appl Phys A*, 95, 81-87.
- Hsieh, S.N., Chen, S.P., Li, C.Y., Wen, T.C., Guo, T.F. ve Hsu, Y.J., 2009. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> by a Self-Assembly Monolayer in Inverted-Type Polymer Light-Emitting Devices. *Organic Electronics*, 10, 1626-1631.
- Huang, R.R., He, Y., Cao, C. ve Lu, Z.H., 2014. Impact of Lattice Distortion and Electron Doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> Electronic Structure. *Scientific Reports*, 4, 7131.
- Inzani, K., Grande, T., Vullum-Bruer, F. ve Selbach, S.M., 2016. A van der Waals Density Functional Study of MoO<sub>3</sub> and Its Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C.*, 8959-8968.
- Itoh, M., Hayakawa, K. ve Oishi, S., 2001. Optical Properties and Electronic Structures of Layered MoO<sub>3</sub> Single Crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13, 6853-6864.

- Jin, Y.K., Sun, H.K., Hyun-Ho, L., Kwanghee, L., Wanli, M., Xiong, G. ve Alan, J.H., 2006. New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer. *Adv. Mater.*, 18, 572-576.
- Kim, S.J., Ryu, K. ve Chang, S.W., 2010. Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors Patterned by Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane and Phenyltrichlorosilane. *Journal of Materials Science*, 45, 566–569.
- Klein, A., Korber, C., Wachau, A., Sauberlich, F., Gassenbauer, Y., Harvey, S.P., Proffit, D.E. ve Mason, T.O., 2010. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials*, 3, 4892-4914.
- Kobayashi, S., Nishikawa, T., Takenobu, T., Mori, S., Shimoda, T., Mitani, T., Shimotani, H., Yoshimoto, N., Ogawa, S. ve Iwasa, Y., 2004. Control of Carrier Density by Self-Assembled Monolayers in Organic Field-Effect Transistors. *Nature Materials*, 3, 317-322.
- Kong, H., Ahn, E., Ryu, S., Kim, W.J., Cho, J., Park, S., Kim, D., Jeon, G., Lee, I. ve Jeon, H., 2016. Growth and Physical Properties of Large MoO<sub>3</sub> Single Crystals. *J. Mater. Sci.*, 51, 8928.
- Krebs, F.C., Gevorgyan, S.A. ve Jan, A., 2009. A Roll-To-Roll Process To Flexible Polymer Solar Cells: Model Studies, Manufacture and Operational Stability Studies. *J. Mater. Chem.*, 19, 5442-5451.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley, R.E., 1985. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Landmann, M., Rauls, E. ve Schmidt, W.G., 2012. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO<sub>2</sub>. *J. Phys.:Condens. Matter*, 24, 195503.
- Li, C.Y., Guo, Y.N.C., Syu J.R., Hsieh S.N., Tsai T.D., Wua C.H., Guo T.F., Hsu W.C., Hsu Y.J. ve Wen T.C., 2011. Effect of Annealing ZnO on the Performance of Inverted Polymer Light-Emitting Diodes Based on SAM/ZnO as an Electron Injection Layer. *Organic Electronics*, 12, 1477–1482.
- Linsebigler, A., Lu, G. ve Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.*, 95, 735-758.
- Lungenschmied, C., Dennler, G., Neugebauer, H., Sariciftci, S.N., Glatthaar, M., Meyer, T. ve Meyer, A., 2007. Flexible, Long-Lived, Large-Area, Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 379-384.
- Lunt, R.R., Giebink, N.C., Belak, A.A., Benziger, J.B. ve Forrest S.R., 2009. Exciton Diffusion Lengths of Organic Semiconductor Thin Films Measured by Spectrally Resolved Photoluminescence Quenching. *Journal of Applied Physics*, 105, 053711.

- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E. ve Batzill, M., 2014. Why is Anatase a Better Photocatalyst Than Rutile?-Model Studies on Epitaxial TiO<sub>2</sub> Films. *Scientific Reports*, 4, 4043.
- Mark, T.G., Chai, L., Helander, M.G., Tang, W.M. ve Lu, Z.H., 2012. Metal/Metal Oxide Interfaces: How Metal Contacts Affects Work Functions and Band Structure of MoO<sub>3</sub>. *Adv. Funct. Mater.*, 23(2), 215-226.
- Markus, C.S., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C. Heeger A.J., Brabec C.J., 2006. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.*, 18, 789.
- Michael, S., 2014. Interface Engineering with Self-Assembled Monolayers for Organic Electronics. *FAU University Press*, 6 p, 91054 Erlangen.
- Melitz, W., Shen, J., Kummel, A.C. ve Lee, S., 2011. Kelvin Probe Force Microscopy and Its Application. *Surface Science Reports*, 66, 1-27.
- Mingzhang, D., Weina, S., Chen, Z., Bingbing, C. ve Yan, S., 2015. ITO Surface Modification for Inverted Organic Photovoltaics. *Front. Optoelectron.*, 8(3), 269-273.
- Mo, S.D. ve Ching, W.Y., 1994. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Phys. Rev. B.*, 51, 13023.
- Nazri, G.A., 1992. Far-Infrared and Raman Studies of Orthorhombic MoO<sub>3</sub> Single Crystal. *Solid State Ionics*, 53-56, 376-382.
- Neamen, D.A., 1992. Semiconductor Physics and Devices Basic Principles. *University of Mexico*, 741-p.
- O'Regan, B. ve Gratzel, M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature*, 353, 737-740.
- Osada, T., Kugler, T., Bröms, P. ve Salaneck, W.R., 1998. Polymer Based Light Emitting Devices: Investigations on the Role of Indium Thin Oxide (ITO) Electrode. *Synthetic Metals*, 96, 77-80.
- Pakma, O., Serin, N., Serin, T. ve Altındal, S., 2011. On the Energy Distribution Profile of Interface States Obtained by Taking Into Account of Series Resistance in Al/TiO<sub>2</sub>/p-Si (MIS) Structures. *Physica B*, 406, 771-776.
- Paola, A.D., Bellardita, M. ve Palmisano, L., 2013. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Catalysts*, 3, 36-73.
- Park, N.G., van de Lagemaat, J. ve Frank, A.J., 1999. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 8989-8994.



- Park, S.H., Roy, A., Beaupre, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J.S., Moses, D., Lederc, M., Lee, K. ve Heeger, A., 2009. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nature Photonics*, 3, 297-302.
- Park, Y., Choong, V., Gao, Y., Hsieh, B.R. ve Tang, C.W., 1996. Work Function of Indium Tin Oxide Transparent Conductor Measured by Photoelectron Spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 68, 2699-2701.
- Peng, R., Yang, F., Ouyang, X., Liu, Y., Kim, Y.S. ve Ge, Z., 2013. Enhanced Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells by Tuning the Structures of Titanium Dioxide. *Thin Solid Films*, 545, 424-428.
- Rand, P.B. ve Richter, H., 2014. Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling. New York, America.
- Rui, L., Masahiro, M., Matthew, W. ve Ashraf, U., 2014. Optimization of the Sol-gel Derived ZnO Buffer Layer for Inverted Structure Bulk Heterojunction Organic Solar Cells Using a Low Band Gap Polymer. *Thin Solid Films*, 566, 99-107.
- Sandro, L., 2014. Electron and Hole Transport Layers: Their Use in Inverted Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Electronics*, 3, 132-164.
- Sanghyuk, W., Tea-Yon, K., Donghoon, S., Yong-Gun, L., Tae, K.L., Victor, W.B., Stefan, A.L.W., Juan, B., Yong, S.K. ve Kookheon, C., 2015. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Photoanodes with Fluorinated Self-Assembled Monolayers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(46), 25741-25747.
- Scharber, M.C., Wuhlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A.J. ve Brabec, C.L., 2006. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.*, 18, 789.
- Serap, G., Helmut, N. ve Sarıçiftci, N.S., 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107, 1324-1338.
- Shaheen, S.E., Brabec, C. J. ve Sarıçiftci, N.S., 2001. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78, No 6, 841-843.
- Smith, R.L., 1998. The Structural Evolution of the MoO<sub>3</sub> (010) Surface During Reduction and Oxidation Reactions. *Carnegie Mellon University*, Pittsburgh, PA.
- Song, C., Jesse, R.M., Sai-Wing, T. ve Franky, S., 2012. Metal Oxides for Interface Engineering in Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, 22, 24202.
- Steven, K.H., Hin-Lap, Y., Orb, A., Nam, S.B., Hong, M. ve Alex, K.Y.J., 2008. Interfacial Modification To Improve Inverted Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, 18, 5113-5119.

