



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**KATKILI TAMPON TABAKALARIN
ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
VERİMLİLİK ÜZERİNE ETKİLERİ VE BU
HÜCRELERİN KİMYASAL BUHAR
BİRİKTİRME TEKNİĞİ İLE
ENKAPSÜLASYONU**

Semih YURTDAŞ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Semih YURTDAS

21/06/2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KATKILI TAMPON TABAKALARIN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNDE VERİMLİLİK ÜZERİNE ETKİLERİ VE BU HÜCRELERİN KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME TEKNİĞİ İLE ENKAPSÜLASYONU

Semih YURTDAŞ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Eş Danışman: Doç. Dr. Cem TOZLU

2021, 99 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Nezihe AYAS
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Bu tez çalışmasının birinci kısmında P3HT:PCBM aktif tabakalı polimer güneş hücresinin elektron taşıyıcı tabakası üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO'nin optimizasyonu yapılmış ve 0.1 M konsantrasyonda sentez, 2000 rpm hızında kaplama ve 150 °C sıcaklıkta tavlama ile en yüksek verime ulaşılmıştır. Daha sonrasında farklı ZnO sentez yöntemleri (sol-jel, nanokristal, çözelti prosesi) ile de aygıtlar yapılmış ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır. Sol-jel yönteminin en uygun yöntem olduğu belirlendikten sonra Turkevich yönteminin biraz modifiye edilmesi ile sentezlenen Au np'ler ZnO'e hacimce farklı yüzdelerde katkılanmıştır. En yüksek verime (%3.48) %10 Au/ZnO'in kullanıldığı aygıt ile ulaşılmıştır. Tezin ikinci kısmında ise başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD) yöntemi ile hücreler enkapsüle edilmiş ve kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kararlılık deneylerinde O₂ ve nemin aygıtlar üzerindeki olumsuz etkilerini net bir şekilde görebilmek için enkapsüle edilmeyen aygıtlar oda koşullarında, desikatörde ve glovebox içerisinde bekletilmişlerdir. Bunların yanı sıra enkapsüle edilen aygıtlar da oda koşullarında bekletilmişlerdir. Bu kapsamda aygıtlar, kesikli iCVD sisteminde PHFBA polimeri ile 100, 200 ve 300 nm kalınlıklarında enkapsüle edilmiş ve sekiz hafta süresince haftada bir olmak üzere ölçümleri alınmıştır. Sekiz hafta sonunda enkapsüle edilmeden oda koşullarında, desikatörde ve glovebox içerisinde bekleyen aygıtlar sırasıyla yaklaşık olarak %90, %60 ve %20 verim kaybına uğramışlardır. Enkapsüle edilen aygıtlarda ise bu değer yaklaşık olarak %30 düzeyinde bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Au nanopartikül, Enkapsülasyon, iCVD, ZnO

ABSTRACT

PhD THESIS

THE EFFECTS OF DOPED BUFFER LAYERS ON EFFICIENCY OF ORGANIC SOLAR CELLS AND ENCAPSULATION OF THESE SOLAR CELLS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE

Semih YURTDAS

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Co-Advisor: Assoc. Prof. Dr. Cem TOZLU**

2021, 99 Pages

Jury

**Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Prof. Dr. Nezihe AYAS
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**

In the first part of this thesis work, it has been work on electron transport layer with base on P3HT:PCBM polymer solar cell. First, ZnO synthesized by sol-gel method was optimized and the highest efficiency was achieved by synthesis at 0.1 M concentration, coating at 2000 rpm and annealing at 150 ° C. Later, devices were made with different ZnO synthesis methods (sol-gel, nanocrystal, solution process) and the advantages and disadvantages of these methods were compared. After determined the sol-gel method was the most suitable method, Au np's synthesized by slightly modified Turkevich method, were added to ZnO at different percentages by volume. The best efficiency result (3.48%) was achieved with the device using 10% Au/ZnO. In the second part of the thesis, cells were encapsulated using initiator chemical vapor deposition (iCVD) method and stability tests were carried out. Unencapsulated devices were kept in under room conditions, desiccator, and glovebox to clearly see the negative effects of O₂ and moisture on the devices in the stability experiments. In addition, the encapsulated devices were kept under room conditions. In this context, the devices were encapsulated at 100, 200 and 300 nm thicknesses with PHFBA polymer in the batch iCVD system and measurements were taken once a week for eight weeks. At the end of eight weeks, without encapsulation devices were kept under room conditions, desiccator and glovebox, lost approximately 90%, 60% and 20% efficiency, respectively. On the other hand, this value was found to be approximately 30% for the devices that were encapsulated.

Keywords: Au nanoparticle, Encapsulation, iCVD, ZnO

ÖNSÖZ

Öncelikle bu değerli tez konusunu belirleyen ve bu süre zarfında bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışman hocalarım Prof. Dr. Mustafa KARAMAN'a ve Doç. Dr. Cem TOZLU'ya teşekkürlerimi borç bilirim.

Bu uzun ve zorlu süreçte;

Benden yardımlarını esirgemeyen laboratuvar çalışma arkadaşım Adem Mutlu'ya, laboratuvarında kısmi zamanlı olarak çalışan öğrencilerime, enkapsülasyon deneylerinde benimle tecrübelerini paylaşan Kimya Yüksek Mühendisi Kurtuluş YILMAZ'a, her konuşmamızda bana destek olan ve bilgilerini benimle paylaşan Öğr. Gör. Dr. Bircan HASPULAT TAYMAZ ve Dr. Öğr. Ü. Mehmet GÜRSOY'a,

Karakterizasyon analizlerinde emeği geçen Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi-BİLTEM, Selçuk Üniversitesi-İLTEK, Bilkent Üniversitesi-ÜNAM ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi-MERLAB personeline,

Arş. Gör. Dr. Mustafa AKKAYA, Arş. Gör. Merve ÇELİK TOLU ve Arş. Gör. Seyit Alperen ÇELTEK başta olmak üzere Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi mensubu çalışma arkadaşlarıma,

FTIR ve UV-Vis analizlerinde bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Bahar YILMAZ'a, Mukaddes KESKİNATES'e ve Arş. Gör. Dr. Numan ECZACIOĞLU'na,

Manevi destekçilerim olan Meleba grubuna,

Ev arkadaşlığı, dostluğu ve kardeşliği için Arş. Gör. Fuat GÖKBEL'e,

Öğrencim, kardeşim ve meslektaşım Enerji Sistemleri Mühendisi Muhittin Ünal'a,

Tüm eğitim-öğretim yaşantım boyunca üzerimde emeği olan hocalarıma,

Hayatıma maddi ve manevi en büyük katkıyı sağlayan Aileme,

Gözlerimizden gönüllerimize intikal eden Canım Anneme,

Hayat arkadaşım, Huzurum ve Sevgili eşim Eren YURTDAŞ'a ve

Bu dünyadaki en değerli varlığım, biricik kızım Özgür YURTDAŞ'a ayrı ayrı canı gönülden teşekkür ederim.

Semih YURTDAŞ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Enerjisi	2
1.1.1. Güneş hücreleri	3
1.2. Plazmonik Etki	13
1.3. Polimerlerde Gaz Geçirgenliği.....	15
1.4. Organik Güneş Hücrelerinin Bozunması ve Enkapsülasyon	18
1.5. Kimyasal Buhar Biriktirme	20
1.5.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme	23
1.6. Çalışmanın Amacı.....	26
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
2.1. Güneş Hücresi Araştırmaları	27
2.1.1. Referans hücre için araştırmalar	27
2.1.2. Plazmonik etki ile ilgili araştırmalar.....	30
2.2. Enkapsülasyon Araştırmaları	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal ve Ekipman.....	38
3.1.1. Güneş hücresi yapımında kullanılan kimyasal materyaller	38
3.1.2. Güneş hücresi yapımında kullanılan ekipmanlar	39
3.1.3. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan kimyasal materyaller ...	40
3.1.4. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan ekipmanlar.....	40
3.2. Yöntem.....	41
3.2.1. Üretim yöntemleri.....	41
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	54
4.1. Referans Hücre Optimizasyonu	54
4.2. Au np Katkılı ZnO ile Yapılan Çalışmalar	63
4.3. Enkapsülasyon Çalışmaları.....	74
4.4. Kararlılık Sonuçları.....	79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85

5.1 Sonuçlar	85
5.2 neriler	86
KAYNAKLAR	87



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
Ag	: Gümüş
Ar	: Argon
atm	: Atmosfer basıncı
Au	: Altın
B	: Başlatıcı
Ca	: Kalsiyum
CdTe	: Kadmiyum tellür
CO ₂	: Karbon dioksit
Cs ₂ CO ₃	: Sezyum karbonat
eV	: Elektron volt
E _g	: Yasak enerji aralığı
F	: Flor
FF	: Dolum faktörü
G	: Gibbs serbest enerjisi
H ₂ O	: Su
J	: Akım yoğunluğu
J _{sc}	: Kısa devre akımı
K	: Kelvin
M	: Molar
MM	: Monomer
MoO ₃	: Molibden trioksit
m ²	: Metre kare
Nb ₂ O ₅	: Niyobyum pentoksit
NiO	: Nikel oksit
nm	: Nanometre
N ₂	: Azot gazı
O ₂	: Oksijen
Pd	: Paladyum
TiO ₂	: Titanyum dioksit
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentaoksit
V _{oc}	: Açık devre gerilimi
W	: Watt
WO ₃	: Tungsten trioksit
W _f	: İş fonksiyonu
YJ	: Yetta joule
ZnO	: Çinko oksit
λ	: Dalga boyu
μS	: Mikro Siemens
η	: Verim
η _A	: Absorpsiyon verimliliği
η _{ED}	: Eksiton difüzyonunun verimliliği
η _{YA}	: Eksitonların serbest yüklere ayrışma verimliliği
η _{YT}	: Yük toplama verimliliği
η _{EQE}	: Gelen fotonların akıma dönüşüm verimi
π	: Pi

σ	: Sigma
θ	: Teta
%	: Yüzde

Kısaltmalar

Abs	: Absorpsiyon
Ads	: Adsorpsiyon
AFM	: Atomik güç mikroskopu
ALD	: Atomik tabaka biriktirme
BTT	: Boşluk taşıyıcı tabaka
CIGS	: Bakır indiyum galyum diselenür
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
EMA	: Etilen metil akrilat
ETT	: Elektron taşıyıcı tabaka
EVA	: Etilen vinil asetat
FDTS	: Perflorodesiltrioklorosilan
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
FTO	: Flor katkı kalay oksit
GTR	: Gaz geçirgenlik hızı
HFBA	: Hekzaflorobutil akrilat
HOMO	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerji seviyesi
ITO	: İndiyum katkı kalay oksit
iCVD	: Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme
LSPR	: Bölgesel yüzey plazmon rezonans
LUMO	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital enerji seviyesi
MOCVD	: Metalo-organik kimyasal buhar biriktirme
np	: Nanopartikül
nw	: Nanotel
NREL	: Ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı
P3HT	: Poli (3-hekzil tiyofen)
PAN	: Poliakrilonitrid
PBDTTT-CF	: Poli [1-(6-{4,8-bis[(2-etilhekzil)oksi] -6-metilbenzo [1,2-b:4,5-b'] ditiofen-2-il}-3-floro-4-metiltieno [3,4-b] tiofen-2-il)-1-oktanon]
PBDTTT-C-T	: Poli {[4,8-bis-(2-etil-hekzil-tiofen-5-il)-benzo [1,2-b:4,5b0] ditiofen-2,6-diil] -alt- [2-(20-etil-hekzanoil)-tieno [3,4-b] tiofen-4,6-diil]}
PC	: Polikarbonat
PCDTBT	: Poli [N-9"-hepta-dekanil-2,7-karbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'- benzotiadiazol)]
PCPDTBT	: Poli [2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhekzil)-4H-siklopenta [2,1-b:3,4-b']ditiofen-2,6-diil]]
PCE	: Güç dönüşüm verimliliği
PC ₆₁ BM	: (6,6) Fenil-C61-Bütirik asit metil ester
PC ₇₁ BM	: (6,6) Fenil-C71-Bütirik asit metil ester
PDF	: Toz kırınım dosyası
PECVD	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PEDOT	: Poli (3-4-etilen dioksitiyofen)
PEN	: Poli (Etilen naftalat)
PET	: Poli (Etilen teraftalat)
PFDMA	: Poli (perflorodesilmetakralat)

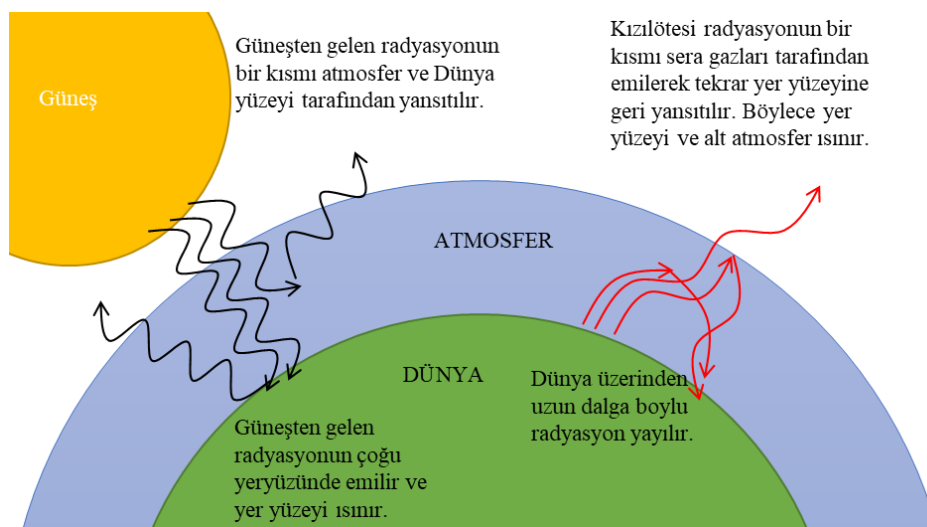
PFSDCN	: Poli [2,7-(9,9-dioctilflore)-alt-2-((4-(difenilamino)fenil)tiyofen-2-il)malononitrile
PHFBA	: Poli (Hekzaflorobutil akrilat)
PHPS	: Per hidro poli silazan
PI	: Poliimid
PIB	: Poli (izobütülen)
PLC	: Programlanabilir mantıksal denetleyici
PMMA	: Poli (metil metakralat)
PMVE	: Poli (vinil metil eter)
PS	: Polisitiren
PSiF-DBT	: Poli [(2,7-dioktilsilaflore)-2,7-diil-alt-(4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol)-5-5'-diil]
PSS	: Poli (stirensülfonat)
PTFE	: Poli (tetrafloroetilen)
pV3D3	: Poli(1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan)
PVA	: Poli (vinil alkol)
PVB	: Poli vinil bütral
PVC	: Poli (vinil klorid)
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
PVDC	: Poli (viniliden klorid)
PVDF	: Poli (viniliden florid)
PVMK	: Poli (vinil metil keton)
PVP	: Polivinilpirolidon
QD	: Kuantum nokta
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
Si-PCPDTBT	: Poli {[4,4'-bis(2-etilheksil)ditieno(3,2-b:2',3'-d)silol]-2,6-diil-alt-[4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol]-5,5'-diil}
SQ	: 2,4-bis[4-(N,N-diisobütülamino)-2,6-dihidroksifenil] skuarin
XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını difraktometresi
UV	: Görünür bölge
yy	: Yüzyıl
ZnPc	: Çinko ftalosiyonin
ZTO	: Çinko kalay oksit

1. GİRİŞ

Enerji, yaşamın başlangıcıyla birlikte var olan bir olgu olup değişikliklere neden olma yeteneği olarak tanımlanabilir (Çengel ve Boles, 2008). İnsanoğlu ilk çağlarda ihtiyaç duyduğu enerjiyi beden gücü ile karşılarken sonraları hayvan gücünü kullanarak zamandan ve işten tasarruf sağlamıştır. Ateşin keşfi ile odun ve kömürden faydalanılmış olup bunu buhar enerjisinin keşfi takip etmiştir. Teknoloji çağına geçerken birçok enerji kaynağının keşfi ile birlikte çeşitlilik hızla artmıştır (Karaaslan ve Gezen, 2017).

Bir toplumda gelişmişliğin göstergelerinden biri de enerji üretimi ve tüketimidir. Alternatif enerji kaynaklarına sahip olan ülkelerde insanların hayat standardının yüksek olacağı bir gerçektir. Dolayısıyla ucuz ve kaliteli enerjinin üretimi oldukça önem arz etmektedir. Yeryüzünde bulunan fosil yakıtlar ise her geçen gün azalmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan gazlar sera etkisine (Şekil 1.1.) neden olmaktadır. Son yüzyılda atmosferdeki CO₂ derişimin artması nedeniyle, dünyamızın ortalama sıcaklığında bir artma olduğu saptanmıştır. Fosil yakıt tüketiminin aynı hızla devam etmesi durumunda, dünyamızın sıcaklığının önemli düzeyde artacağı ve bu artışın da büyük felakatlere yol açacağı bildirilmiştir. Durum böyle olunca toplumlar, fosil yakıtlar yerine yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır (Turgut ve Selçuk, 2016; Karaarslan ve Gezen, 2017; Öztürk, 2012).

Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara göre insan ve çevre açısından çok daha az zararlı olan; güneş, hidrolik, rüzgâr, jeotermal, biyokütle ve dalga enerjileridir.



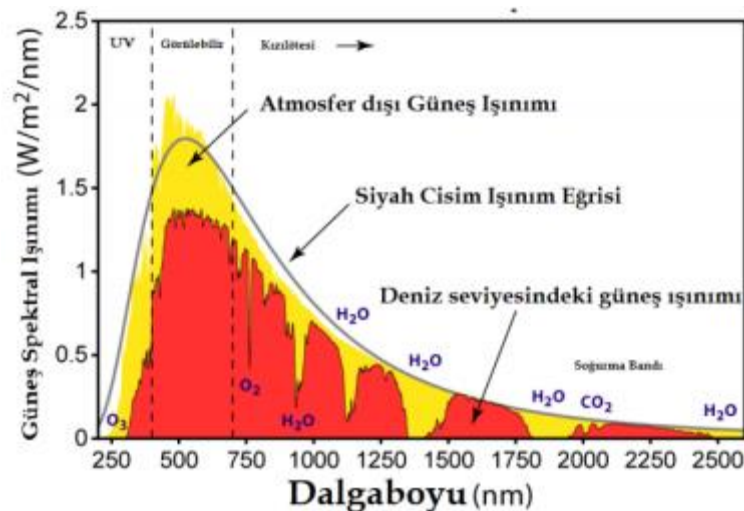
Şekil 1.1. Sera etkisi (Karaaslan ve Gezen, 2017)

1.1. Güneş Enerjisi

Güneş, dünyadaki yaşam için en temel enerji kaynağıdır. İnsanoğlunun kullandığı enerji kaynaklarının hemen hemen hepsi güneş kökenlidir. Güneş enerjisi ile dünya aydınlanır, su döngüsü sağlanır, rüzgarlar eser ve fotosentez ile canlı yaşamı sürdürülür.

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde hidrojen atomlarının helyum atomlarına füzyon reaksiyonu ile dönüşmesi sonucu açığa çıkan ışımaya enerjisidir. Hidrojenin helyuma dönüşmesi sırasında saniyede 4×10^6 ton kütle enerjiye dönüşerek yaklaşık 386 YJ değerindeki enerji ışınım şeklinde uzaya yayılır (Kılıç, 2015). Güneş, Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi yaklaşık olarak 5760 K sıcaklıktaki siyah cisim ışımaya spektrumuna sahiptir (Foukal, 2004). Bu ışımaya milyarlarca yıl daha devam etmesi öngörüldüğünden güneş, gezegenimiz için sonsuz bir enerji kaynağı denilebilir.

Dünyaya gelen güneş enerjisi, çeşitli dalga boylarındaki ışınlardan oluşur. Güneşten gelen ışınların dağılımına bakıldığında; bunların %7'si morötesi bölgede, %46'sı görünür bölgede ve geri kalan %47'si ise kızılötesi bölgede yer alır (Acaroğlu, 2013). Dünyaya ulaşan ışımaya spektral dağılımı, fotovoltaik güç dönüşümünü gerçekleştiren güneş hücrelerinin tasarımı için önemlidir (Tozlu, 2004).



Şekil 1.2. Güneş ışınım spektrumunu (Şahan ve ark., 2015)

Güneşten dünyamıza ulaşan enerjinin yaklaşık olarak %30'u, yansımaya ve saçılmalarla uzaya geri gider. Yaklaşık %20'si hava kürede soğurur. Gelen enerjinin geri kalan %50'si ise yeryüzünde soğurur. Yeryüzüne ulaşan bu enerjiden çeşitli

dönüşümler ile yararlanılır (Öztürk, 2012). Isıtma, kurutma, pişirme, soğutma ve elektrik üretimi gibi birçok proste güneş enerjisinden faydalanılmaktadır.

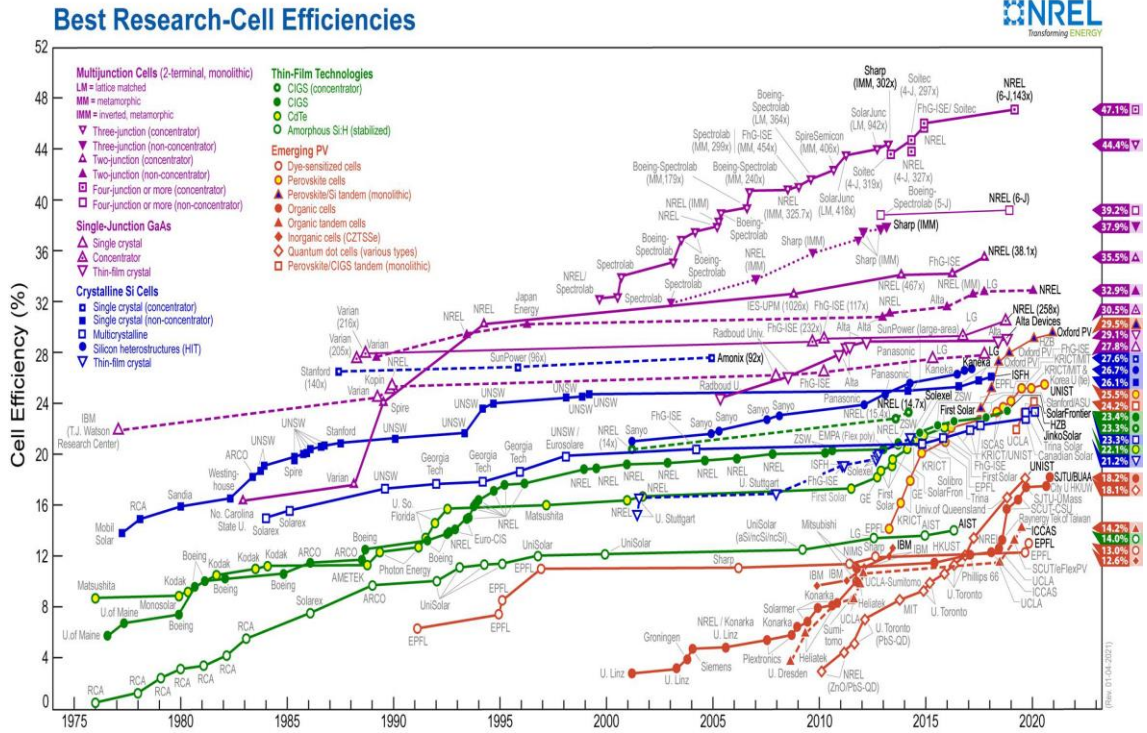
Güneş enerjisi kullanarak elektrik elde etmede iki teknolojiden yararlanılır. Bunlardan birincisi dolaylı yöntem olan termal güneş santralleridir. Bu santrallerde uygun sistemler kullanılarak jeneratör vasıtası ile elektrik elde edilir. İkinci yöntem ise güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik sistemlerdir. Fotovoltaik sistemlerin temelini ise güneş hücreleri oluşturmaktadır.

1.1.1. Güneş hücreleri

Fotovoltaik etki ilk olarak 1839'da Edmund Becquerél tarafından gözlenmiştir. Becquerél, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış elektrotların üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve bunu rapor etmiştir (Becquerél, 1839). Katılarda ise ilk kez selenyum kristalleri üzerinde Adams ve Day (1876) tarafından gösterilmiştir. Gerçek anlamda ilk güneş hücresi ise Chapin ve arkadaşları tarafından 1954 yılında silisyum kristali üzerine yapılmış ve %6 verim elde edilmiştir. Bu tarihten günümüze kadar geliştirilen güneş hücreleri üç nesilde sınıflandırılmaktadır.

Birinci nesil güneş hücreleri kristal silisyum tabanlı güneş hücrelerinden oluşmaktadır. Bu nesil güneş hücreleri yüksek verime sahip olmakla beraber maliyetleri de yüksektir. Polikristal ve tek kristal güneş hücreleri bu sınıftadır. İkinci nesil güneş hücreleri ise ince film tabanlı güneş hücreleridir. Birinci nesile göre nispeten daha ucuz olmakla beraber verimleri de daha azdır. Amorf silisyum, bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) ve kadmiyum tellür (CdTe) tabanlı güneş hücreleri bazı örnekleridir. Üçüncü nesil güneş hücreleri ise organik güneş hücreleridir. Bu grubu polimer güneş hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri ve perovskit güneş hücreleri oluşturmaktadır (Choubey ve ark., 2012; Yan ve Saunders, 2014; Tai ve Yan, 2013)

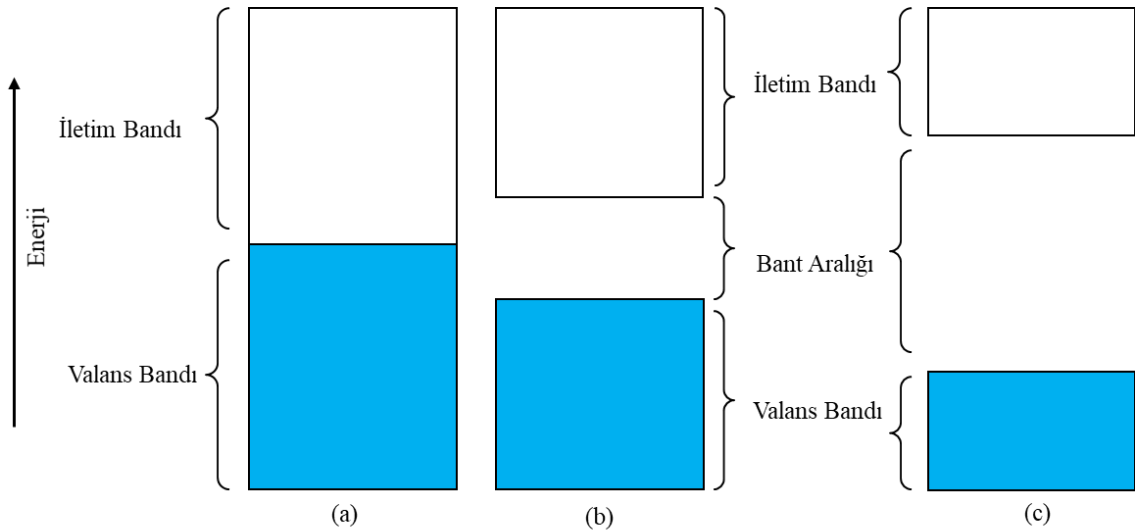
Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL) verilerine göre çeşitli tipteki güneş hücrelerinin yıllara bağlı verim gelişimleri Şekil 1.3.'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Çeşitli tipteki hücre verimlerinde en iyi araştırmalar (Anonymous, 2020a) (Telif hakkı (2021), NREL'den izin alınarak basılmıştır)

1.1.1.1. Güneş hücrelerinin çalışma prensibi

Üzerine düşen güneş ışınım enerjisini fotovoltaik etki ile doğrudan elektrik enerjisine çeviren yarı iletken temelli aygıtlara güneş hücresi denir. Yarı iletken kavramı ise bir katı hal malzemenin değerlik bandı ile iletim bandının birbirlerine göre konumları ile ilgilidir. Eğer bu iki bant bitişik şekildelerse malzeme iletken, eğer aralarındaki bant aralığı fazla ise yalıtkan olarak sınıflandırılır. Bant aralığı ikisinin arasında bir yerde olduğu zaman ise malzeme yarı iletken sınıfına girer. Malzemelerin bu iletkenlik durumlarının bant aralıklarına göre sınıflandırılması Şekil 1.4.'te gösterilmiştir.



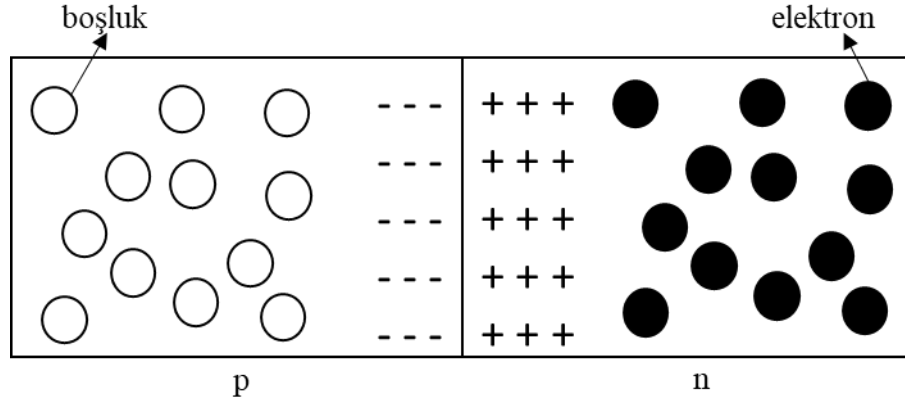
Şekil 1.4. Malzemelerin iletkenlik durumlarının sınıflandırılması (a)iletken (b)yarı iletken (c)yalıtkan

İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerin bazı özellikleri Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. İletken, yarı iletken ve yalıtkanların bazı özellikleri (Yılmazlar, 2020)

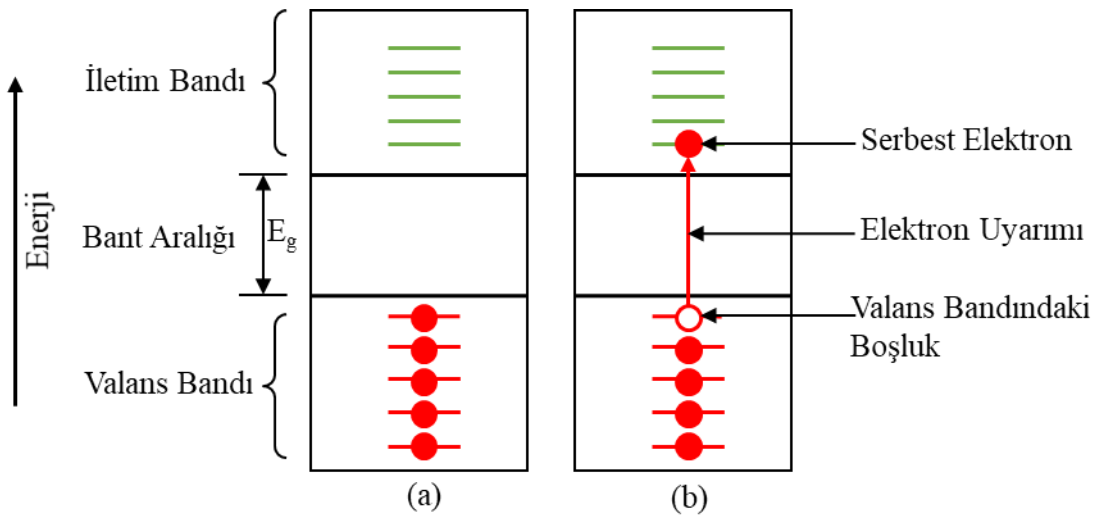
Özellik Tür	Değerlik Elektron Sayısı	Elektriksel İletkenlik	Oda Sıcaklığındaki Elektriksel Hali	Yasak Enerji Aralığı (E_g) (eV)	Dış Etki ile İletkenlik (Isı, Işık, vb.)
İletken	< 4	İyi iletirler	İletken	$0 < E_g \leq 0.5$	Var
Yarı İletken	= 4	İletkenlerle yalıtkanlar arasındadır	Yalıtkan	$0.5 < E_g < 5$	Geçici
Yalıtkan	> 4	İletmezler	Yalıtkan	$E_g > 5$	Yok

Bir yarı iletken malzeme, çoğunluk yük taşıyıcısının elektron veya boşluk olması durumuna göre sırasıyla n tipi veya p tipi olarak sınıflandırılır. Bu iki yarı iletken malzeme birbirleriyle temas ettiği zaman, n bölgesindeki çoğunluk yük taşıyıcı elektronlar p bölgesine, p bölgesindeki çoğunluk yük taşıyıcı olan boşluklar ise n bölgesine doğru harekete geçer. Böylece n bölgesindeki atomlar (+), p bölgesindeki atomlar ise (-) olarak iyonlaşmış olur (Şekil 1.5.). Bunlar, kristal yapı içerisinde sabit yük merkezleri oluştururlar ve her iki tarafta iyonize olmuş atomlar, kristal içinde, yönü n'den p'ye doğru olan bir elektrik alan meydana getirirler (Turgut ve Selçuk, 2016).



Şekil 1.5. p-n eklem (Turgut ve Selçuk, 2016)

Yarı iletken malzemelerde değerlik bandında bulunan bir elektrona, en az değerlik bandının üst enerji seviyesi ile iletim bandının alt enerji seviyesi arasındaki enerji farkı kadar (yasak enerji aralığı, E_g) bir enerji verilmesi durumunda bant aralığının aşılması mümkün olur. Bu durumda bantlar arası geçiş yapan elektron arkasında pozitif yük taşıyıcısı olarak davranan boşluk bırakır ve elektron iletkenlik bandında serbest elektron olarak isimlendirilir. Böylece bir elektron-boşluk çifti (eksiton) oluşur. Bu uyarılma işlemi Şekil 1.6.'da gösterilmiştir. Eğer bu olay güneş hücresinin p-n eklem ara yüzeyi bölgesinde gerçekleşirse, elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirinden ayrılır. Birbirinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş hücresinin çıkışında bir akım meydana getirirler ve p-n bölgesi boyunca bir potansiyel fark ortaya çıkar. Bu olay, fotonun güneş hücresi yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde sürekli olarak devam eder (Callister ve Rethwish, 2015a).



Şekil 1.6. Valans bandından iletim bandına bir elektronun uyarılması a)öncesi b)sonrası (Callister ve Rethwish, 2015a)

1.1.1.2. Organik güneş hücrelerinin çalışma prensibi

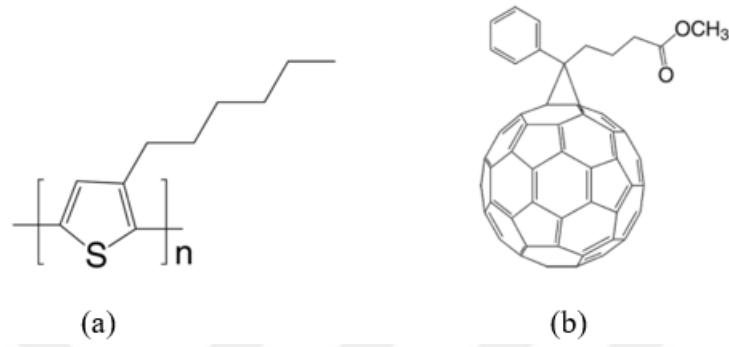
Alan J. Heeger ve çalışma arkadaşları tarafından poliasetilenin iletken bir malzeme gibi davrandığı keşfedilmiştir (Shirakawa ve ark., 1977). Bu keşif organik polimer güneş hücrelerinin öncüsü olmuş ve Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'ya 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülünü getirmiştir (Anonymous, 2020b).

Organik güneş hücreleri temel olarak biri donör (elektron verici) diğeri akseptör (elektron alıcı) olan iki organik yarı iletken malzemedir. Donör malzeme olarak sıklıkla konjuge polimerler kullanılırken akseptör malzeme olarak ise fulleren türevleri tercih edilmektedir (Cheun ve ark., 2011; Kuwabara ve ark., 2012; Bekçi ve ark., 2012; Li ve ark., 2013; Yu ve ark., 2013; Bell ve Mola, 2014; Sahdan ve ark., 2015; Katz ve ark., 2016; Tozlu ve ark., 2017; Kırmacı ve ark., 2018; Mutlu ve ark., 2019; Shirvani ve Naji, 2020; Mahendia ve ark., 2021; Hsu ve ark., 2021).

Konjüge polimerler, birbirilerine ardışık tek ve çift karbon-karbon bağları ile bağlanmış, tekrarlanan gruplardan oluşmuş, uzun zincirli yapılardır. Tekli bağ σ bağı iken, çift bağın biri σ bağı diğeri ise π bağıdır. Elektronlar bu sistem üzerinde delokalize durumdadır. Konjüge polimerler uygun katkılandırma ile iletken hale getirilebilmektedir; yükseltgenerek p tipi polimer ve indirgenerek n tipi polimer elde edilebilmektedir. Organik yarı iletken yapılarda p tipi malzeme elektronu alınmış ve π orbitallerinde pozitif boşluk bırakılmış malzemedir. Bu boşluk, moleküller arası zıplama mekanizması ile geçiş yapan π elektronları ile doldurulabilmektedir. Bu elektron transferi polimer malzemelerde iletkenliği göstermektedir (Zafer, 2006).

Poli(p-fenilvinilen), poli(tiyofen), poli(floren), poli(karbazol) ve türevleri donör malzeme olarak kullanılan konjuge polimerlerdir (Cheng ve ark., 2009). Politiyofenler katkılandıkları zaman yüksek termal kararlılık, çözünürlük ve iletkenlik gösterirler (Jeffries-El ve McCullough, 2007). Bir poli(tiyofen) türevidir olan poli(3-hekzil tiyofen) (P3HT), HOMO (highest occupied molecular orbital energy level; işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerji seviyesi)-LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital energy level; işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital enerji seviyesi) uyumu ve yüksek taşıyıcılığından dolayı yüksek akım yoğunluğu sağlar (Ragoussi ve Torres, 2015). P3HT (Şekil 1.7.a), polimer tasarımı için referans görevi gören en popüler donör materyaldir (Li ve ark., 2012).

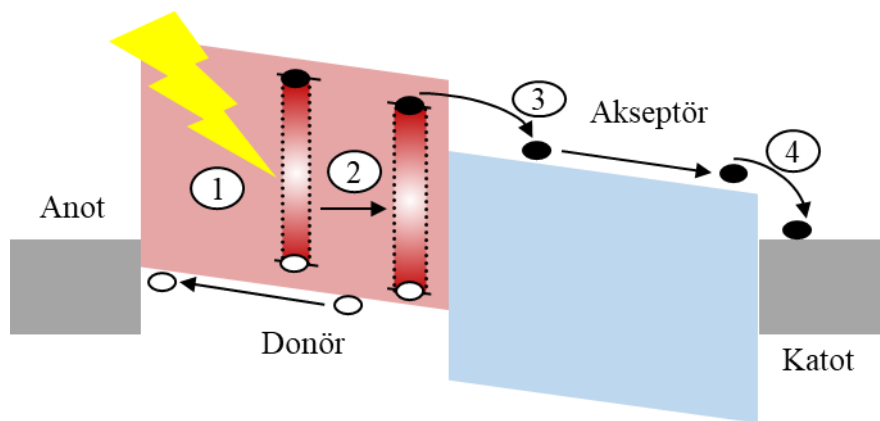
Fulleren türevleri, hızlı yük ayrımı, uzun eksiton difüzyonu, yeniden düzenlenme enerjilerinin küçüklüğü ve yüksek elektron ilgilerinden dolayı ideal birer akseptör malzemelerdir. Birçok türevi sentezlenmiş olmasına rağmen en iyi çalışan ve en popüler olanı, yüksek çözünürlükteki fenil-C61-butirik asit metil esterdir (PC₆₁BM) (Şekil 1.7.b) (Delgado ve ark., 2010; Ragoussi ve Torres, 2015).



Şekil 1.7. a)P3HT b)PCBM kimyasal yapıları

Organik güneş hücrelerinde fotovoltaik dönüşüm dört temel basamaktan oluşur (Şekil 1.8.). Bunlar;

1. Fotonun aktif tabakada soğurulması ile eksiton oluşumu,
2. Eksitonun donör-akseptör ara yüzeyine doğru difüzyonu,
3. Ara yüzeyde, akseptöre elektron ve donöre boşluk yüklerinin transferi,
4. Kontaklardan yük taşıyıcıların toplanmasıdır.

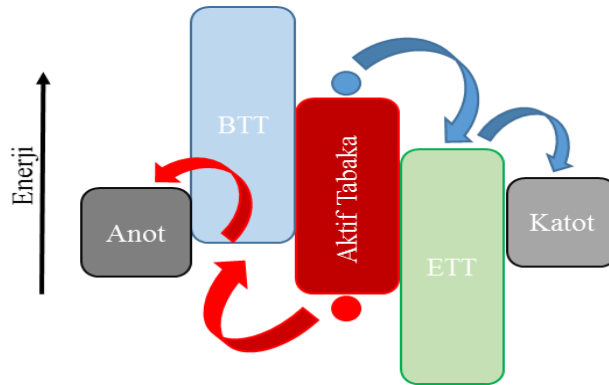


Şekil 1.8. Bir organik güneş hücresinde yük transferinin dinamikleri (Heremans ve ark., 2009)

Soğurma verimliliği (η_A) büyük ölçüde organik moleküllerin soğurma spektrumları ve bunların kalınlıkları ile ilgilidir. Eksiton difüzyonunun verimliliği (η_{ED}) ise esas olarak eksiton difüzyonunun uzunluğu ve donör-akseptör ara yüzeyinin morfolojisi tarafından belirlenir. Eksitonların serbest yüklere ayrışma verimliliği (η_{YA}) organik moleküllerin enerji seviyeleri ile alakalıdır. Elektrotlarda toplanan ayrılmış eksitonların yüzdesi, yük toplama verimliliği (η_{YT}) olarak adlandırılan son basamaktır. Gelen fotonların akıma dönüşüm verimi (dış kuantum verimliliği) (η_{EQE}) Denklem 1.1 ile ifade edilir (Heremans ve ark., 2009).

$$\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{YA} \eta_{YT} \quad (1.1)$$

Eğer bir hücrede elektron taşıyıcı tabaka (ETT) ve boşluk taşıyıcı tabaka (BTT) kullanılırsa üçüncü ve dördüncü basamak arasında bir adım daha girer ve kontaklardan daha verimli bir yük taşıyıcı toplanması gerçekleşir. Bu durumda gerçekleşen elektron ve boşluk hareketi Şekil 1.9.'da gösterilmiştir.