- Sugiyama, K., Ishii, H., Ouchi, Y. ve Seki, K., 2000. Dependence of Indium–Tin–Oxide Work Function on Surface Cleaning Method as Studied by Ultraviolet and X-ray Photoemission Spectroscopies. *J. Appl. Phys.*, 87, 295-298.
- Sze, S.M., 1981. Direct Energy Conversion: Fundamentals of Electric Power Production. *Oxford University Press*, 258-p.
- Tamai, Y., Ohkita, H., Benten, H. ve Ito, S., 2015. Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding To Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 3417-3428.
- Tang, C. W., 1986. Two Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183.
- Thamaphat, K., Limsuwan, P. ve Ngotawornchai, B., 2008. Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J.(Nat. Sci)*, 42, 357-361.
- Tingbin, Y., Wanzhu, C., Donghuan, Q., Ergang, W., Linfeng, L., Xiong, G., Junbiao, P. ve Yong, C., 2010. Solution-Processed Zinc Oxide Thin Films as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure. *J. Phys. Chem. C.*, 114, 6849-6853.
- Tokarz-Sobieraj, R., Hermann, K., Witko, M., Blume, A., Mestl, G. ve Schlögl, R., 2001. Properties of Oxygen Sites at the MoO<sub>3</sub> (010) Surface: Density Functional Theory Cluster Studies and Photoemission Experiments. *Surface Science*, 489, 107-125.
- Tokito, S., Noda, K. ve Taga, Y., 1996. Metal Oxides as a Hole-Injecting Layer for an Organic Electroluminescent Device. *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 29, 2750-2753.
- Varun, V., Kazuaki, K., Takeshi, K., Tomoyuki, K., Itaru, O., Kazuo, T. ve Hideyuki, M., 2015. Efficient Inverted Polymer Solar Cells Employing Favourable Molecular Orientation. *Nature Photonics*, 9, 403-408.
- Waldauf, C., Morana, M., Denk, P., Schilinsky, P. ve Coakley, K., 2006. Highly Efficient Inverted Organic Photovoltaics Using Solution Based Titanium Oxide as Electron Selective Contact. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233517.
- Woo-Jun, Y. ve Paul, R.B., 2008. 4.8% Efficient Poly (3-hexylthiophene)-Fullerene Derivative (1:0.8) Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices with Plasma Treated AgOx/Indium Tin Oxide Anode Modification. *Appl. Phys. Lett.*, 92, 013306.
- Xi, F., Chaohua, C., Guojia, F., Jinzhao, W., Songzhan, L., Fei, C., Hao, L. ve Yongfang, L., 2012. Efficient Polymer Solar Cells Based on Poly (3-hexylthiophene): Indine-C<sub>70</sub> Bisadduct with a MoO<sub>3</sub> Buffer Layer. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 585-590.
- Xiaobo, C., 2009. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. *Chin J Catal*, 30(8), 839-851.