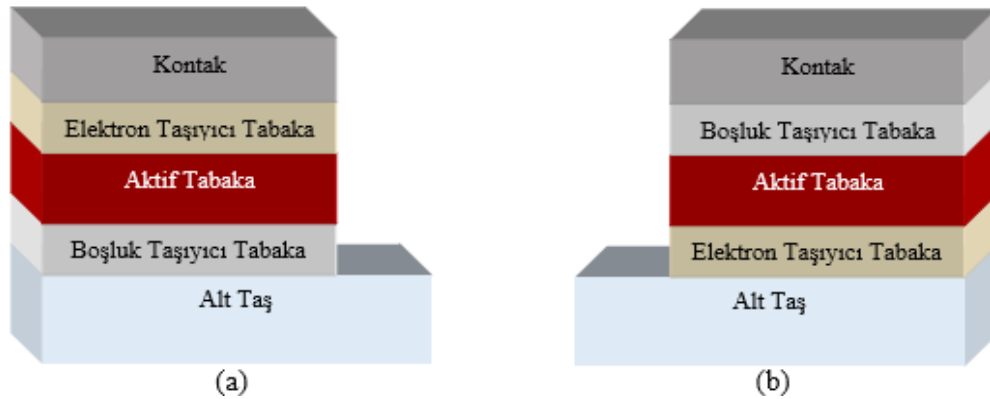
Şekil 1.9. Bir yığın heteroeklem güneş hücresinde elektron ve boşlukların hareketi (Lattante, 2014)

1.1.1.3. Organik güneş hücrelerinin yapısı

Organik güneş hücreleri tek tabaka, iki tabaka ve yığın heteroeklem olmak üzere üç sınıfta toplanabilirler. Tek tabaka güneş hücreleri iş fonksiyonu farklı iki metal elektrot arasında organik materyalin bulunması ile elde edilirken iki tabakalı güneş hücrelerinde p tipi malzeme ile n tipi malzeme üst üste kaplanır ve yük ayrımı sadece bu

iki tip malzemenin bir araya geldiği bölgede gerçekleşir. Yığın heteroeklem yapısı ise, bir yığın hacim içerisinde donör ve akseptör malzemelerin karışımından oluşur. Bu yapıda birçok noktada donör-akseptör bileşimi oluşacağından meydana gelen ara yüzeylerde çok daha fazla sayıda yük ayrımı oluşur ve dolayısıyla verim diğer yapılara göre daha fazla olur (Güneş ve Sarıçiftçi, 2007).

Yığın heteroeklem polimer güneş hücreleri geleneksel ve evrik olmak üzere iki şekilde üretilebilmektedir. Bu yapıların şematik gösterimi Şekil 1.10.'da verilmiştir. Geleneksel polimer güneş hücrelerinde, katot elektrot olarak alüminyum (Al) veya kalsiyum (Ca) gibi düşük iş fonksiyonlu metaller kullanılmaktadır. Ancak bu metallerin kullanılması özellikle akseptör organik malzemelerin oksijen ve su buharı ile etkileşimi sonucu yükseltgenmesine neden olmakta ve uzun dönemde kararsızlıklar ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte yaygın olarak anot tampon tabaka olarak kullanılan poli (3-4-etilen dioksitiyofen):poli (stirensülfonat) (PEDOT:PSS) polimerinin asidik özelliği indiyum katkılı kalay oksit (ITO) iletken anotun yüzeyinin aşınmasına neden olmaktadır. Bu problemlerin çözümü için evrik yapıda aygıtlar geliştirilmiştir. Bu tür aygıtlarda anot elektrot olarak altın (Au) veya gümüş (Ag) gibi yüksek iş fonksiyonuna sahip metaller kullanılırken ITO yüzeyi metal oksitlerle (ZnO, TiO₂ vb.) modifiye edilerek katot elektrot görevi görmektedir (Yuan ve ark., 2015; Liu ve ark., 2013).



Şekil 1.10. a)Geleneksel b)Evrik yapıdaki yığın heteroeklem polimer güneş hücrelerinin şematik gösterimi

Genel olarak bir polimer güneş hücresinde yer alan katmanların görevlerinden bahsedilecek olunursa; geleneksel aygıtlarda alttaki transparan elektrot ile boşluklar toplanırken, üstteki metal elektrot ile elektronlar toplanır. Evrik yapılarda ise elektrotların görevi değişir. Yani elektronlar alttaki transparan elektrottan toplanırken boşluklar üstteki metal elektrottan toplanır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta üst

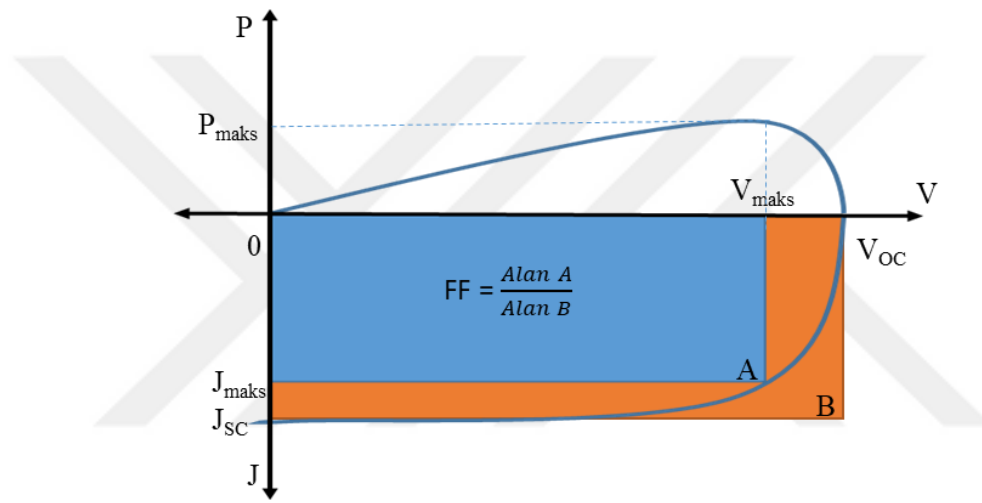
elektrotun iş fonksiyonu donör malzemenin HOMO'sundan yeterince yüksek olmalı; alt elektrotun iş fonksiyonu akseptör malzemenin LUMO'sundan düşük olmalıdır. Aslında sıklıkla kullanılan ITO ve FTO gibi transparan metal oksitlerin yüksek iş fonksiyonu vardır ve akseptör malzemelerin LUMO seviyesiyle uyuşmaz. Enerji seviyelerinin eşleşebilmesi için alt elektrotun üzerine elektron iletimini sağlayacak uygun bir malzeme ince bir tabaka halinde kaplanır. ETT için ana gereksinimler iyi elektron taşıyıcı özelliği olması ve güneş ışığı altında transparan olmasıdır. Bu özelliklerin aranması seçenekleri azaltmaktadır. En çok kullanılan ETT'ler ZnO ve TiO₂'dir. Çünkü bu materyaller yığın heteroeklem polimer güneş hücrelerinde kullanılan polimerlerin LUMO'ları ile iyi bir uyum sağlarlar. Bunlar haricinde Cs₂CO₃ ve Nb₂O₅ gibi materyaller de kullanılabilir. Evrik yığın heteroeklem polimer güneş hücrelerinden iyi verim almak için aktif tabaka ile üst elektrot arasına BTT kaplamak gerekir. Aksi takdirde baaygıt verimi çok düşük olur. Bunlara ek olarak organik fazın HOMO ve LUMO seviyeleri ile boşluk taşıyıcı tabakanın BTT değerlik ve iletim bantları arasındaki eşleşme optimum olmalıdır. Sadece donör malzemenin HOMO seviyesi ile BTT'nin değerlik bandı arasındaki eşleşme değil, aynı zamanda iletim bandının aktif tabakanın LUMO seviyesinden uzaklığı da önemlidir. BTT olarak kullanılan malzemeler PEDOT:PSS gibi polimerler veya MoO₃, V₂O₅, WO₃ ve NiO gibi metal oksitlerdir. Üst elektrot olarak ise Au veya Ag gibi metaller kullanılır (Lattante, 2014). Tabakalardaki elektron ve boşlukların hareketi şematik olarak Şekil 1.9.'da gösterilmiştir.

Organik güneş hücreleri, düşük maliyetleri, hafif olmaları, geniş alanlara uygulanabilmeleri, çözelti bazlı proseslere elverişli olmaları ve mekanik esnekliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir (He ve ark., 2014). Fakat uzun vadede kararlılık sorunları vardır. Her ne kadar evrik yapı ile bu sorunun üzerinden kısmen gelinmiş olsa da tam anlamıyla çözüme kavuşulamamıştır. Oksijen ve nem, hücrelerin yapısını olumsuz yönde etkilemektedir. Aygıtların uzun vadede verimlerini koruması ticarileşme açısından önemli bir noktadır. Enkapsülasyon çalışmaları ile bu konuda önemli araştırmalar yapılmaktadır.

1.1.1.4. Güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği

Bir güneş hücresinin en önemli noktası güç dönüşüm verimliliğidir (PCE veya η). Verim değeri ise çıkan gücün giren güce oranıdır (Denklem 1.3). Bu oran, yapılan elektriksel karakterizasyon ile belirlenmektedir.

Güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonu standart test koşulları (Hava kütlesi (A.M.) 1.5 solar spektrumu, 25 °C hücre sıcaklığı ve 1000 W/m² ışımaya) altında yapılır (Fung ve Choy, 2013). Sonuç olarak Şekil 1.11.'de 4. bölgede bulunan grafiğe benzer bir grafik elde edilir.



Şekil 1.11. Güneş hücresinin ışınım altındaki J-V ve P-V grafiği (Cheng ve ark., 2009)

Kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), uygulanan gerilim değerinin sıfır olduğu durumda birim alandan geçen akım olarak tanımlanır. J_{SC} , kısa devre durumunda üretilen ve sonunda elektrotlarda toplanan yük taşıyıcılarının sayısını temsil eder. Küçük bant aralığı, yüksek soğurma katsayısı ve yüksek taşıyıcı hareketliliği gibi gelişmiş optiksel ve elektriksel parametreler J_{SC} değerinin artmasında rol oynarlar. J_{SC} , kısa devre akımının, alana bölünmesi ile elde edilir. Birimi mA/cm²'dir. Açık devre gerilimi (V_{OC}), akım yoğunluğu değerinin sıfıra eşit olduğu zaman ölçülen gerilim olarak tanımlanır. V_{OC} , teorik olarak ideal bir organik güneş hücresinde donör malzemenin HOMO enerji seviyesi ile akseptör malzemenin LUMO enerji seviyesinin arasındaki farktır ve birimi mV'dir. Dolu faktörü (FF), maksimum güç çıkış noktası ile maksimum ulaşılabılır güç çıkışının birbirine oranıdır (Denklem 1.2). Dolu faktörü,

güneş hücresinin ne kadar ideal olduğunu gösteren bir parametredir ve 0 ile 1 arasında bir değer alır (Fung ve Choy, 2013).

$$FF = \frac{P_{maks}}{P_{teorik}} = \frac{V_{maks} J_{maks}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (1.2)$$

$$\eta = \frac{P_{çıkan}}{P_{giren}} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{giren}} \quad (1.3)$$

1.2. Plazmonik Etki

Organik güneş hücrelerinde güç dönüşüm verimi ışığın soğurulması ve elektrotlardan toplanan yüklerin miktarı ile orantılıdır. Verimi arttırmak için kullanılan yöntemlerden birisi de soğurulan ışık miktarını arttırmaktır. İletken polimerlerin düşük taşıyıcı hareketliliği ve eksitonların kısa ömrü nedenlerinden dolayı aktif tabakanın kalınlığı genellikle 100 nm civarında tutulur (Notarianni ve ark., 2014; Theander ve ark., 2000; Kirchartz ve ark., 2012). Eğer aktif tabaka daha kalın olursa serbest yük taşıyıcıları rekombinasyona uğrar ve verimde azalma söz konusu olur. Kalınlığın düşürülmesi ise soğurulan foton miktarını azaltır ve yine verimin azalmasına neden olur. Bu nedenlerden dolayı verimin artırılması için ışığın aygıt içerisinde kat ettiği optik yol uzunluğunu arttırmak oldukça önemlidir. Işık tuzaklanması ise, ilgilenilen ışığın dalga boyuna benzer veya daha küçük boyutlu yapılarla ve yarı iletkenler veya metaller gibi ışıkla güçlü bir şekilde etkileşime giren özel malzemelerle gerçekleştirilebilir (Notarianni ve ark., 2014).

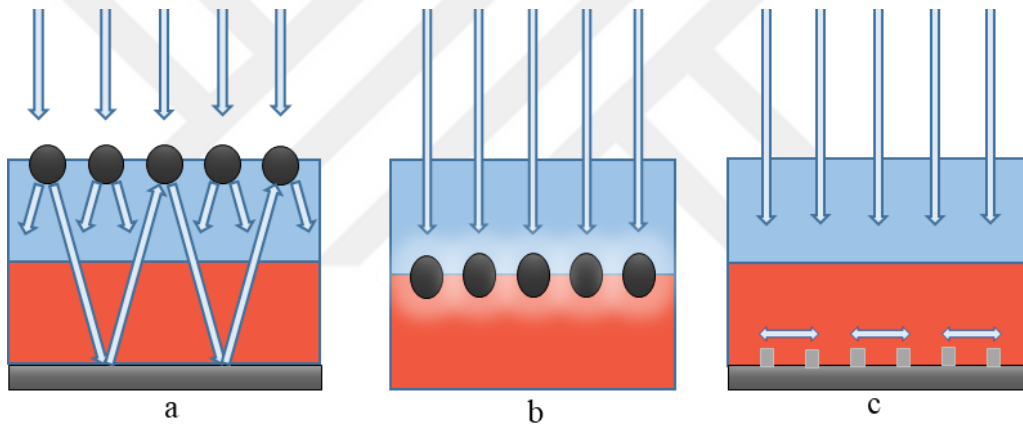
Plazmonik, metallerin nano ölçekli özelliklerinden yararlanan, gelişmekte olan bir alandır (Pillai ve Green, 2010). Partikül büyüklüğü 1-100 nm arasında olan parçacıklara, nanopartikül (np) denir (Ghosh ve Pal, 2007; Tan ve ark., 2006). Metal np'ler, kendi yığın yapıları ve bireysel atomlarından çok daha farklı optiksel, elektriksel, kimyasal ve manyetik özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerin farklılaşmasının nedeni ise np yüzey alanı/hacim oranının artmasıdır. Bu artışla beraber np yüzeyindeki atom sayısı, np iç hacminde kalan atom sayısına göre daha fazla olur. Nanopartiküllerin boyutları ve şekilleri bu özellikleri büyük ölçüde etkilemektedir (Pekdemir, 2019; Yiğit Gezgin, 2019).

Plazmonik yapıların güneş hücrelerinde kullanımı ile verim artışı üç mekanizma üzerinden sağlanmaktadır. Bunlar;

- Saçılma,
- Bölgesel yüzey plazmon rezonansı (LSPR) ve
- Yüzey plazmon polarizasyonu (Maake ve ark., 2020).

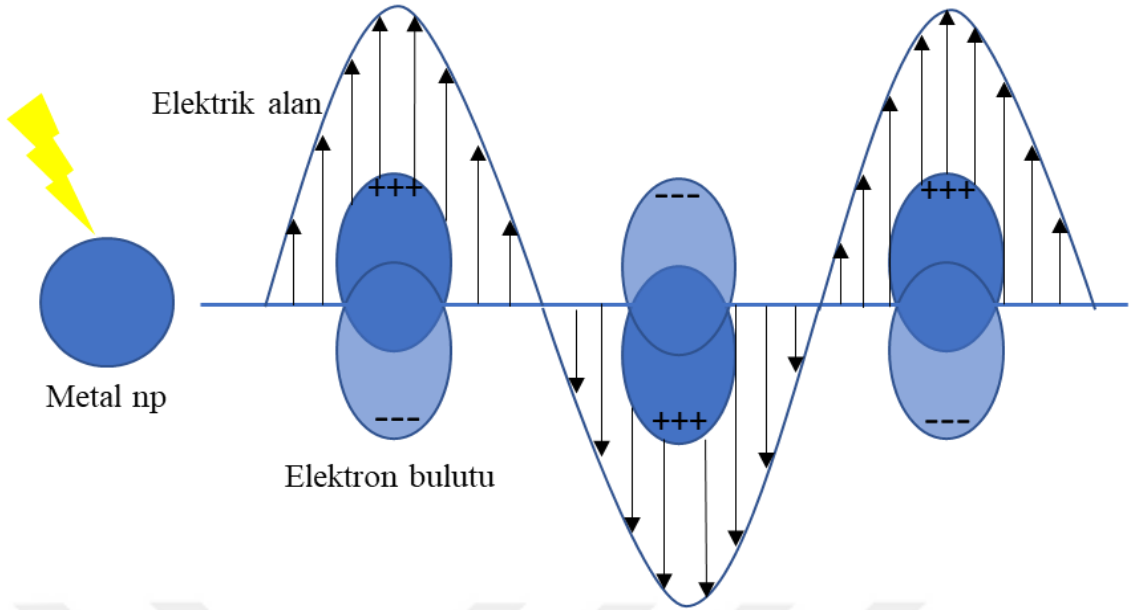
Bu üç mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 1.12.'de verilmiş olup en fazla gözlemlenen ve bizim çalışmamızın da temelini oluşturan mekanizmalar saçılma ve LSPR mekanizmalarıdır.

Saçılma mekanizmasında metal np üzerine düşen ışığın çoklu saçılmaya uğraması ile hücre içerisindeki etkin optik yol uzunluğu artar. Ayrıca hücrede yansıtıcı özellikte bir geri kontak kullanılıyorsa buradan da geri saçılmalar gerçekleşecek ve yine etkin optik yol uzunluğu artacaktır (Şekil 1.12.a) (Atwater ve Polman, 2010).



Şekil 1.12. Plazmonik aygıtlarda ışık tuzaklama mekanizmaları a)Saçılma b)Bölgesel yüzey plazmon rezonansı c) Yüzey plazmon polarizasyonu (Atwater ve Polman, 2010)

LSPR olayı, metal bir nanopartikül ışığa maruz kaldığında, metal nanopartikül içerisindeki serbest elektronların elektromanyetik dalga etkisi ile rezonans halinde toplu bir şekilde salınım yapmaları halidir. Metal nanopartiküllerin içerisinde meydana gelen elektron salınımları, nanopartiküllerin etrafında, gelen ışığından çok daha büyük olacak bir elektrik alan oluşturur. Plazmon rezonans, nanopartikül çevresinde elektromanyetik alanın geniş bir şekilde artmasına neden olur. Böylece, plazmon rezonans frekansında, nanopartikül tarafından kuvvetli bir ışık emilimi gerçekleşir (Yiğit Gezgin, 2019). Nanopartikül içerisinde salınım yapan elektronların şematik gösterimi Şekil 1.13.'te verilmiştir.



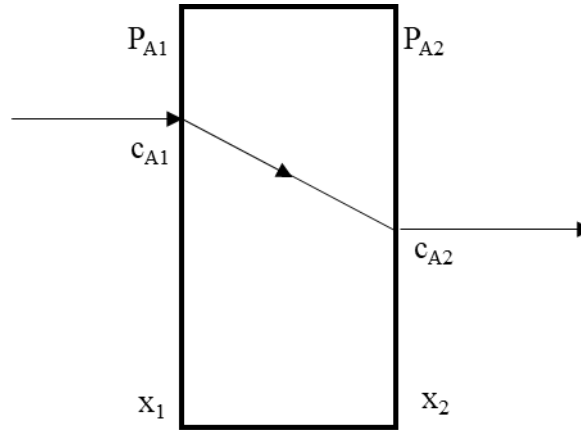
Şekil 1.13. Metal nanopartikül üzerine gelen ışığın etkisi ile nanopartikül içerisinde salınım yapan elektronların şematik görüntüsü (Yiğit Gezgin, 2019)

1.3. Polimerlerde Gaz Geçirgenliği

Geçirgenlik, polimer yüzeyinden gazın transferini ifade eden bir kütle taşınım mekanizmasıdır. Kütle transferi için polimer içerisindeki serbest hacim önemli olup bu serbest hacmin boyutu ve miktarı polimerin geçirgenlik özelliğini belirler (Turan Kunter, 2018).

Gaz moleküllerinin homojen bir polimer matrisinde gerçekleşen çözünme difüzyonu mekanizmalı taşınım olayı üç adımda gerçekleşir (Şekil 1.14.):

1. Polimerlerdeki geçirgenliğin ilk safhası moleküler taneciklerin malzeme içinde çözünmesidir.
2. Çözünen moleküllerin konsantrasyon ve kısmi basınca bağlı olarak difüzyonu gerçekleşir.
3. Son olarak polimerin diğer yüzeyinden gaz halde bir buharlaşma gerçekleşir (Scheichl ve ark., 2005).



Şekil 1.14. Bir polimer filmde gerçekleşen taşınım olayının şematik gösterimi (Callister ve Rethwish, 2015b)

Genel olarak bir polimerin oksijen ve nem geçirgenliği, polimerik yan zincirlerin yapısal özellikleri ve polaritesi, hidrojen bağları, moleküler kütlesi ve polidispersitesi, dallanma veya çapraz bağlanma derecesi, boşlukların oluşturduğu serbest hacim miktarı, sentez metodu, proses koşulları ve kristallik derecesi gibi birçok özelliğe bağlıdır (Duncan, 2011).

Polimer içerisindeki amorf bölgeler kristal bölgelere göre difüzyona daha açıktır ve bu nedenle buradaki difüzyon hızı daha yüksektir. Bu difüzyon mekanizması, metallerdeki arayer difüzyonuna benzetilebilir. Polimerlerdeki difüzyon hareketi polimer zincirleri arasındaki küçük boşluklarda, açık bir amorf bölgeden komşu açık bir bölgeye doğru gerçekleşir. Yabancı molekül boyutu da difüzyon hızını etkilemektedir; küçük moleküller büyüklere göre daha hızlı difüzlenir. Difüzyon hızı ayrıca yabancı molekülün polimerle reaksiyon girme eğilimine göre değişmekte, reaksiyon girme eğilimi yok ise difüzyon daha hızlı gerçekleşmektedir (Callister ve Rethwish, 2015b).

He, H₂, O₂, N₂ ve CO₂ gibi gazlar için 1 veya 2 atm'e kadar olan basınçlarda, polimerler ve camlar gibi katılar içinde çözünürlük genellikle Henry yasasına uyar. Bir A gazının katı içindeki çözünürlüğü (S), genellikle birim m³ katı içinde A'nın birim atm kısmi basıncında m³ çözünen (0 °C ve 1 atm Standart T ve P'de) olarak ifade edilir. Henry yasası Denklem 1.4 ile ifade edilir. Burada,

C: Konsantrasyonu

S: Çözünürlük katsayısını

P: Basıncı göstermektedir (Geankoplis, 2011).

$$C = S \times P$$

(1.4)

Bir maddenin difüzyonla olan transfer akısının o maddenin konsantrasyon gradyanı ile orantılı olduğu ifade edilebilir. Orantı katsayısı olarak da difüzyon katsayısı tanımlanır. Bu Fick'in 1. difüzyon yasasıdır ve denlem 1.5 ile ifade edilir.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.5)$$

Burada,

J: Bir maddenin birim yüzey alandan birim zamanda transfer edilen madde miktarı (akı) ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

D: Difüzyon katsayısı (m^2/s)

c: Gaz konsantrasyonu (mol/m^3)

x: Film kalınlığı (m) olarak ifade edilir (Uysal, 2003).

Polimerlerde küçük moleküllerin geçirgenlik katsayısı, difüzyon katsayısı (D) ve polimerde difüzlenen tanelerin çözünürlüğünün (S) çarpımıyla hesaplanabilir (Denklem 1.6).

$$P_M = D S \quad (1.6)$$

Sonuç olarak, polimerlerin kararlı haldeki difüzyon özellikleri, genellikle “geçirgenlik katsayısı” (P_M) ile tanımlanır. Fick'in birinci yasası buraya uygulanırsa;

$$J = P_M \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1.7)$$

elde edilmiş olur. Bu denklemde J gazın polimer içerisindeki difüzyon akısı, P_M geçirgenlik katsayısı, Δx polimer kalınlığı ve ΔP ise polimerden geçen gazın basınç farkıdır (Callister ve Rethwish, 2015b).

Gaz geçirgenlik hızı (GTR), plastik bir filmin test koşullarında birim alan ve birim zamanda geçen gazın miktarıdır. GTR'nin SI birimi $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 'dir. GTR'nin yaygın olarak kullanılan metrik birimi ise, 1 atmosfer basınç farkında $\text{mL}/(\text{m}^2/\text{gün})$ 'dür. Geçirgenlik katsayısı (P_M) ise GTR'nin film kalınlığı ile çarpılması ile bulunur (Turan Kunter, 2018).

1.4. Organik Güneş Hücrelerinin Bozunması ve Enkapsülasyon

Polimer bazlı yığın heteroeklem güneş hücrelerinde halihazırda kullanılan organik malzemelerin büyük çoğunluğu, oksijen ve su tarafından etkilenip bozunması nedeniyle havada kararlı değildir (Nikiforov ve ark., 2013).

Organik güneş hücrelerinin zamanla bozunması birkaç farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Bunlar;

- Elektrotların bozunması,
- Elektrot-Aktif tabaka ara yüzeylerinin bozunması
- Aktif tabakanın bozunması

şeklinde özetlenebilir (Grossiord ve ark., 2012). Elektrot-Aktif tabaka ara yüzeyinin bozunması ETT veya BTT kullanılarak önlenir. Fakat bu durumda da Elektrot-ETT veya Elektrot-BTT ara yüzeylerinde kusurlar oluşabilir.

Genel olarak oksijen ve su buharının, metal sınırı boyunca ve iğne deliklerinden (ince filmlerde kaplamanın düzgün bir şekilde gerçekleşmediği çok küçük boyutlardaki morfolojik bozukluklar) geçerek elektrotun iç ara yüzeyine difüz ettiği kabul edilir. Bu difüzyon sonucunda, O_2 ve H_2O ile kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar, mekaniksel parçalanmaya, delaminasyona ve yalıtım tabakalarının oluşumuna yol açar (Grossiord ve ark., 2012). Bunların yanı sıra oksijen, fulleren moleküllerinin kafesinde fisorplanarak yeni bir kusur yaratır. Bu kusurlar elektronları tuzaklayarak rekombinasyonlara neden olurlar. Böylece serbest yük taşıyıcı yoğunluğu azalarak iletkenlik azalmış olur. Su buharının ise oksitlenmeyi hızlandırıcı bir katalizör olduğu düşünülmektedir (Tapponnier ve ark., 2005). Oksijenin neden olduğu bir diğer olumsuzluk da metal ile reaksiyona girmesi sonucunda metal oksit tabakası oluşturması ve bu tabakanın metal elektrotun yük geçirgenliğini azaltmasıdır. Örneğin, gümüş oksit oluşumuna bağlı olarak Ag elektrotlarının W_f değerindeki bir artışın, donör malzemenin HOMO'su ile seviye uyumsuzluğu nedeniyle elektrotun elektron çıkarma kabiliyetinde bozulmaya yol açtığı bildirilmiştir (Lloyd ve ark., 2009).

Hem moleküler oksijen hem de su, difüzyon yolu ile cihazdaki tüm tabakaları geçerek ITO yüzeyine kadar ilerler. Tüm katmanlar çeşitli derecelerde su ve oksijen ile reaksiyona girerek oksidasyona ve dolayısıyla bozunmaya neden olurlar. ITO yüzeyinde de, ITO içerisinde bulunan oksijen ile gelen oksijen (moleküler oksijen ve sudaki oksijen) yer değiştirir. Tüm bu işlemler ısı ve/veya ışıktan değişen ölçülerde etkilenir.

Bozunma aygıtların depolanması esnasında dahi devam eder ki bu da aygıtların sonsuz raf ömrünün olmayacağını gösterir (Norrman ve ark., 2010).

Organik güneş hücrelerinin ömrünü uzatmak için, oksijen ve su buharının aygıtın aktif tabakasına erişimi enkapsülasyon yoluyla engellemek etkili bir yöntemdir (Nikiforov ve ark., 2013).

Enkapsülasyon, doğada malzemelerin uygun bir kabuk ile tutularak zorlu çevre koşullarından korunmasında sıklıkla görülen bir olgudur. Bu proses doğadan esinlenilerek gıda, tarım ve kozmetik endüstrilerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda, malzemelerin, nano ölçekteki özellik ve davranışlarının daha iyi anlaşılması ile enkapsülasyon alanındaki araştırmalar da gelişimini sürdürmüştür. Enkapsüle edilmiş materyaller oluşturmak için fiziksel ve kimyasal sentez yöntemlerine dayalı çeşitli teknolojiler geliştirilmiş ve başarı ile uygulanmıştır (Mittal, 2013).

Yüksek bariyer performanslı enkapsülasyon malzemeleri, organik güneş hücrelerini ticari olarak çekici kılmak için yeterli dayanıklılık sağlayarak cihaz kararlılığını ve kullanım ömrünü daha da uzatır. Bununla birlikte, bu malzemeler iyi işlenebilirlik, yüksek optik geçirgenlik, yüksek dielektrik sabiti, düşük su emme ve geçirgenlik, ultraviyole (UV) bozunmasına ve termal oksidasyona karşı yüksek direnç, iyi yapışma, mekanik dayanım ve kimyasal inertlik gereksinimlerini karşılamalıdır. Bu özelliklerin iyi kombinasyonu ve kabul edilebilir dayanıklılığı nedeniyle, inorganik malzemeler yaygın bir şekilde enkapsülasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat, organik enkapsülasyon materyallerinin inorganik benzerlerine göre ağırlık ve esneklik gibi önemli avantajları vardır. Bu nedenle, organik bariyer malzemeleri, ucuz ve tamamen organik fotovoltaiк hücrelerinin geliştirilmesi için daha uygun alternatiflerdir (Ahmad ve ark., 2013).

İnce film teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen enkapsülasyon proseslerinde meydana gelebilecek iğne delikleri, mikro çatlaklar ve difüzyon yolları istenmeyen durumlardır. Olası bu durumların enkapsülasyon performansını düşürdüğü daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Yu ve ark., 2012). Dolayısıyla kullanılacak olan teknik seçilirken bu durumların göz önünde bulundurulması gerekir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD ince film kaplamaları için oldukça uygun bir tekniktir. Bu teknik ile yüzeyleri kısa sürede ve homojen bir şekilde kaplamak mümkündür.

1.5. Kimyasal Buhar Biriktirme

CVD, buhar fazındaki kimyasal bileşenlerin alt taş üzerinde veya yakınlarında kimyasal reaksiyonlar sonucunda bir katı oluşturması prosesidir. CVD'nin 21. yy.'a kadar olan tarihsel gelişimi şu şekilde olmuştur:

- CVD'nin ilk kullanımı 1880'lerde lambaların filamentlerinin mukavemetini güçlendirmek amacıyla karbon veya metal ile kaplanması çalışmalarına dayanmaktadır. Aynı yıllarda karbonil prosesinin geliştirilmesi ile saf nikel üretiminde de kullanılmıştır.
- Sonraki 50 yılda yavaş yavaş gelişim gösteren CVD prosesi daha çok tantal, titanyum ve zirkonyum gibi refrakter metallerin üretiminde kullanılmıştır.
- 2. Dünya Savaşı sonunda, CVD kaplamalarının bağımsız şekillerin üretimi için avantajlarının farkına varılması ile kullanım alanları hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir.
- 1960'lı yıllarda yarı iletkenlerin üretilmesinde ve elektronik endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır.
- 1980'lerde elmas kaplamalarında kullanılmaya başlanmıştır.
- 1990'larda metalo-organik CVD'nin (MOCVD) geliştirilmesi ile seramik ve metal kaplamalar hızla gelişim göstermiştir.
- Yine 1990'larda optik ve optoelektronik endüstrisinde büyük gelişim sağlamıştır (Pierson, 1999).

CVD yöntemi ile nanometre skalasında yüksek kalitede ince filmler elde etmek mümkündür. Halihazırda yarı iletken endüstrisinde inorganik malzemelerin kaplanması için yaygın bir şekilde kullanılmakta olan CVD prosesi, polimer kaplama işlemlerinde de tercih edilmeye başlanmıştır. Yüksek oranda ölçeklendirilebilen bu teknik, yüksek saflıkta ve hatasız filmler üretilmesine ve bunların fiziksel özelliklerinin ayarlanmasına izin verir. Bunlara ek olarak bu buhar fazı prosesi, floropolimerler gibi çözünmeyen materyallerin kaplanabilmesi için oldukça uygundur. Ayrıca çözücülere maruz kaldığında şişen veya çözünen yüzeylerin kaplanabilmesine de olanak sağlar (Gleason, 2015).

CVD teknolojisi uygulamalarında termodinamik, plazma fiziği, kinetik, akışkanlar dinamiği ve kimya gibi birçok bilim dalından yararlanılmaktadır. CVD prosesi ile termal bozunma (piroliz), indirgeme, hidroliz, oksidasyon, nitrürleme ve karbürleme reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonlar ısı, ışık veya plazma gibi

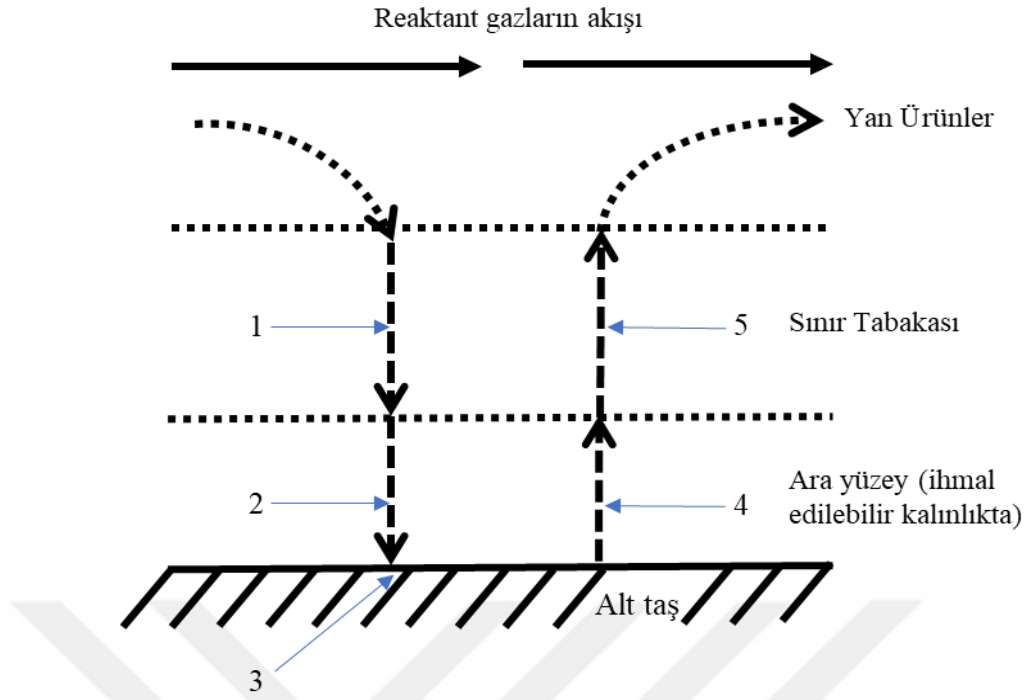
yöntemlerle aktifleşebilir. CVD prosesinin diğer kaplama yöntemlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları şu şekildedir:

- Derin girintiler, delikler ve diğer zor üç boyutlu yapılar genellikle kolaylıkla kaplanabilir.
- Kaplama hızı yüksektir.
- Çok yüksek vakuma ihtiyaç duymaz.
- Kullanılan başlangıç malzemeleri nispeten sağlığa zararlı olabilir.
- Muhtemel yan reaksiyonlar sonucu oluşacak yan ürünlerin sistemden uzaklaştırılması ek maliyet getirmektedir (Pierson, 1999).

Bir CVD reaksiyonu, reaksiyonun ilerleyeceği yönü gösteren *termodinamik* ve taşınım prosesi ve hız kontrol mekanizmasını belirleyen *kinetik* ile kontrol edilmektedir (Pierson, 1999). Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği Gibbs serbest enerjisi bulunarak belirlenir. Eğer serbest enerji değişimi (ΔG) negatif ise reaksiyonun gerçekleşmesi termodinamiksel olarak mümkündür (Karaman ve ark., 2017). Reaksiyonun gerçekleşmesi durumunda, reaksiyon sırasında meydana gelen olayların sırası, Şekil 1.15.'te grafiksel olarak gösterilmiştir ve aşağıdaki 5 adımda özetlenebilir.

1. Gazlar sınır tabakası boyunca difüzyonlanır.
2. Alt taş üzerinde reaktantlar adsorplanır.
3. Kimyasal reaksiyon gerçekleşir.
4. Yüzeyden desorpsiyon olur.
5. Reaksiyonun gaz halindeki yan ürünleri sınır tabakası boyunca yüzeyden uzağa yayılır.

Bu adımlar sırayla gerçekleşir ve en yavaş adım kaplama hızını belirler (Pierson, 1999).



Şekil 1.15. Bir CVD reaksiyonu sırasında meydana gelen olayların şematik gösterimi (Pierson, 1999)

CVD polimerizasyonu, kullanılan monomer(ler)in yüzeye buhar fazında gönderilmesi ve ardından eş zamanlı olarak polimerizasyon ile ince film oluşumu ile gerçekleşir. Bu nedenle CVD yönteminde polimerizasyon ve kaplama işlemleri tek basamakta gerçekleşir. Birçok kaplama işlemi düşük vakum ortamında gerçekleştirilir. Düşük vakum ortamı, temiz bir ortamda kaplama yapılmasına olanak sağlar. Böylece elde edilen ince filmler oldukça saf olur. CVD yöntemi ile hem organik hem de inorganik filmler kaplanabilir. Kaplanan filmlerin yapısına bağlı olarak antimikrobiyel, hidrofobik, hidrofilik vb. özellikler elde edilebilir (Özyurt, 2012).

CVD reaktörleri sıcak duvarlı reaktörler ve soğuk duvarlı reaktörler olmak üzere iki ana kategori altında toplanabilir. Sıcak duvarlı CVD reaktörlerinde, kaplanacak olan alt taşlar reaktör içine yerleştirilip reaktör duvarları arzu edilen sıcaklıklara ısıtıldıktan sonra, reaktantlar buhar veya gaz fazında sisteme beslenir. Soğuk duvarlı CVD reaktörlerinde ise alt taşlar reaktör içinde sıcaklığı ayarlanabilir bir platform üzerine yerleştirilir, daha sonra reaktöre kimyasallar beslenir. Bu sınıflandırmanın dışında, prosesin gerçekleştiği basınç değerlerine göre veya reaksiyonların başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini sağlayacak olan güç kaynaklarına göre de sınıflandırmada bulunmaktadır (Gürsoy, 2018).

1.5.1. Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD), herhangi bir çözelti veya plazma kullanmadan polimer film kaplamak için kullanılan bir gaz fazı tekniğidir (Bakker ve ark., 2007). Diğer kuru yöntemlerle kıyaslandığında, yüksek kaplama hızı, homojenlik, uyumluluk ve yüksek yapısal dayanım gibi özellikler açısından fonksiyonel polimerleri kaplamak için daha avantajlıdır (Şimşek ve Karaman, 2020). Ayrıca büyük boyutta aygıt üretimine kolayca entegre edilebilir (Bakker ve ark., 2007). iCVD ile iğne deliği içermeyen mükemmel kaplamalar yapmak mümkündür (Kim ve ark., 2017). Kaplanan polimerlerde iğne deliklerinin olmaması ve çözücü veya diğer katkı maddesi kalıntıları içermemesi onları optoelektronik aygıtlar ve biyomedikal uygulamalar için ideal kılar (Gleason, 2020).

iCVD yönteminde reaktöre reaksiyonları düşük sıcaklıklarda başlatabilecek başlatıcı adı verilen bileşikler beslenir. Başlatıcıların bozunması ile oluşan radikal türler ile monomerler polimerleşme reaksiyonlarına girerek alt taş üzerinde katı ince film oluştururlar. Monomer yapıları bozunmadan ince film oluşturdukları için ince filmlerin morfolojik yapıları geleneksel polimerleşme yöntemleri ile üretilen polimerlere çok benzerdir. Ayrıca monomer yapıları bozunmaya uğramadan kaplanabildiği için yüzeylere çok çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırmak mümkün hale gelmektedir. Başlatıcıların kullanılması ile geliştirilen iCVD sistemi ile yüksek kaplama hızlarına ulaşılabildiği bildirilmiştir (Çabuk, 2012).

iCVD prosesinden kısaca bahsetmek gerekirse, reaktöre beslenen başlatıcı yaklaşık 180-350 °C arasında sıcaklığa ısıtılmış filamentlerin üzerinde veya yakınlarında radikallere ayrışır (Karaman ve ark., 2017). Bu radikal türleri soğutulmuş (<25°C) alt taş üzerinde bir film oluşturmak için polimerizasyonu başlatırlar. Proses, plazma içermediğinden ve nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden istenmeyen yan reaksiyonlar minimize edilir ve bu da kaplanan polimerin yüksek saflığı ile sonuçlanır. Proses sıcaklığının düşük olması enerji tüketimi açısından da önemlidir. Bu da üretim hatlarının ticarileşmesi açısından ek bir avantaj sağlar (Bakker, 2007).

Bir iCVD polimerizasyonu esnasında meydana gelen olası reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki 4 adımda gösterilmiştir. MM, monomeri ve B, başlatıcıyı simgelemektedir (Karaman ve ark., 2017).

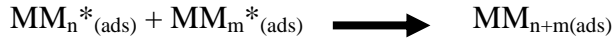
1. Başlatma



2. İlerleme



3. Bağlanma



4. Birincil radikal sonlandırma

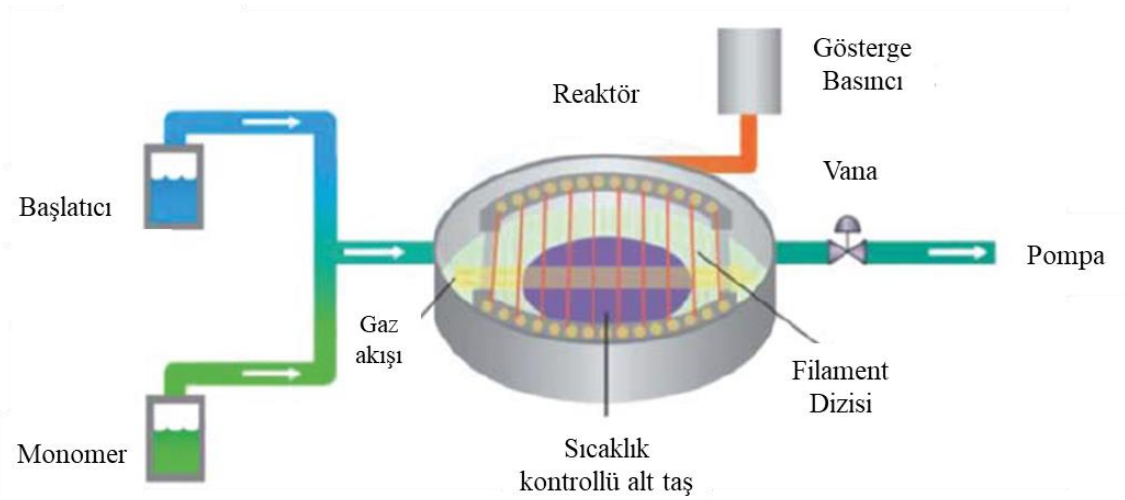


iCVD prosesinde gerçekleşen polimerizasyonda üç parametre önemlidir. Bunlar:

- Alt taşa ulaşan radikal miktarı
- Alt taşta bulunan monomer miktarı
- Alt taş sıcaklığı

şeklinde sıralanabilir (Spee ve ark., 2013). Kaplamalar yapılırken bu parametrelerin seçiminde dikkatli olunmalıdır. iCVD prosesinde başlatıcıların ve monomerlerin reaktöre ulaşabilmeleri önemli bir husustur. Bu yüzden öncü maddelerin yeterince yüksek buhar basıncına sahip olmaları gerekir. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı veya polariteye sahip monomer ve başlatıcı kullanımını sınırlar (Asatekin ve ark., 2010). Ayrıca proste alt taş sıcaklığının düşük tutulması yüksek kaplama hızı ile sonuçlanır. Fakat sıcaklık fazla düşürülürse yoğuşma problemi ile karşılaşılabilir. Birçok reaksiyon için, monomerin kısmi basıncı (P_m) ile belirli bir alt taş sıcaklığındaki monomerin doyma basıncı (P_{sat}) arasındaki oranın 0.3 ile 0.7 arasında olması istenir. Bu aralıkta çalışılması ile istenmeyen yoğuşmaların önüne geçilir ve homojen bir film oluşması sağlanır (Karaman ve ark., 2017).

iCVD prosesi birçok kaplamaya uygun olmakla beraber, polimerize edilebilir bir vinil bağı içeren akrilik, metakrilik, stirenik bazlı bazı moleküllerin iCVD yönteminde monomer olarak başarılı bir şekilde kullanılabildiği bildirilmiştir (Martin ve ark., 2007). Klasik bir iCVD prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.16.'da verilmiştir.