- Ye, E.H., Mi, Y.J., Juyun, P., Yong-Cheol, K., Sang-Jin, M. ve Joo, H.K., 2014. Effect of Self-Assembled Monolayer Treated ZnO on the Photovoltaic Properties of Inverted Polymer Solar Cells. *Synthetic Metals*, 187, 113-117.
- Yue, W., Zhao, Y., Shano, S., Tian, H., Xie, Z., Geng, Y. ve Wang, F., 2009. Novel NIR-Absorbing Conjugated Polymers for Efficient Polymer Solar Cells: Effect of Alkyl Chain Length on Device Performance. *J. Mater. Chem.*, 19, 2199-2206.
- Zhang, J., Zhou, P., Liu, J. ve Yu, J., 2014. New Understanding of the Differences of Photocatalytic Activity Among Anatase, Rutile and Brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20382.
- Zhou, L., Wanga, A., Wu, S.C., Sun, J., Park, S. ve Jackson, T., 2006. All-Organic Active Matrix Display. *Appl. Phys. Lett.*, 88, 083502-083504.
- Zhu, T. ve Gao, S.P., 2014. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *J. Phys. Chem.*, 118 (21), 11385-11396.
- Zerza, G., Brabec, C.J., Cerullo, G., Silvestri, S.D. ve Sarıçiftci, N.S., 2001. Ultrafast Charge Transfer in Conjugated Polymer-Fullerene Composites. *Synthetic Metals*, 119, 637-638.
- Ziyang, H., Jianjun, Z., Zhihong, H. ve Ying, Z., 2011. Influence of Doped PEDOT:PSS on the Performance of Polymer Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2763-2767.

## ÖZGEÇMİŞ

### 1. KİMLİK BİLGİLERİ

**Adı Soyadı** : Adem MUTLU  
**Doğum Tarihi ve Yer** : 03.10.1988 / Kırcaali  
**Medeni Hali** : Bekâr  
**Yabancı Dil** : İngilizce  
**Telefon** : 05547865850  
**E-mail** : adem\_mutlu@hotmail.com.tr  
**Adres** : Kızılay Mah. 481/1 Sokak, No: 6, Bornova/İZMİR

### 2. EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Eğitim Birimi	Bölüm	Mezuniyet Notu	Yıl
Lisans	Ege Üniversitesi	Fizik	3,03/4,00	2008-2012
Lise	Bornova Cem Bakıoğlu Anadolu Lisesi	Sayısal	85,77/100	2003-2007

### 3. İŞ DENEYİMİ

Görev	Kurum	Yıl
Operasyon Yönetim Merkezi (OYM) Personeli	Marin Telekom A.Ş.	2014
Elektrik-Elektronik Teknisyeni	Vestel Beyaz Eşya San. ve Tic. A.Ş.	2013

### 4. YAYINLAR

#### 4.1. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

Tozlu, C. ve Mutlu, A., 2016. Poly (melamine-co-formaldehyde) Methylated Effect on the Interface States of Metal/Polymer/p-Si Schottky Diode. *Synthetic Metals*, 211, 99-106.

### 5. POSTERLİ BİLDİRİLER

Adem Mutlu, M. Zeliha Yiğit, Emre Arslan, Cem Tozlu, Mustafa Can, 2015. "MoO<sub>3</sub>/SAM Anot Tampon Tabakalı Organik Güneş Hücresi Üretimi ve Karakterizasyonu", 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, *Gazi Üniversitesi*, 25 Aralık 2015, Ankara.

Adem Mutlu, Cem Tozlu, Mustafa Can, Şerafettin Demić, Salih Okur, Sıddık İçli, 2015.  
“Yüzeyi Tek Tabaka Organik Molekülle Değiştirilmiş TiO<sub>2</sub> Yapının Organik Güneş Hücre Performansı Üzerindeki Etkisi”, 21. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, *Gazi Üniversitesi*, 25 Aralık 2015, Ankara.

## 6. PROJELER

Proje Adı	Proje No	Kurum	Görev
Ara Yüzey Etkin Molibden Oksit/Organik Hibrit Anot Tampon Tabakaların Sentezi ve Organik Fotovoltaik Hücrelere Uygulanması	113M978	TUBİTAK	Bursiyer
Biyotaklit Güneş Yakıt Cihazı İçin Grafen Temelli Elektrotlar	215M389	TUBİTAK	Bursiyer