Şekil 1.16. iCVD prosesinin şematik gösterimi (Reeja-Jayan ve ark., 2014) (Telif hakkı (2014), Wiley'den izin alınarak basılmıştır)

1.5.1.1. Kesikli başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme

Geleneksel iCVD sistemlerinde reaktöre beslenen monomer ve başlatıcılar sürekli akış halindedir. Ayrıca reaksiyona girmemiş buharlar ve yan ürünler bir vakum pompası ile sürekli olarak boşaltılır. Bununla beraber aynı miktarda malzeme üretmek için klasik iCVD prosesinde kesikli sisteme göre daha fazla kimyasal kullanıldığı rapor edilmiştir (Petruzok ve ark., 2014). Bunun başlıca nedeni, klasik iCVD prosesinde monomer akış hızı kalibre edilirken tüketilen monomer miktarının fazlalığıdır. Bu durum işletme giderini arttırmakta ve klasik iCVD sisteminin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır. Kesikli işletim yaklaşımı ise enerji girdisini azaltması yanında çevresel ayak izini de minimize eder. Bununla beraber akış hızı kalibrasyon prosedürünü ortadan kaldırarak daha kolay işletim kontrolüne olanak sağlar (Yılmaz ve ark., 2019). Kesikli iCVD sisteminde reaktöre önce başlatıcı beslenir. Arzu edilen miktarda başlatıcı beslendikten sonra yine istenilen miktarda monomer beslenir. Daha sonra polimerleşme reaksiyonlarının başlaması için filamentler ısıtılır. İstenilen kalınlıkta kaplama yapıldıktan sonra filament kapatılır ve vakum kırılır. Deney sistemi ayrıntılı olarak “3.2.1.4 Güneş hücrelerinin enkapsülasyon prosedürü” başlığı altında anlatılmıştır.

1.6. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışması iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımdaki amaç ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag yapısındaki güneş hücresinin verimini arttırmak, ikinci kısımdaki amaç ise bu hücrelerin kararlılığını arttırmaktır. Bu amaçlar doğrultusunda ulaşılmak istenen hedefler şunlardır:

- ETT tabaka olarak kullanılan ZnO için uygun üretim koşullarını belirlemek,
- ZnO'ye Au np katkılayarak plazmonik etki yardımı ile en az %10'luk verim artışı sağlamak,
- Kesikli iCVD sistemi ile PHFBA [Poli (Hekzaflorobutil akrilat)] polimerini kaplayabilmek,
- Aygıtların PHFBA ile enkapsüle edilmesi ile kararlılığı arttırmak,
- Optimum PHFBA kalınlığını belirlemek.

Nanopartikül olarak Au seçilmesinin nedeni yüksek düzeyde plazmonik etki göstermesi iken enkapsülasyon malzemesi olarak PHFBA'nın seçilmesinin nedeni hidrofobik özelliğe sahip olmasıdır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu kısımda yapılan kaynak araştırması güneş hücresi araştırmaları ve enkapsülasyon araştırmaları olmak üzere iki alt başlıkta incelenmiştir.

2.1. Güneş Hücresi Araştırmaları

Literatür özetinin ilk kısmı, çalışmanın referans aygıtını oluşturacak olan ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag yapısındaki aygıt için verilmiş olup, bu aygıtı oluşturan her bir katmanın ayrı ayrı çalışmalardaki kaplanma koşullarının optimizasyonu irdelenmiştir. İkinci kısımda ise güneş hücrelerinde kullanılan metal nanopartiküller ve etkileri incelenmiştir.

2.1.1. Referans hücre için araştırmalar

Wang ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde aygıt geometrisinin etkisini incelemişlerdir. Geleneksel yapıda %3.13 verim elde edilmişken, evrik yapıdaki aygıtta %4.23 verim değerine ulaşılmıştır.

Yang ve arkadaşları (2010) ZnO'in kullanılmadığı PSiF-DBT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde %1.67 verime ulaşabilmişlerken ZnO kullanılmasıyla %3.8 değerine ulaşabilmişlerdir.

Park ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, ZnO'ü kuantum nokta (QD) güneş hücresinde ETT olarak kullanmışlar ve ZnO sentez yönteminin etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları optimizasyon çalışması sonunda ZnO'in sol-jel yöntemi ile sentezlendiği aygıtta %3.93 verime ulaşılırken nanokristal yöntemi ile sentezlenen aygıtta ancak %1.63 verime ulaşılabilmişlerdir.

Liang ve arkadaşları (2012), P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde ZnO'in molaritesinin ve kaplama sayısının verim üzerine etkisini incelemişlerdir. İlk olarak 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.6 ve 1 M konsantrasyonları ile yapılan aygıtlarda en iyi sonuca 0.1 M ile ulaşılmış ve daha sonra 0.1 M ile 1, 3, 5, 7 ve 10 kat kaplama yapılmıştır. En yüksek verime (%3.30) 0.1 M konsantrasyonunda 1 kat kaplanan ZnO ile ulaşılmıştır.

Ntwaeaborwa ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde ZnO'in varlığının etkisini incelemişlerdir. ZnO olmadan %1.64 verime ulaşılmışken, ZnO varlığında %1.83 değerine ulaştıklarını rapor etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde ZnO'in molaritesinin aygıt verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada 0.05, 0.1, 0.2 ve 0.3 M konsantrasyonları denenmiş ve %2.51 ile en yüksek verime 0.1 M ile ulaşılmıştır.

Kyaw ve arkadaşları (2008) P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ZnO'in molaritesinin verim üzerine etkisini araştırmışlardır. 0.75, 0.5, 0.3 ve 0.1 M konsantrasyonlarının denendiği aygıt çalışmalarında en iyi sonuca %3.09 verim ile 0.1 M konsantrasyonunda ulaştıklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada BTT olarak kullanılan MoO₃'ün etkisi de incelenmiş olup MoO₃'ün kullanılmadığı aygıtta ancak %2.30 verime ulaşabilmişlerdir.

Lin ve arkadaşları PCPDTBT:PC₇₁BM aktif tabakalı güneş hücresinde ZnO'i sol-jel yöntemi ile sentezlemişler ve ZnO çıkış maddesinin konsantrasyonu (0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 g/mL) ile tavlama sıcaklığı (100, 150, 250, 350 °C) ve süresini (10, 25, 60, 90, 120 dk) incelemişlerdir. Sonuç olarak 0.1 g/mL çinko asetat dihidrat konsantrasyonu ile 150 °C sıcaklıkta 1 saat sürenin optimum koşullar olduğunu belirtmişler ve bu koşullar altında %3.43 verim elde etmişlerdir (Lin ve ark., 2014).

Yu ve arkadaşları P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde ZnO'in tavlama hızının aygıt verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 9 ve 56 °C/dk ısıtma hızları ile tavlanan aygıtlardan elde edilen verimler sırası ile %2.55 ve %2.08 şeklindedir (Yu ve ark., 2013).

Gupta ve arkadaşları ITO/ZnO/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Au yapısında üretilen polimer güneş hücresindeki ETT, AT (Aktif tabaka) ve BTT kalınlıklarının aygıt verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. ZnO için 75, 45, 30 ve 25 nm; AT için 100, 82 ve 70 nm; MoO₃ için ise 15, 10, 5 ve 2.5 nm kalınlıkları denemiştir. En yüksek verime %3.18 değeri ile 30 nm ZnO, 100 nm AT ve 10 nm MoO₃ kalınlıklarında üretilen aygıt ile ulaşılmıştır (Gupta ve ark., 2013).

Chiu ve arkadaşları (2010), P3HT ve PC₆₁BM'in birbirlerine göre oranlarını kütlece 1:06, 1:08, 1:1 ve 1:2 olacak şekilde aygıt verimliliği üzerinde incelemişlerdir. Buldukları sonuçlar sırasıyla %3.06, %3.70, %3.28 ve %2.80 şeklindedir.

Baek ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM'in çözelti içerisindeki yüzdesinin etkisini incelemişlerdir. Bunun için klorobenzende kütlece %1, 2 ve 3 oranlarında hazırlanmış olan çözeltiler PEDOT:PSS üzerine kaplanmışlardır. Tüm çözeltilerin aynı kalınlıkta (100 ± 5 nm) kaplanması için farklı rpm'lerde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar %1, 2 ve 3 çözeltileri için sırasıyla %2.11, %1.58 ve %1.35 şeklindedir.

Ouyang ve Xia 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT ve PC₆₁BM'in birbirlerine göre oranlarını incelemişlerdir. Kütlece 1:1 ve 1:2 oranlarında yapılan çalışmada, 10 mg P3HT ile 10 mg PCBM'den elde edilen verim %1.69 iken 10 mg P3HT ile 20 mg PCBM den elde edilen verim %0.82 olarak ölçülmüştür.

Chen ve arkadaşları P3HT ve PC₆₁BM'in birbirlerine göre oranlarını kütlece 1:3, 2:3, 1:1, 3:2 ve 3:1 olacak şekilde denemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda sırasıyla %0.67, %2.50, %3.66, %3.22 ve %1.11 verimlerini elde etmişlerdir (Chen ve ark., 2010).

Foe ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakasının kalınlığının verime olan etkisini incelemişlerdir. Aktif tabakanın, dönel kaplama ile farklı hızlarda (750-1000-1250-1500 rpm) kaplanması ile sırasıyla 146, 115, 98, 87 nm kalınlığında filmler elde edilmiştir. En yüksek verime ise %3.78 ile 1250 rpm'de ulaşılmıştır.

Cheun ve arkadaşları (2011) P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde aktif tabakanın tavlama koşullarını incelemişlerdir. Tavlama işlemine tabi tutulmayan aygıtın verimini %0.96 olarak ölçmüşler, daha sonrasında 160 °C sıcaklıkta 10, 20 ve 30 dk tavlama işlemi yapmışlardır. Tavlama işlemi sonrası aygıtlardaki verim değerleri ise sırasıyla %3.09, %3.03 ve %3.07 olarak bulunmuştur.

Güney ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları bir çalışmada ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Al yapısındaki güneş hücresi 80-160 °C aralığında farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmış ve EQE sonuçları değerlendirilmiştir. Quantum verimliliği verilerine göre en iyi sonuç 120 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Noh ve arkadaşları (2010), P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde BTT olarak kullanılan MoO₃'ün kalınlığını optimize etmişlerdir. Yapılan çalışmada aktif tabaka üzerine 0, 1, 3, 5, 10, 20 ve 30 nm kalınlıklarında MoO₃ buharlaştırma yapılarak elde edilen her bir aygıtın verimi ölçülmüştür. Elde edilen verilere göre en yüksek verime (%3.79) 10 nm kalınlıkta ulaşıldığı belirtilmiştir.

Singh ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakasının tavlama sıcaklığını araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 75, 100, 120 ve 140 °C sıcaklıkları denenmiş ve 120 °C sıcaklıkta tavlanan hücrede %3.81 değeri ile en yüksek verime ulaşılmıştır.

Bobeico ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları bir çalışmada PTB7-Th:PC₇₁BM aktif tabakasına sahip polimer güneş hücresinde BTT olarak MoO_x ve PEDOT:PSS'i karşılaştırmışlardır. PEDOT:PSS ile yapılan çalışmada %6.23 verim bulunmuşken, MoO_x ile %8.67 değerine ulaştıklarını rapor etmişlerdir.

Sun ve arkadaşları tarafından 2011 yılında PCDTBT:PC₇₀BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde BTT üzerine bir çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmanın kontrol hücresinde BTT olarak PEDOT:PSS kullanılmıştır. Ayrıca yine BTT olarak kullanılan MoO_x kalınlığı araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre kontrol hücresinde %5.95 verim elde edilmişken, MoO_x kullanılan aygıtlarda 6, 9, 12 ve 22 nm kalınlıkları için sırasıyla %6.22, %6.50, %6.40 ve %6.12 değerlerine ulaşılmıştır.

Qian ve arkadaşları, SQ:PC₇₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde MoO₃'ün kalınlığının verim üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada 0, 1, 4, 8 ve 12 nm kalınlıkları için elde edilen verim değerleri sırasıyla %2.84, %2.52, %3.36, %3.59 ve %3.45'tir (Qian ve ark., 2014).

Yeom ve arkadaşları (2015), ITO/ZnO/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Elektrot yapısındaki güneş hücresinde elektrot olarak kullanılan metallerin etkisini incelemişlerdir. Metal olarak Au, Ag ve Al kullanmışlardır. Altının, gümüş ve alüminyuma göre daha opak olduğu ve alüminyumunda düşük iş fonksiyonundan dolayı tercih edilmediği, gümüşün ise daha kararlı yapıda ve üretim koşullarının daha kolay olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan deneylerde de elde edilen en iyi verim değerleri Au, Ag ve Al için sırasıyla %6.93, %8.19 ve %7.35 olarak belirtilmiştir.

2.1.2. Plazmonik etki ile ilgili araştırmalar

Polimer güneş hücrelerinde metal np katkılanması genellikle aktif tabakaya, TiO₂'e ve PEDOT:PSS'e yapılmaktadır. Ayrıca sadece tabakaların içerisine katkılama ile değil tabakalar arasına kaplanan çalışmalar da vardır. ZnO içerisine katkılama yapılan araştırma sayısı ise oldukça azdır. Metal olarak ise sıklıkla Au ve Ag, nispeten daha az oranda da Cu kullanılmaktadır.

Wang ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada Au np'leri farklı aktif tabakalara katkılayarak verim artışını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada akseptör malzeme olarak PC₇₀BM, donör malzeme olarak ise P3HT, PCDTBT ve Si-PCPDTBT kullanılmıştır. Katkı oranı olarak ağırlıkça %1, 5 10 ve 20 denenmiş ve her bir çalışmada %5 katkılamada en iyi sonuçlar alınmıştır. Au np katkısı ile verim değerleri, P3HT kullanılan çalışmada %3.54'ten %4.36'ya; PCDTBT kullanılan çalışmada %5.77'den %6.45'e; Si-PCPDTBT kullanılan çalışmada ise %3.92'den %4.54'e çıkmıştır.

Wang ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada PFSDCN:PC₆₁BM aktif tabakasına farklı miktarlarda Au np katkılamışlardır. Yapılan çalışmada kütlece %0.25, 0.5, 1, 2, 4 ve 6 oranları denenmiştir. Katkılama yapılmadan elde edilen verim değeri %1.64 iken katkılama yapılarak elde edilen en iyi verim %0.5 katkı miktarı ile %2.17'dir.

Gollu ve arkadaşları (2016), P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde AT'ye Au ve Ag np katkılamışlardır. Nanopartikülleri hem küresel hem de çubuk şeklinde sentezledikten sonra kütlece %20 oranında katkılama yapmışlardır. Referans hücrede %3.77 verim elde edilmiştir. Küresel şekilde sentezlenen Au np ile %4.44, Ag ile ise %4.21 verim elde edilirken, çubuk şeklinde sentezlenen Au np ile %4.85, Ag ile ise % 4.37 verim elde edilmiştir.

Li ve arkadaşları (2013), P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde farklı şekillerdeki Ag np'lerin etkisini incelemişlerdir. Nanopartiküller hem küresel hem de prizma şeklinde sentezlenmiş ve hem teker teker hem de birlikte AT'ye farklı kütleli yüzdelerde katkılanmıştır. Her bir çalışmada %0.5, 1 2 ve 5 oranları denenmiş ve her seferinde de %2 katkı oranında en iyi sonuç elde edilmiştir. Katkısız referans hücrede %3.60 verim değeri elde edilmiştir. %2 nanoprizma ilavesi ile %3.99 değerine ulaşılırken %2 nanoküre ilavesi ile ise %4.07 değeri elde edilmiştir. Nanoprizma ve nanoküre şeklindeki Ag np'lerin yine %2 oranında beraber katkılanmasında ise verim %4.30'a çıkmıştır.

He ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada nanoçubuk şeklindeki Au np'leri TiO₂'e kütleli olarak farklı oranlarında katkılamışlardır. Yaptıkları aygıtın konfigürasyonu ITO/TiO₂/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag şeklindedir. Elde edilen verim değerleri katkısız hücre için %5.82 iken, %0.5, 1, 1.5 ve 2 katkı oranları için sırasıyla %6.22, 6.53, 6.72 ve 6.09 olarak bulunmuştur.

Kim ve arkadaşları, P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir polimer güneş hücresinde AT'ye kütlece %20 olacak şekilde Ag np ve nw (nanotel) katkılamışlardır. Katkısız aygıtın verim değeri %3.31 iken np katkılanması ile %3.56, nw katkılanması ile ise %3.91 değeri elde edilmiştir (Kim, 2011).

Liu ve arkadaşları tarafından ITO/TiO₂/P3HT:PC₆₁BM/WO₃/Ag yapısındaki güneş hücresinde, TiO₂'e farklı boyutlarda ve kütlece yüzdelerde Au np katkılayarak verim üzerindeki etki araştırılmıştır. Referans hücreden elde edilen verim değeri %2.42'dir. 50 nm partikül boyutuna sahip np'ler ile kütlece %0.74, %1.47 ve %4.27 oranlarında katkılama yapılan hücrelerden sırasıyla %2.90, %3.41 ve %2.42 verim elde edilmiştir. Daha sonra yapılan çalışmada ise kütlece oran %1.47 oranında sabit tutularak 30 ve 70 nm boyutlarına sahip np'ler ile katkılama yapılmıştır. 30 nm'lik partikül ile yapılan hücreden elde edilen verim %2.70 ilen 70 nm'lik partikül ile yapılan hücreden %2.76 verim elde edilmiştir (Liu ve ark., 2013).

Singh ve arkadaşları, ITO/PEDOT:PSS/AT/LiF/Al yapısındaki güneş hücrelerinde PEDOT:PSS'e hacimce %20 oranında Au ve Ag np katkılaması yapmışlardır. AT olarak P3HT:PC₆₁BM kullanılan güneş hücresinde katkısız, Ag np ve Au np katkılı yapılarda elde edilen verim değerleri sırasıyla %3.30, %3.45 ve %3.96'dır. AT olarak P3HT:PC₇₁BM kullanılan güneş hücresinde ise yine aynı sırayla %4.04, %4.05 ve %4.66 verim değerleri elde edilmiştir (Singh ve ark., 2017).

Trost ve arkadaşları (2015), P3HT:PC₆₀BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde ETT olarak kullanılan TiO_x yüzeyini önce 0.6 nm Ag np ile daha sonra da 3 nm kalınlığında TiO_x ile kaplamışlardır. Referans hücrede %2.8 verim elde edilmişken TiO_x/Ag np/TiO_x kullanılan yapıda %3.3 verime ulaşılmıştır. Aynı işlemi TiO_x yerine ZnO kullanarak tekrarladıklarında ise elde edilen %3.1'lik verimde herhangi bir artış olmadığını rapor etmişlerdir.

Xie ve arkadaşları, P3HT:PC₆₁BM ve PBDTTT-C-T:PC₇₁BM aktif tabakalı güneş hücrelerinde ETT olarak kullanılan TiO₂'e hem Au np'ü hem de Ag np'ü katkılamış ve verime olan etkisini incelemişlerdir. P3HT:PC₆₁BM'in AT olarak kullanıldığı güneş hücresinde referans aygıtın verim değeri %3.64 iken Au np katkılı ve Ag np katkılı aygıtların verim değerleri %4.26 ve %4.01 olarak bulunmuştur. PBDTTT-C-T:PC₇₁BM'in AT olarak kullanıldığı güneş hücresinde ise referans aygıtın verim değeri %7.31 iken Au np katkılı ve Ag np katkılı aygıtların verim değerleri %8.20 ve %7.87 olarak bulunmuştur (Xie ve ark., 2013).

Wu ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada, P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde BTT olarak kullanılan PEDOT:PSS'e yaklaşık 45 nm partikül boyutuna sahip Au np katkılamışlardır. Referans aygıtın verimini %3.57, plazmonik aygıtın verimini ise %4.24 olarak rapor etmişlerdir.

Xu ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada ITO/TiO₂/PTB7:PC₇₀BM/MoO₃/Al yapısındaki güneş hücresinde hacimce %10-40 arasında değişen oranlarda Au ve Ag np'leri TiO₂'e katkılamışlardır. Referans hücre için elde edilen verim değeri %6.23'tür. Hem Ag hem de Au np ile katkılamada en iyi sonuç %30 oranında elde edilmiş olup verim değerleri sırasıyla %7.02 ve %7.52'dir.

Li ve arkadaşları (2014), P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde PEDOT:PSS'a kütlece %0.05, 0.1, 0.2, 0.5 ve 1 oranlarında Ag np katkılamışlardır. Katkısız hücrede %2.28 verim elde ettiklerini, %0.1 katkı oranında en yüksek değere ulaşarak %2.65 verim elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Lu ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada PTB7:PC₇₀BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde, Au ve Ag np'leri hem ayrı ayrı hem de beraber olmak üzere PEDOT:PSS'a hacimce 6:1 olacak şekilde katkılamışlardır. Referans hücre için elde edilen verim değeri %7.25 iken, Ag np katkılı hücrede %8.01, Au np katkılı hücrede %8.16 olarak bulunmuştur. Ag ve Au np'lerin beraber katkılandığı hücrede ise verim %8.67 olarak rapor edilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2014), ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₀BM/TiO_x/Al yapısındaki güneş hücresinin PEDOT:PSS kısmına kütlece farklı yüzdelerde Cu np katkılaması yapmışlardır. %0, 0.15, 0.3, 0.45 ve 0.6 oranlarında katkılanan hücrelerden elde edilen verim değerleri sırasıyla %3.58, 3.68, 3.96, 3.74, 3.17 şeklindedir.

Morfa ve arkadaşları (2008), ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ba/Al yapısındaki güneş hücresinin ITO/PEDOT:PSS ara yüzeyine farklı kalınlıklarda (0, 1, 2, 3 ve 4 nm) Ag kaplamışlardır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla %1.3, %2.2, %2.1, %1.8 ve %0.9'dur.

Shamijid ve arkadaşları ITO/MoO₃/P3HT:PC₆₁BM/LiF/Al yapısındaki güneş hücresinin ITO/MoO₃ ara yüzeyine farklı boyutlarda sentezlenmiş Ag np kaplamışlardır. Elde edilen en iyi sonuçlara göre referans hücre ile %1.95 verim elde edilmişken 40, 55, 75, ve 93 nm partikül boyutlarına sahip np'ler ile yapılan hücrelerde sırasıyla %2.16, %2.21, %2.45 ve %2.32 verim değerleri elde edilmiştir (Shamijid, 2017).

Chen ve arkadaşları (2015), ITO/ZnO/PTB7:PC₇₁BM/MoO₃/Ag yapısındaki güneş hücresinde ITO ile ZnO ara yüzeyine Au np kaplamışlardır. Au np ilavesi ile verim değeri %7.16'dan %8.23'e çıkmıştır.

Yuan ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₀BM aktif tabakalı bir güneş hücresinde ZnO'e Ag np katkılamışlardır. Yapılan çalışmada ZnO tabanlı aygıtta %3.56 verim elde edilmişken, Ag np katkılı ZnO tabanlı aygıtta %4.02 verim değerine ulaşılmıştır.

Li ve arkadaşları (2016), nanook şeklindeki Au np'leri ZnO'e kütleli olarak farklı oranlarında katkılamışlardır. Yaptıkları aygıtın konfigürasyonu ITO/ZnO/PCDTBT:PC₇₁BM/MoO₃/Ag şeklindedir. Elde edilen verim değerleri katkısız hücre için %6.14 iken, %0.5, 1, 1.5 ve 2 katkı oranları için sırasıyla %7.08, 7.48, 7.82 ve 6.71 olarak bulunmuştur.

Chi ve arkadaşları ITO/ZnO/PBDTTT-CF:PC₇₀BM/MoO₃/Ag yapısındaki bir güneş hücresinde Au np'leri ZnO tabakasının altına, üstüne ve içerisine yerleştirerek çeşitli araştırmalar yapmışlardır. En uygun yerin ITO/ZnO ara yüzeyi olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Au np'lerin çözeltideki kütleli yüzdesini, kaplanma hızını ve boyutlarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan optimizasyon çalışması sonucunda kütlece %0.1'lik çözelti ile 2000 rpm'de 41 nm partikül boyutuna sahip Au np'ler ile yapılan çalışmanın optimum olduğu belirlenmiştir.

Devi ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PCBM aktif tabakalı bir güneş hücresinin ETT kısmını oluşturan ZnO'e Cu np katkılamışlardır. Katkısız hücrede verim %2.57 iken katkılama ile bu değer %2.74'e çıkmıştır.

2.2. Enkapsülasyon Araştırmaları

Organik elektronik endüstrisinde enkapsülasyon prosesi için birçok malzeme ve yöntem kullanılmaktadır. Her birinin kendisine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Aşağıda verilen literatür özetinde bu çalışmalara kısmen değinilmiştir.

Sarkar ve arkadaşları (2010) atomik tabaka biriktirme (ALD) tekniği ile P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresini Al₂O₃ ile enkapsüle etmişlerdir. Yapılan çalışmada kontrol hücresindeki verim kaybı 24 saat içerisinde %80 iken, 210 döngü ile yapılan enkapsülasyonda 500 saat sonunda sadece %20'lik bir kayıp tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

Kim ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, Parilen-SiN_x ikili katmanını pentasen/C₆₀ bazlı bir güneş hücresinde enkapsülasyon malzemesi olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışmada Parilen-SiN_x ikili çiftini 2, 4 ve 6 tabaka şeklinde kaplamışlar ve hem Ca testi ile WVTR (su buharı geçirgenlik oranı) değerini hem de zamana bağlı verim değerlerini ölçülmüştür. SiN_x, PECVD ile, Parilen ise “Specialty Coating Systems Lab Coater PD2” modeli özel bir buhar fazı biriktirme ve polimerleştirme cihazı ile kaplanmıştır. 2 ve 4 tabaka şeklindeki yapılar için aygıt veriminde %50 oranında azalma 1042 ve 1779 saatte gerçekleşmişken 6 tabakalı yapıda 7000 saatin sonunda bile %10’dan daha az olduğunu rapor etmişlerdir.

Gaume ve arkadaşları (2012) ITO kaplı PET üzerine P3HT:PCBM aktif tabakalı bir güneş hücresi büyütmüşlerdir. PET önce sadece PVA ile daha sonra da %5 kil katkılı PVA ile kaplanmıştır. Yapılan kararlılık testlerinde 70 saat sonunda, enkapsüle edilmeyen hücrede %80’lik bir azalma, PVA ile kaplananda %60’lık bir azalma, kil katkılı PVA ile kaplanan numunede ise %35’lik bir azalma olduğunu tespit etmişlerdir.

Hermenau ve arkadaşları (2012), ZnPc:C₆₀ aktif tabakalı bir güneş hücresinin yüzeyini PET, ZTO (çinko kalay oksit) ile modifiye edilmiş PET ve cam kaplamışlardır. Kaplama esnasında yapıştırıcı olarak epoksi reçine kullanmışlardır. Enkapsüle edilmeyen aygıtta verimliliğin %50 oranında azalması yaklaşık 300 saatte gerçekleşmişken, cam ile yapılan enkapsülasyonla birlikte bu değer 4000 saatin üzerine çıkmıştır. PET + 245 nm ZTO ile yapılan enkapsülasyonda ise bu değer 1000 saatte kalmıştır.

Dennler ve arkadaşları MDMO-PPV:PC₆₁BM aktif tabakasına sahip bir güneş hücresini, yüzeyi modifiye edilmiş PEN ile enkapsüle etmişlerdir. PEN yüzeyi PECVD yöntemi ile SiO_x ve organosilikon katmanları ile tabaka tabaka kaplanmıştır. Her bir katmanın kalınlığı 100 nm olup toplam 500 nm kalınlığında bir kaplama yapılmıştır. Modifiye edilen PEN filmi Ar atmosferinde aygıt üzerine epoksi ile yapıştırılmıştır. Yapılan işlemlerle beraber 3000 saat sonunda başlangıç veriminin %57’sinin korunabildiği rapor edilmiştir (Dennler ve ark., 2006).

Channa ve arkadaşları 2019 yılında P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresini perhidropolisilazan (PHPS) ile enkapsüle ettikleri bir çalışma raporlamışlardır. Çalışmada hücre üzerine akrilik yapıştırıcı/PHPS/akrilik yapıştırıcı/PHBS/akrilik yapıştırıcı katmanları kaplanmıştır. 350 saat sonunda PHPS kaplı aygıtların başlangıç performanslarının %29’unu kaybettikleri rapor edilmiştir.

Nikiforov ve arkadaşları P3HT:PCBM aktif tabakalı bir güneş hücresinde enkapsülasyon malzemesi olarak PEN, kapton ve camı denemişler, her bir malzeme için aygıt veriminin %20 oranında azaldığı süreyi belirlemişlerdir. Enkapsülasyon yapılmayan aygıtta bu değer 10 saat iken PEN, kapton ve cam için sırasıyla 43, 78 ve 159 saat olarak belirlenmiştir. Enkapsülasyon malzemelerinin aygıt üzerine kaplanması işlemi ise silikon yapıştırıcı yardımı ile gerçekleştirilmiştir (Nikiforov ve ark., 2013).

Kim ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada PCDTBT:PC₇₀BM aktif tabakasına sahip bir güneş hücresini birden fazla tabaka kullanarak enkapsüle etmişlerdir. Enkapsülasyonda kullanılan pV3D3 tabakası iCVD ile, Al₂O₃ ise ALD ile kaplanmıştır. Bu sıralama 3 kez tekrarlanmış olup toplamda 6 kat ince film ile enkapsüle edilmiştir. Kararlılık testleri sonucunda elde edilen verilere göre referans hücre yaklaşık olarak 100 dk içerisinde veriminin %75'ini kaybetmiştir. Enkapsüle edilen hücreler ise 4000 dk sonunda verimlerinin hala %90'dan fazlasını korudukları belirlenmiştir.

Sung ve arkadaşları (2019) P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresini iki farklı tipteki indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile enkapsüle etmişlerdir. Bu işlem önce PEN yüzeyinin rGO ile kaplanması daha sonra da modifiye edilmiş PEN'in güneş hücresi yüzeyine epoksi yardımı ile yapıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca rGO ile modifiye edilmemiş PEN ile de enkapsülasyon yapılmıştır. Hücrelerin %20'lik verim kayıpları için geçen süreler; enkapsülasyonsuz hücre için 0.53 gün, sadece PEN ile enkapsüle edilen hücre için 8.1 gün, nematik rGO + PEN ile enkapsüle edilen hücre için 14.5 gün ve izotropik rGO + PEN ile enkapsüle edilen hücre için 30.3 gün olarak rapor edilmiştir.

Bag ve arkadaşları 2016 yılında P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresini poli (izobütilen) ile enkapsüle ettiklerini bildirmişlerdir. Herhangi bir enkapsülasyon işlemine tabi tutulmayan referans hücresinin başlangıç veriminin %90'ını 2 gün içerisinde kaybettiği, 2000 g/mol molekül ağırlığına sahip PIB polimeri ile enkapsüle edilen hücrenin ise 20 gün süresince başlangıç veriminin %85'ini korumayı başardığı rapor edilmiştir.

Kim ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada P3HT:PC₆₁BM aktif tabakalı bir güneş hücresini poli (perflorodesimetakralat) PFDMA ile enkapsüle etmişlerdir. PFDMA, hücre üzerine çözelti formunda kaplanmış olup elde edilen bariyer kalınlığının 620 nm olduğu bildirilmiştir. Herhangi bir enkapsülasyon işlemine tabi tutulmayan referans hücre 456 sa sonunda verimini yaklaşık %59 oranında

kaybetmişken, PFDMA ile enkapsüle edilen hücre aynı süre sonunda %23 verim kaybına uğramıştır.

Sondergaard ve arkadaşları 2012 yılında 8 farklı ülkede laboratuvarlar arası bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, organik güneş panelleri temperli bir cam ile polikarbonat levha arasına sıkıştırılmış poliüretan ile enkapsüle edilmiştir. Her biri 10 adet hücre/modül içeren panel enkapsüle edildikten sonra dış ortam koşullarında 4.5 ay boyunca incelenmiştir. Çalışma sonunda aygıtların %40 oranında verim kaybına uğradıkları belirlenmiştir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar haricinde Si tabanlı güneş hücrelerinde, perovskit güneş hücrelerinde ve organik ince film transistörlerinde de benzer çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda etilen vinil asetat (EVA), Eu katkılı EVA, etilen metil akrilat (EMA), poli vinil bütral (PVB), Al_2O_3 üzerine perflorodesiltri-klorosilan (FDTS), adamantan, poli (tetrafloroetilen) (PTFE), poliimid (PI), polikarbonat (PC), poli (vinil metil keton) (PVMK), poli (vinil metil eter) (PMVE), poli (metil metakralat) (PMMA), polisitiren (PS), poli (viniliden klorid-ko-vinil klorid) (PVDC-co-PVC), poli (vinil klorid) (PVC), poli (viniliden florid) (PVDF), poliakrilonitrid (PAN), poli (vinil alkol) (PVA), poli (vinil fenol) (PVP) gibi malzemelerin kullanıldığı görülmüştür (Schlothauer ve ark., 2012; Le Donne ve ark., 2011; Ahmad ve ark., 2013; Jin ve ark., 2012; Lv ve ark., 2020; Idigoras ve ark., 2018; Hwang ve ark., 2015; Li ve ark. 2018; Wilderspin ve ark., 2016; Fu Y. ve Tsai, F. Y., 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölüm iki alt ana başlık altında incelenmiştir. Birinci bölümde kullanılan materyaller ve ekipmanlar verilmiş olup ikinci bölümde ise kullanılan sentez ve karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır.

3.1. Materyal ve Ekipman

Bu bölümde güneş hücresi yapımında kullanılan kimyasal materyal ve cihazlar ile enkapsülasyon işleminde kullanılan kimyasal materyal ve cihazlar ayrı ayrı verilmiştir.

3.1.1. Güneş hücresi yapımında kullanılan kimyasal materyaller

Çalışma kapsamında üretilen aygıtlarda kullanılan kimyasal sarf malzemeler kullanım amaçları ile beraber Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Güneş hücresi yapımında kullanılan kimyasal materyaller

Madde	Kimyasal Formül/Simgesi	Marka	Safılık/Özellik	Kullanım Amacı
İndiyum katkılı kalay oksit kaplı cam	ITO	Kintec	15 Ω/\square	Alt taş
Hidroklorik asit	HCl	Sigma Aldrich	%37	Aşındırma
Saf su			<0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Temizlik
Nitrik asit	HNO ₃	Sigma Aldrich	%70	Aşındırma
Azot gazı	N ₂		%99.999	Temizlik ve inert ortam sağlama
Aseton	C ₃ H ₆ O	Tekkim	%99.5	Temizlik
İzopropanol	C ₃ H ₇ OH	Tekkim	%99.5	Temizlik
Mono etanolamin	C ₂ H ₇ NO	Aldrich	%99.5	ZnO sentezi
2-Metoksi etanol	C ₃ H ₈ O ₂	Alfa Aesar	%99	ZnO sentezi
Metanol	CH ₃ OH	VWR	%100	ZnO sentezi
Potasyum Hidroksit	KOH	Tekkim	C Pure	ZnO sentezi
Amonyum Hidroksit	NH ₄ OH	Merck	%25	ZnO sentezi
Çinko oksit	ZnO	Sigma-Aldrich	%99	ZnO sentezi
Çinko asetat dihidrat	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Alfa Aesar	%98-101	ZnO sentezi
Altın tuzu	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Aldrich	%99.9	Au sentezi
Tri-sodyum sitrat dihidrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	Merck	%99-101	Au sentezi
Polivinilpirolidon	PVP	Aldrich	M _n :55000	Au sentezi
(6,6)-fenil C61 bütirik asit metil ester	PCBM	Lum-Tech.	%99.5	Aktif tabaka hazırlama
poli(3-hekziltiofen-2,5-diil)	P3HT	Lum-Tech.	%93	Aktif tabaka hazırlama
Klorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	VWR	%100	Aktif tabaka hazırlama
Molibdenyum trioksit	MoO ₃	Sigma-Aldrich	%99.8	BTT
Gümüş	Ag	Alfa Aesar	%99.9	Kontak

3.1.2. Güneş hücresi yapımında kullanılan ekipmanlar

Çalışma kapsamında aygıtların üretilmesinde kullanılan ekipmanlar kullanım amacı ile birlikte aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.2. Güneş hücresi yapımında kullanılan ekipmanlar

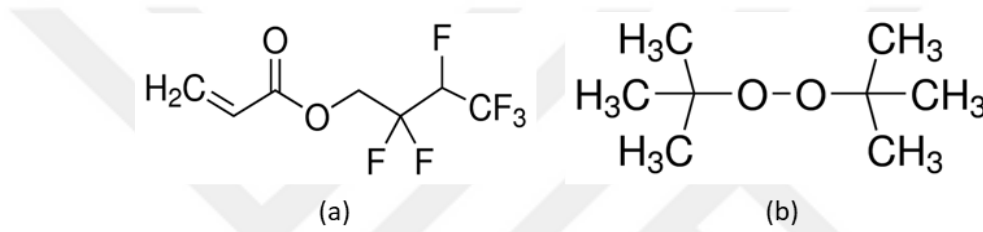
Cihaz	Marka	Kullanım Amacı
Ultrasonik banyo	Kudos, SK2210HP	ITO temizliği
UV O ₃ temizleme	Jeligh Company Inc., 342-220	ITO temizliği
Karıştırıcı ısıtıcı	Mtops hsd150-03p	ZnO ve Au np sentezi
Geri soğutucu	Lab. Companion RW-0525G	ZnO ve Au np sentezi
Santrifüj	Eppendorf, Centrifuge 5810 R	np yıkama
Vakumlu etüv	JSR JSVO-30T	np kurutma
Dönel kaplama	Polos, SPIN150i	ETT kaplama
Kül fırını	Magmatherm, MT1105-S-E4	ETT tavlama
Glovebox	Innovative Technology	İnert ortam sağlama
Karıştırıcı ısıtıcı	IKA, VMS-07 Advanced	P3HT:PCBM hazırlama ve tavlama
Dönel kaplama	Specialty Coating System G3P-8	P3HT:PCBM kaplama
PVD	Nanovak	MoO ₃ ve Ag buharlaştırma

3.1.3. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan kimyasal materyaller

Enkapsülasyon prosedüründe kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.3.'te ve kullanılan monomer ve başlatıcının kimyasal yapıları Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan kimyasallar

Madde	Kimyasal Formül/ Simge	Marka	Safılık/Özellik	Kullanım Amacı
2,2,3,4,4,4-Hekzafloro bütil akrilat	HFBA	Sigma- Aldrich	%95	Monomer
Di-tert-bütil peroksit	TBPO	Aldrich	%98	Başlatıcı
Silisyum alt taş			100, p-tipi	XPS analizi
Azot gazı	N ₂		%99.95	Temizlik



Şekil 3.1. a)HFBA b) TBPO moleküllerinin kimyasal yapıları

3.1.4. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan ekipmanlar

Aygıtların enkapsülasyonunda kullanılan ekipmanlar kullanım amaçları ile birlikte Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Güneş hücrelerinin enkapsülasyonunda kullanılan ekipmanlar

Ekipman	Marka/Özellik	Kullanım Amacı
Reaktör	304 paslanmaz çelik (75 cm genişlik, 50 cm çap)	İnce filmlerin kaplanması
Filament	Ni-Cr 80/20, 0.3 mm	Başlatıcıların radikalleşmesi
Varyak	Varsan	Filamente güç sağlamak
Isıtıcı bant	Yerel firma	Duvarı ve hatları ısıtmak
Sıcaklık sensörü	Omega (K tipi)	Filament sıcaklığını ölçmek
Vakum pompası	2XZ-15C, EVP	Reaktörün vakuma alınması
Basınç sensörü	MKS, Barathon	Reaktör basıncını ölçmek
Geri soğutucu	Lab. Companion RW-0525G	Alt taş sıcaklığının ayarlanması
Lazer kaynağı	Huanic, DI-650-1-5 nokta lazer	Kaplama kalınlığının belirlenmesi
Multimetre	Brymen BM-867S TRMS	Kaplama kalınlığının belirlenmesi
Dedektör	Thors Labs, PDA100A-EC	Kaplama kalınlığının belirlenmesi
PLC (Programlanabilir mantıksal denetleyici)	FATEK, FBs 24MAT	Proses kontrol
Pnomatik vana	Swagelok	Monomer ve başlatıcının sisteme beslenmesi
İğne vana	Swagelok	Monomer akış hızının ayarlanması
Kap	304 paslanmaz çelik	Başlatıcı ve monomerin yerleştirilmesi

3.2. Yöntem

Bu bölüm, üretim yöntemleri ve karakterizasyon yöntemleri başlıkları altında ayrı ayrı incelenmiştir.

3.2.1. Üretim yöntemleri

Üretim yöntemlerinde ZnO sentez yöntemleri, Au np sentez yöntemi, güneş hücrelerinin üretim ve karakterizasyon prosedürleri ayrı ayrı anlatılmıştır.

3.2.1.1. ZnO sentez yöntemleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO için Liang ve arkadaşlarının (2012) önerdikleri yöntem kullanılmıştır. Öncelikle $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ üzerine 2-metoksi etanol eklenir ve sıcaklık ile beraber karıştırma uygulanır. Sıcaklık yaklaşık 60 °C'ye gelince mono etanol amin (MEA) ilave edilir. MEA ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ molar oranları 1:1 tutulur. 60 °C sıcaklıkta 2 sa karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılır ve 1 gün yaşlanmaya bırakılır. Yaşlandırma sonrası çözelti kaplama yapmak için hazır hale gelir. Reaksiyon sonrası elde edilen ZnO'nin fotoğrafı Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. 0.1 M ZnO'in fotoğrafı

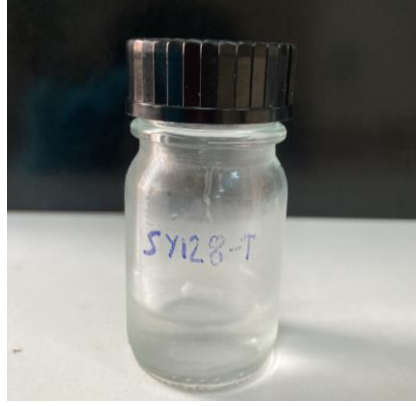
Nanokristal yöntemi ile yapılan sentezde Pacholski ve arkadaşlarının önerdikleri yöntem kullanılmıştır. Kısaca bahsetmek gerekirse, 0.01 M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 125 mL metanol içerisinde kuvvetli karıştırma altında 60 °C sıcaklıkta çözülür. Ardından 65 mL metanolde hazırlanmış olan 0.03 M KOH çözeltisi damla damla eklenir. Elde edilen çözelti 60 °C sıcaklıkta 2 sa daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakılır ve soğuduktan sonra 2 kez metanol ile yıkanır. Elde edilen ZnO nanokristalleri kurutulduktan sonra metanol içerisinde 15 mg/mL konsantrasyonda hazırlanır ve kaplama için hazır hale getirilir (Pacholski ve ark., 2002). Dispers edilen ZnO'in fotoğrafı Şekil 3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Nanokristal yöntemi ile sentezlenen ZnO'in metanolde dispers edildikten sonraki fotoğrafı

Çözelti prosesi yöntemi ile sentezlenen ZnO, Lin ve arkadaşlarının 2014 yılında önerdikleri reçetenin biraz değiştirilmesi ile elde edilmiştir. Ticari olarak satın alınmış olan ZnO tozu, 0.05 M olacak şekilde NH_4OH içerisinde 1 saat boyunca oda

sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün fotoğrafı Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Çözelti prosesi yöntemi ile sentezlenen ZnO'in fotoğrafı

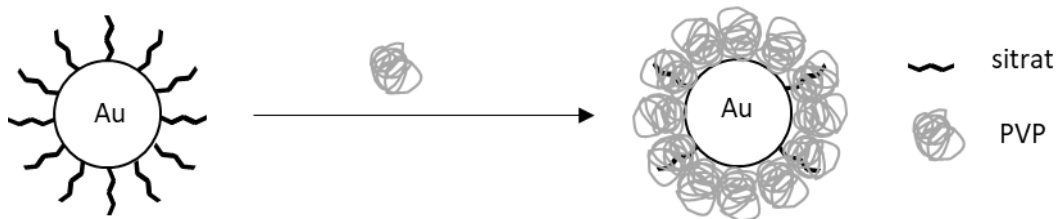
3.2.1.2. Au nanopartikül sentez yöntemi

Au np'ler, Turkevich ve arkadaşlarının 1951 yılında geliştirdikleri ve literatüre Turkevich yöntemi olarak girmiş olan bir yöntemin biraz değiştirilmesi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde öncelikle 48 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alınıp 50 mL saf suda çözülür ve karıştırıcı ısıtıcıda kaynayınca kadar bekletilir. Daha sonra başka bir yerde 10 mL saf su içerisinde hazırlanmış olan %1 (m/V)'lik tri-sodyum sitrat dihidrat çözeltisi kaynayan çözeltiliye eklenir ve 1 sa karıştırılır. Çözelti renginin açık sarıdan kırmızı şarap rengine dönmesi Au np'lerin oluştuğunun göstergesidir. Şekil 3.5.'te sentezlenen Au np'lerin fotoğrafına yer verilmiştir.



Şekil 3.5. Sentezlenen Au np'lerin fotoğrafı

Turkevich yönteminde tri-sodyum sitrat dihidrat hem indirgeme ajanı hem de surfaktant olarak rol oynar. Fakat güçlü bir stabilizatör değildir. Bunun için Rostek ve arkadaşlarının (2011) önerilerine göre ligand değişimi yapılmıştır. Reaksiyon sonunda Au np'lere %0.25 (m/V) oranında PVP eklenmiş ve gece boyu karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda elde edilen ürün 11000 rpm'de santrifüj edilmiş ve yıkanmıştır. Nihayetinde elde edilen ürün 60 °C sıcaklıkta gece boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Oluşan ürünün şematik gösterimi Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.6. PVP bağlanmış Au np'ün şematik gösterimi (Rostek ve ark., 2011)

3.2.1.3. Güneş hücrelerinin üretim prosedürü

ITO'lar öncelikle aygıt desenine uygun olacak şekilde aşındırma işlemine tabi tutulur. Bunun için ise önce aşındırma çözeltisi hazırlanır. Bu çözelti buz banyosunda hacimce 50:46:4 oranında saf su:HCl:HNO₃'in karıştırılması ile elde edilir.

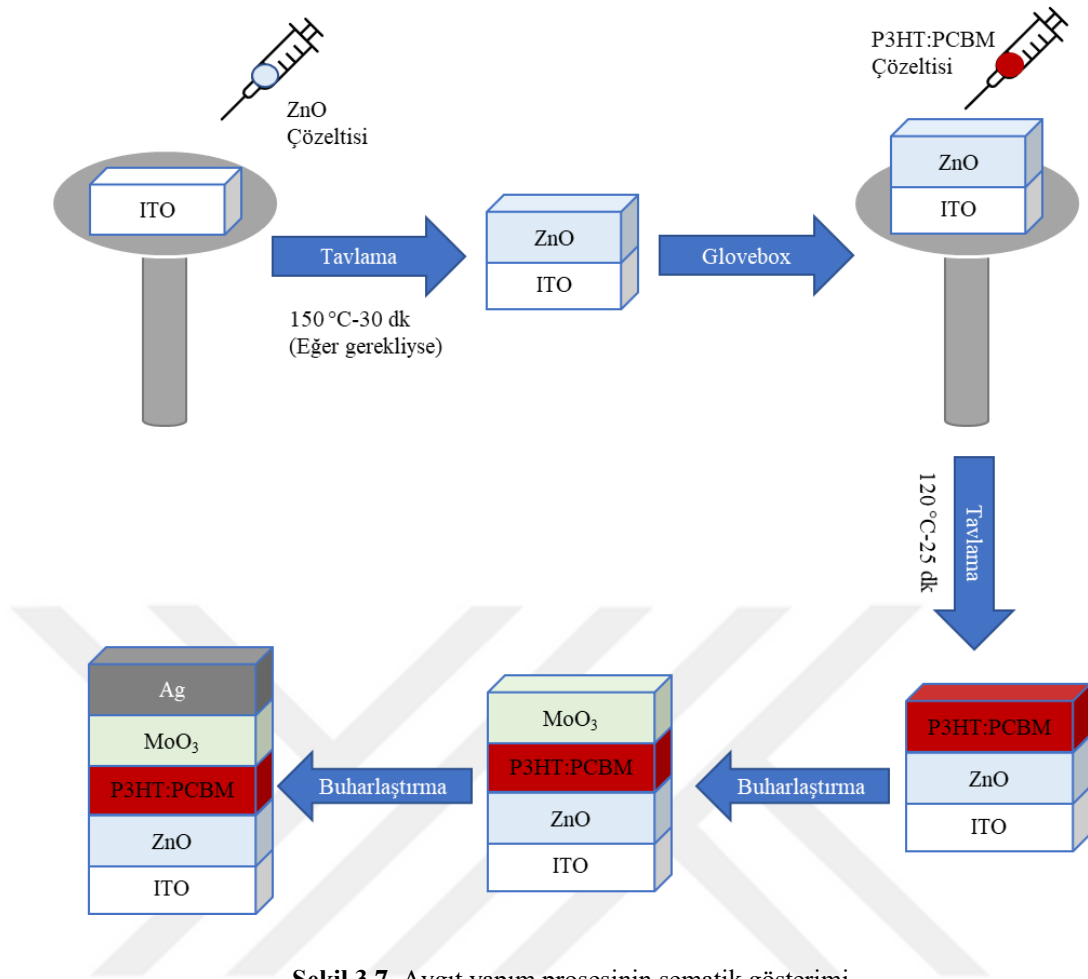
Aşındırılan ITO'lar deterjanlı su ile kulak pamuğu yardımı ile temizlenir ve saf su ile durulanır. Ardından ultrasonik banyoda 50 °C sıcaklıkta 20 dk boyunca ultrasonike edilir. 20 dk sonunda N₂ gazı yardımı ile kurutulur. Aynı işlemler sırasıyla aseton ve izopropanol ile de yapılır. Son olarak UV ozon temizleyicide 20 dk tutulduktan sonra kaplamaya hazır hale gelir.

Sentezlenen ZnO çözeltisi, UV'ye tutulan ITO yüzeyleri üzerine dönel kaplama cihazı yardımı ile istenilen hızda ve sürede kaplanır. Kaplanmış yüzeyler arzu edilen sıcaklıkta ve sürede ısıtılma tabii tutulur. Au/ZnO için de aynı işlemler söz konusudur.

Klorobenzen içerisinde, P3HT ve PCBM'in istenilen oranlarda tartılıp 60 °C sıcaklıkta gece boyu karıştırılması ile elde edilen aktif tabaka çözeltisi arzu edilen hızda ve sürede dönel kaplama cihazı yardımı ile ETT üzerine kaplanır ve ısıtılma işlemi uygulanır.

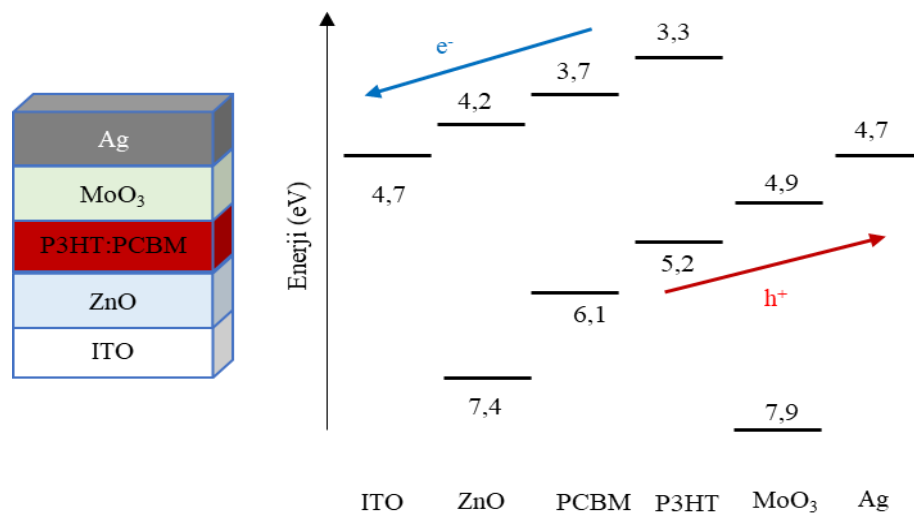
Aktif tabakanın kaplanması sonucunda aygıtın desenine göre gerekli olan silme/kazıma işlemleri gerçekleştirilir.

BTT kaplanması için hazır hale gelen filmler PVD sistemine yerleştirilir. Sistem 2×10^{-6} torr basınca düşüncüye kadar beklenir. Daha sonra bu basınçta MoO₃ buharlaştırılır. Buharlaştırma hızının 0.2 angstrom/sn'yi geçmemesine dikkat edilir. MoO₃'ün arzu edilen kalınlıkta kaplanmasından sonra 1 angstrom/sn hızında 80 nm kalınlığında Ag kaplanır. Tüm bu kaplama işlemleri sonucunda aygıtlar hazır hale gelmiş olur. ETL olarak ZnO'in kullanıldığı aygıt yapım prosesinin şematik gösterimi Şekil 3.7.'de verilmiştir. Au/ZnO için de aynı işlemler geçerli olup tek fark ZnO yerine Au/ZnO kullanılmasıdır.



Şekil 3.7. Aygıt yapım prosesinin şematik gösterimi

Elde edilen referans hücrenin enerji seviyeleri Şekil 3.8’de gösterildiği gibidir.

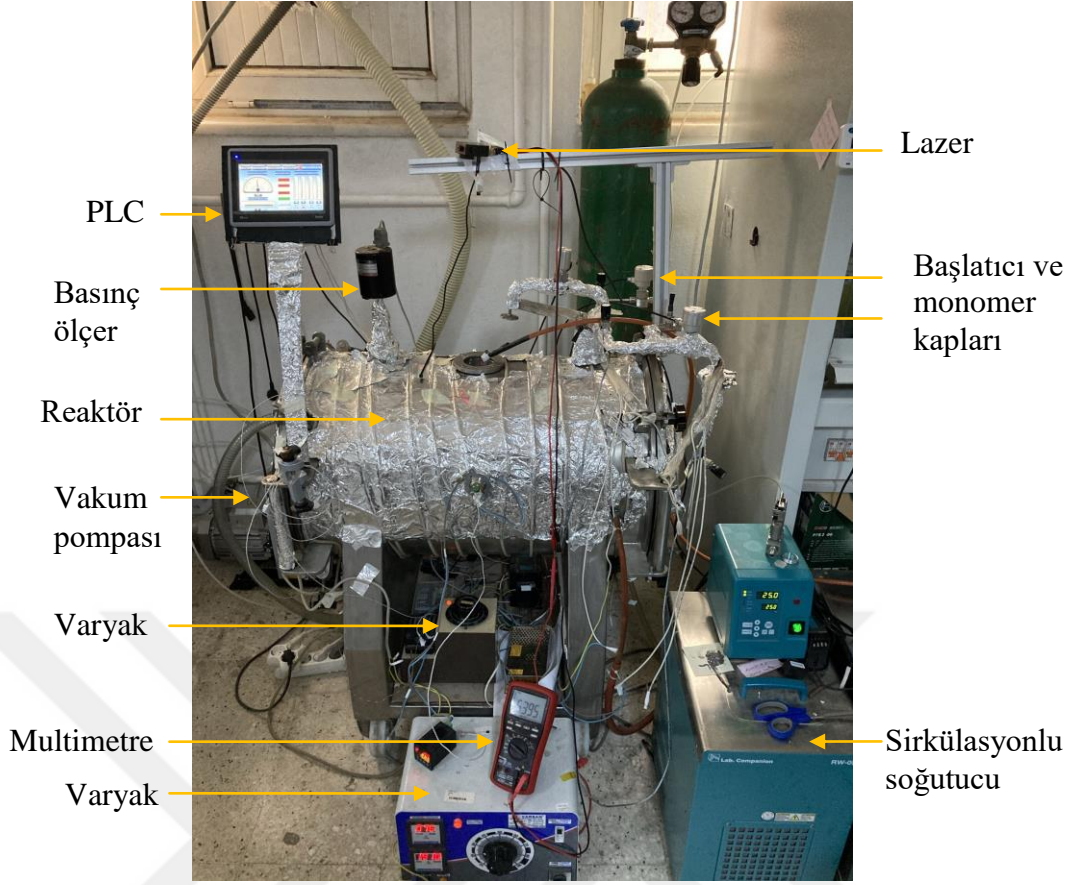


Şekil 3.8. Referans hücrenin enerji seviyeleri (Mutlu ve ark., 2019; Bai ve ark., 2019)

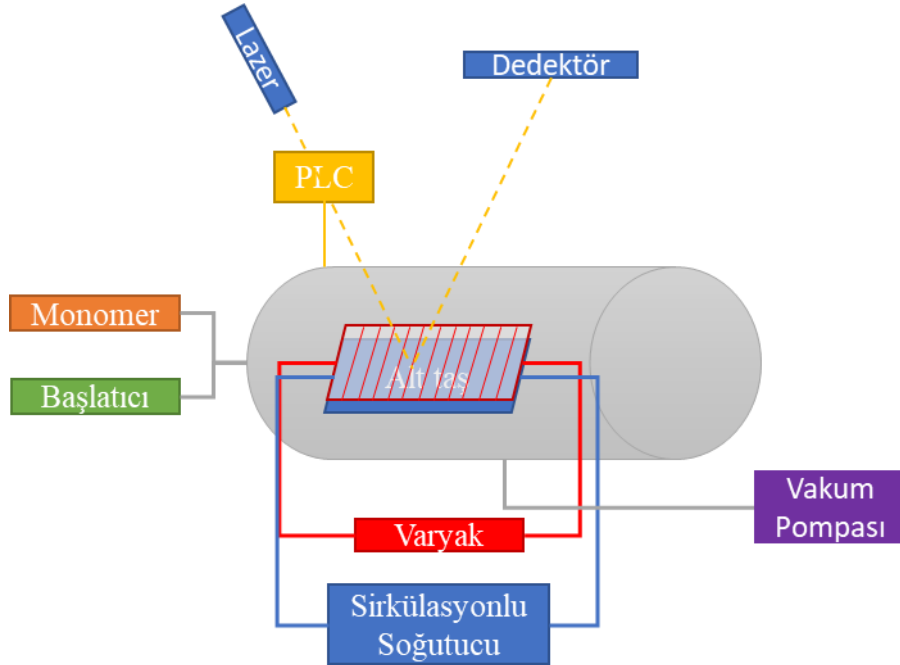
3.2.1.4. Güneş hücrelerinin enkapsülasyon prosedürü

Üretilen güneş hücrelerinin enkapsülasyon prosesi aşağıda adım adım anlatılmıştır. Kullanılan iCVD sisteminin fotoğrafı Şekil 3.9.'da ve şematik gösterimi Şekil 3.10.'da verilmiştir.

- Aygıtlar kesikli iCVD sistemine yerleştirilir.
- Lazer interferometre sistemi ayarlanır ve lazer ışığının düştüğü yere Si alt taş yerleştirilir.
- Sistem vakuma alınır.
- Reaktör duvarında yoğuşma olmaması için duvar yaklaşık 35 °C sıcaklığa ısıtılır.
- Monomer ve başlatıcı hattı 55 °C sıcaklığa ısıtılır.
- Sirkülasyonlu soğutucu 5 °C sıcaklığa ayarlanır. Reaktör içerisine yerleştirilen numunelerin sıcaklığı, sirkülasyonlu soğutucunun sıcaklığından yaklaşık olarak 20 °C fazla olmaktadır.
- Vakum bağlantısı kesilir.
- Sistem basıncı 550 mTorr olana kadar TBPO beslenir.
- Sistem basıncı 1100 mTorr olana kadar HFBA beslenir.
- Filament yaklaşık 240 °C sıcaklıkta ısıtılarak polimerizasyon başlatılır.
- İnterferometre sistemine bağlı olan multimetreden voltaj düşüşü takip edilir.
- Arzu edilen kalınlıkta kaplama yapılır.
- Kaplamayı bitirmek için filament kapatılır.
- Sisteme N₂ beslenir ve vakum pompası çalıştırılarak ortam temizlenir.
- 10 dk boyunca sistem bu şekilde temizlendikten sonra, vakum kırılarak aygıtlar sistemden alınır.



Şekil 3.9. Deneilerin gerçekleştirildiği kesikli iCVD sisteminin fotoğrafı



Şekil 3.10. Deneilerin gerçekleştirildiği kesikli iCVD sisteminin şematik gösterimi

3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

Sentezlenen malzemeler, kaplanan filmler ve üretilen aygıtlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bundan sonraki başlıklarda bu yöntemler anlatılmıştır.

3.2.2.1. X-ışını difraktometresi

X-ışını difraktometresi (XRD) analizleri malzemenin kristal yapıya geçip geçmediğini belirlemek için kullanılır. Analizde Denklem 3.1'de gösterilen Bragg Yasası kullanılır. Aralarında d kadar mesafe bulunan kristal düzlemlerden saçılan λ dalga boylu X-ışınları, θ açısını oluştururlar. Deneysel parametre olan 2θ değeri ise saçılan ve geldiği doğrultuda devam eden X-ışınları demeti arasındaki açıdır.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Analizi gerçekleştirilecek numuneye göre farklı 2θ değerlerinde ölçümler yapılmıştır. Tüm ölçümlerde X-ışını kaynağı olarak Cu kullanılmış olup dalga boyu (Cu-K α) 0,154 nm'dir. Toz numuneler için Bruker D8 Advance, ince filmler için ise Rigaku Ultima-IV marka XRD kullanılmıştır. İnce filmlerde 0.2° grazing açısı ile analiz yapılmıştır.

3.2.2.2. Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi

Evrık yapıdaki bir organik güneş hücresinde ETT ne kadar saydam olursa aktif tabakaya o kadar çok ışık geçer. Dolayısıyla ETT'nin % geçirgenliğini belirlemek önemlidir. Ayrıca absorpsiyon analizi ile sentezlenen np'lerin rezonans pikleri ve boyutları belirlenebilir.

Ultraviyole ve görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon spektrofotometresi temel olarak bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten sonraki şiddetinde olan azalmanın ölçülmesidir. ZnO analizlerinde kullanılan cihazın markası Hach DR5000 iken Au np'ler Shimadzu UV 1800 marka cihaz ile karakterize edilmiştir.

3.2.2.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobunda (FESEM) elektron kaynağından koparılan elektronlar vakum altında bulunan bir kolonda toplayıcı mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülür, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve X-ışınları detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olunur. Yüzey atomlarından saçılan ikincil elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar farklı kimyasal kompozisyonlara sahip bölgeler arasındaki kontrast farkı vasıtasıyla örnek yüzeyindeki elementel farklılıkları tespit etmede kullanılırlar. Analizlerde Hitachi SU5000 marka FESEM kullanılmıştır.

Görüntüler alınmadan önce örneklerin iletkenliğini sağlamak için yüzeyleri Au/Pd ile Ar gazı akışı altında saçırma tekniği ile Leica EM ACE200N cihazında kaplanmıştır.

3.2.2.4. Dış kuantum verimliliği

Bir güneş hücresinin önemli karakterizasyonlarından biri de dış kuantum verimliliğinin (EQE) hesaplanmasıdır. Bu analiz aynı zamanda numune üzerine gelen fotonun akıma dönüşüm verimi (IPCE) olarak da bilinir. Konu ile ilgili detaylı bilgi “1.1.1.2. Organik güneş hücrelerinin çalışma prensibi” başlığı altında verilmiştir. Analizler, Newport QE-PV-SI marka EQE cihazı ile 300-700 nm dalga boyları arasında yapılmıştır.

3.2.2.5. Profilometre

Cihaz üzerinde bulunan sivri bir uç örnek yüzeyi üzerinde yatay ve dikey doğrultuda gezinerek çukur ve yükseklikleri belirlemektedir. Yüzey üzerindeki farklı noktalardan ölçümler alınarak ortalama film kalınlıkları belirlenebilmektedir. Tez çalışmaları kapsamında dönel kaplama cihazı ile kaplanan ince filmlerin kalınlıkları AEP Nanomap LS500 marka profilometre ile belirlenmiştir.

3.2.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimleri ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Kızılötesi ışık sadece değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulur. Örneğin N_2 ve O_2 gibi eş iki atomlular FTIR'da sonuç vermez.

FTIR analizi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ kızılötesi bölgesinde yapılmıştır. Analiz, Bruker Vertex 70 marka spektrum cihazı ve atenü tam yansıtıcı (ATR) aparatı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.7. Temas açısı

Islanabilirlik, güneş hücrelerinin enkapsülasyonu için önemli bir parametredir. Ayrıca yüzeyde yapılan modifikasyonlar yüzeyin ıslanabilirlik ölçülerini de değiştirmektedir. Yüzeylerin ıslanabilirlik derecesi, temas açısı ölçümü ile belirlenir. Teorik olarak, temas açısı 0 ile 180° arasında olur. Eğer temas açısı 90° 'den küçük ise yüzeyler hidrofilik; eğer 90° 'den büyükse hidrofobik olarak adlandırılır. Bu değer, 0° 'ye yaklaştıkça süper hidrofilik, 180° 'ye yaklaştığında ise süper hidrofobik olarak adlandırılır (Gürsoy, 2018).

Analiz, numune üzerine bir damla saf suyun damlatılması ile gerçekleştirilir. Cihazın sol tarafında bir ışık kaynağı sağ tarafında ise bir kamera bulunmaktadır. Numune üzerine düşürülen damlanın görüntüsü kamera yardımı ile büyütülerek yüzey ile yaptığı açı belirlenmektedir. Ölçümler Biolin Scientific Theta Lite TL101 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.8. İnterferometre

iCVD sisteminde kaplamalar yapılırken eş zamanlı olarak kalınlık ölçmek için lazer interferometre sistemi kullanılmıştır. Lazer interferometre sisteminde Huanic DI-650-1-5 nokta lazer ve $340-1100\text{ nm}$ dalga boyu aralığında detektör kullanılmıştır (THORS LABS, PDA100A-EC).

Lazer interferometre sistemi ile ölçüm yapılırken lazer ışını Si alt taş yüzeyine gönderilir ve alt taş üzerinden yansıyan lazer ışını detektöre ulaşır. Detektörün bağlı olduğu multimetre üzerinde voltaj değerleri anlık olarak değişmektedir. Multimetre üzerindeki voltaj düşüşü sabitlendiği zaman kaplama kalınlığının 100 nm olduğu kabul edilmektedir.

3.2.2.9. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) katı malzemelerin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi elde etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Bu teknikte, analizi yapılacak numune, monokromatik ve düşük enerjili X-ışını demeti ile uyarılır ve atomların orbitallerindeki elektronlar uyarılarak serbest elektron olarak vakum ortamına geçiş yapar. Buradaki serbest elektronlar fotoelektron olarak isimlendirilmektedir. Bu fotoelektronların emisyonu numune yüzeyindeki atomlardan kaynaklanır ve sahip oldukları kinetik enerji dağılımı elektron spektrometresi kullanılarak ölçülür. Her bir yüzey atomu, kimyasal bağla doğrudan ilgili olmadığı halde kimyasal ortamdan az da olsa etkilenen çekirdek düzeyinde elektronlara sahiptir. Her çekirdek düzeyindeki elektronun bağlanma enerjisi (yaklaşık olarak iyonlaşma enerjisi) ait olduğu atomun ve spesifik orbitalin karakteristiğidir. Gelen X-ışınlarının enerjisi bilindiğinden, çekirdek seviyesindeki bir fotoelektronun pikinden hesaplanan kinetik enerji, doğrudan onun bağlanma enerjisi ile karakterize edilir (Kelsall ve ark., 2005). Bu çalışmada Al K α 1486.6 eV ışınmasına sahip Thermo Scientific K-Alpha marka XPS cihazı kullanılmıştır.

3.2.2.10. Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), ince filmlerin yüzeylerinin incelemesinde kullanılan bir görüntüleme tekniğidir. Görüntüleme, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir iğne ucunun yüzey ile elektrostatik etkileşiminin incelenmesi sonucunda gerçekleştirilir. İki boyutlu veya üç boyutlu görüntüleme sağlamak mümkündür. Analizler vurma (tapping) yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup NT-MDT Ntegra-Solaris marka AFM cihazı kullanılmıştır.

3.2.2.11. Elektriksel karakterizasyonlar

Üretilen güneş hücrelerinin verimlerinin belirlenmesi amacıyla ölçümler; 100 mW/cm², A.M 1,5 G ve oda sıcaklığı koşullarında glovebox içerisinde alınmıştır. 1000 W OAI Marka Trisol Sınıf AAA güneş simülatörü ve Keithley 2400 kaynak ölçer cihazları kullanılarak aygıtların elektriksel karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları ile hücrelerin J_{sc} , V_{oc} , FF (%) ve η (%) değerleri belirlenmektedir. Bu değerlerin hesaplanması “1.1.1.4. Güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği” başlığı altında ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, öncelikle sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş olan ZnO'in fiziksel analizleri ve sonrasında aygıt içerisinde kullanımının optimizasyonu yapılmıştır. En iyi koşullar, elde edilen verim değerlerine göre belirlenmiştir. Daha sonrasında ZnO sentez yönteminin aygıt performansı üzerindeki etkisini incelenmek için üç farklı yöntem ile çalışma yapılmıştır. Sol-jel, nanokristal ve çözelti prosesi yöntemlerinin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajlarından bahsedilmiş ve bu yöntemlerle yapılan aygıtların verimlilik sonuçları karşılaştırılmıştır.

Referans hücre için en iyi koşullar belirlendikten sonra Au np sentezlenmiş, optiksel ve morfolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonrasında Au np'ler farklı oranlarda ZnO'e katılarak aygıt verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir.

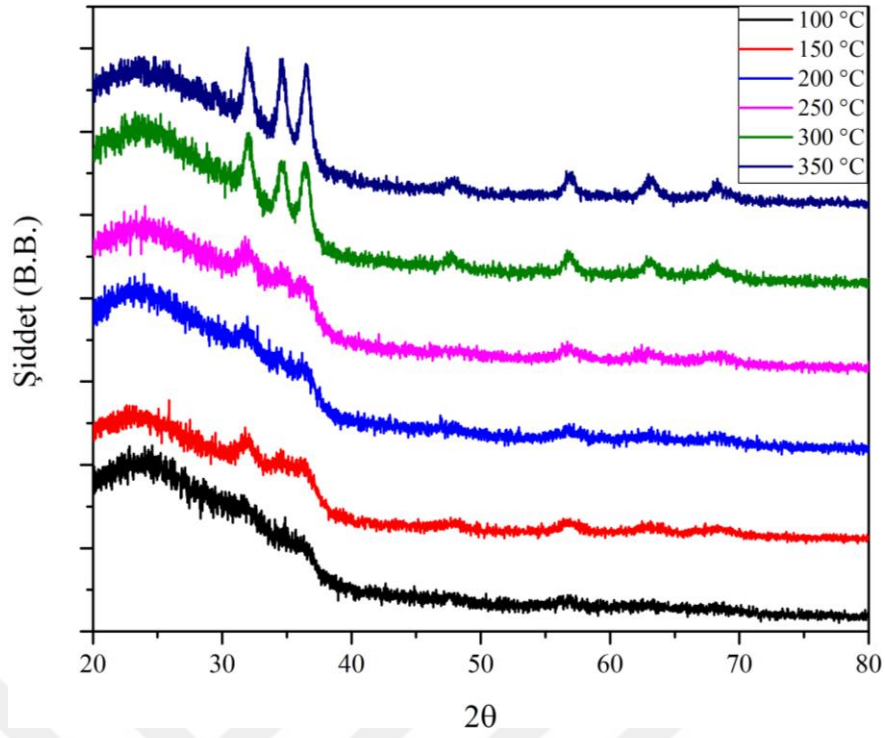
Kararlılık testleri için uygulanan kaplama işlemlerinin analizleri de yine bu bölümde verilmiştir.

ZnO tabanlı polimerik güneş hücreleri için önce enkapsülasyon yapılmadan, daha sonrasında ise enkapsülasyon yapılarak kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir.

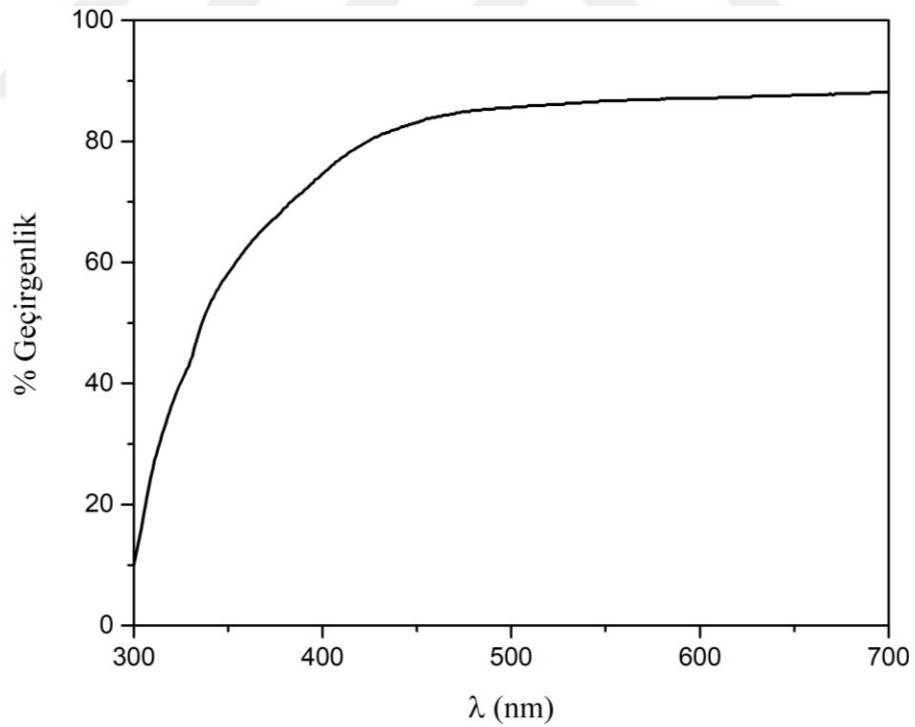
4.1. Referans Hücre Optimizasyonu

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO'in öncelikle XRD analizleri gerçekleştirilerek kristallenme sıcaklığı hakkında fikir sahibi olunmuştur.

Şekil 4.1.'den de görüleceği üzere ZnO ince filmleri 100-150-200-250-300-350 °C sıcaklıklarında 1 sa tavlansarak arzu edilen kristal yapıya geçip geçmedikleri incelenmiş ve 150 °C'den itibaren yapının kristallenmeye başladığı görülmüştür. ZnO'ler ince film şeklinde cam üzerine büyütüldüğünden 20-30° arasındaki geniş pik alt taş olan cama aittir. Diğer piklerin ise sırasıyla 31.8, 34.4, 36.3, 47.5, 56.6, 62.9 ve 68 derecelerinde pik veren 00-36-1451 toz kırınım dosyasına (powder diffraction file; PDF) sahip hekzagonal kristal yapısındaki ZnO'e ait olduğu görülmektedir. Bu piklere karşılık gelen hkl Miller indisleri sırasıyla 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 şeklindedir.



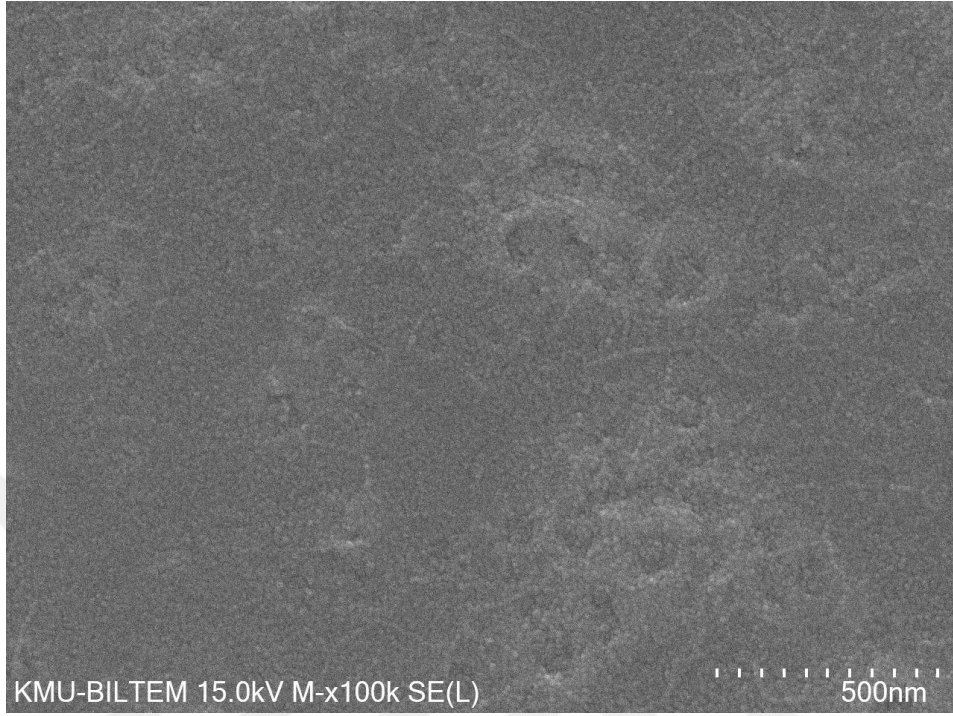
Şekil 4.1. Tavlama sıcaklığının sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ZnO kristal yapısına etkisinin gösteren XRD grafikleri



Şekil 4.2. Sol-jel yöntemi ile 60 °C-2 sa koşullarında sentezlenmiş 0.1 M ZnO'a ait % Geçirgenlik- λ grafiği

Yapılan UV-Vis analizi sonucu, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş 0.1 M konsantrasyonuna sahip ZnO'in görünür bölgede %90'a yakın geçirgenlik gösterdiği

belirlenmiştir (Şekil 4.2.). Yüksek oranda geçirgenlik, evrik yapıdaki organik güneş hücrelerinde ETT için istenilen bir durumdur.



Şekil 4.3. Sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ZnO kaplı ince filmin FESEM görüntüsü

Sol-jel yöntemi ile 0.1 M konsantrasyonunda sentezlenmiş olan ZnO'in 2000 rpm hızında kaplandıktan sonraki FESEM analizinde elde edilen görüntü Şekil 4.3.'te verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere tüm yüzey oldukça homojen bir şekilde kaplanabilmiştir ve elde edilen ZnO taneciklerinin boyutunun 13 nm civarında olduğu imageJ programı yardımı ile bulunmuştur.

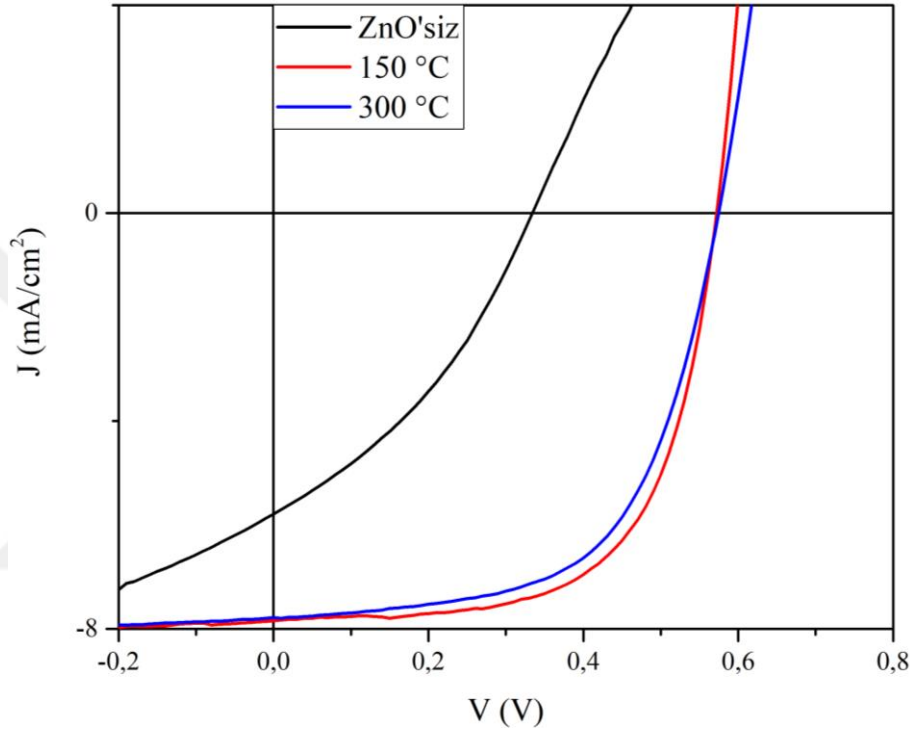
Yapılan karakterizasyonlar ile ZnO için 0.1 M konsantrasyon, 2000 rpm kaplama hızı ve 150 °C tavlama koşullarının aygıtların çalışabilmesi için uygun koşullar olabileceği belirlenmiştir. Bu değerlerin çalışabilecek parametreler olduğu belirlendikten sonra bu değerlerin de içerisinde olduğu aralıklarda çalışmalar yapılmıştır.

Parametrik çalışmalarda öncelikle tavlama sıcaklığı çalışılmıştır. Şekil 4.1. incelendiğinde ZnO için 150 °C'nin kristallenmenin başladığı sıcaklık, 300 °C'nin ise tam olarak kristallenmenin gerçekleştiği sıcaklık denilebilir. Çalışmalarda da bu iki sıcaklık değeri denenmiştir. ZnO'in aygıt üzerindeki rolünün tam olarak anlaşılması için

ZnO'in kullanılmadığı aygıt da yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4. ve Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnO'in ve tavlama sıcaklığının aygıt verimi üzerine etkisi

Tavlama Sıcaklığı (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
ZnO'siz	5.79	330	36	0.69
150	7.84	570	63.6	2.84
300	7.78	570	60.4	2.68



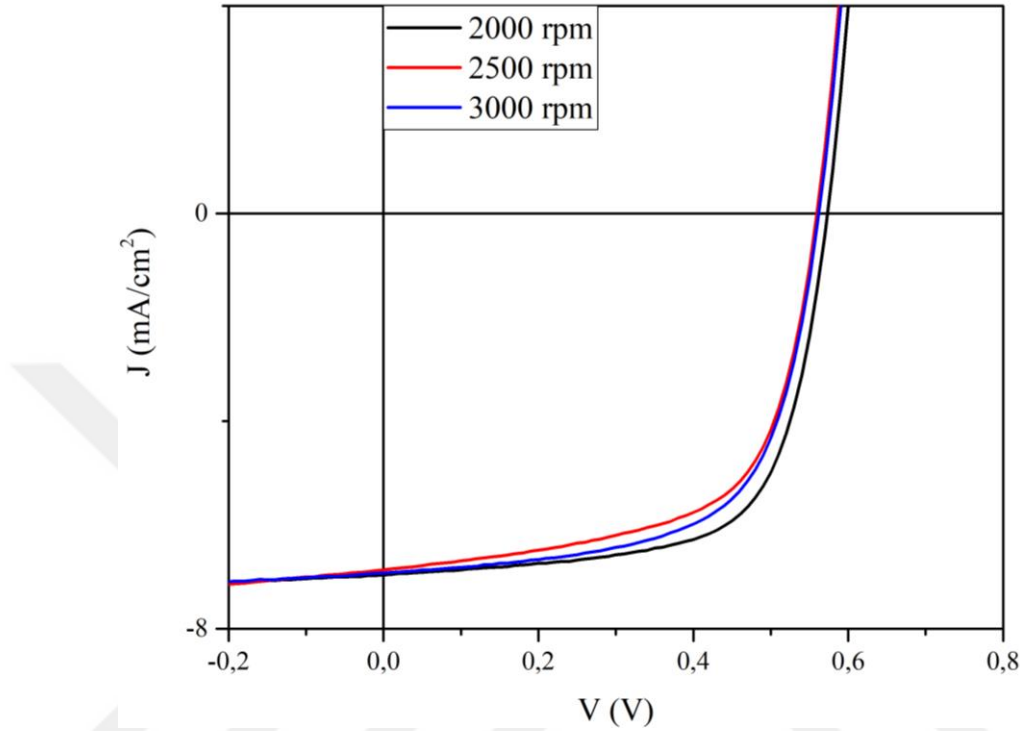
Şekil 4.4. ZnO'in ve tavlama sıcaklığının aygıt verimi üzerine etkisi

Çizelge 4.1. ve Şekil 4.4. incelendiğinde bir ETT'nin polimer güneş hücreleri için ne kadar önemli olduğu açıkça görülmektedir. ZnO kullanılmadığı çalışmada sadece %0.69 verim değerine ulaşılabilmiştir. ZnO'in kullanıldığı çalışmalarda ise 150 °C sıcaklıkta tavlama %2.84 ve 300 °C sıcaklıkta tavlama %2.68 verime ulaşılmıştır. 150 °C tavlama sıcaklığının 300 °C'ye göre daha yüksek verim sağlaması literatür ile uyumlu bir sonuçtur. Lin ve ark., (2014) yüksek tavlama sıcaklıklarında (~350 °C) ZnO'in gözenekli bir yapı oluşturduğunu bunun da aktif tabaka-ZnO arasında boşluklara neden olduğunu bildirmişlerdir.

150 °C'nin ZnO için uygun tavlama sıcaklığı olduğuna karar verildikten sonra ZnO kaplama hızının verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada 2000-2500-3000 rpm hızları denenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.2. ve Şekil 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.2. ZnO kaplama hızının aygıt verimi üzerine etkisi

Kaplama Hızı (rpm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
2000	6.96	570	67.2	2.91
2500	6.86	560	62.2	2.61
3000	6.93	560	63.8	2.71



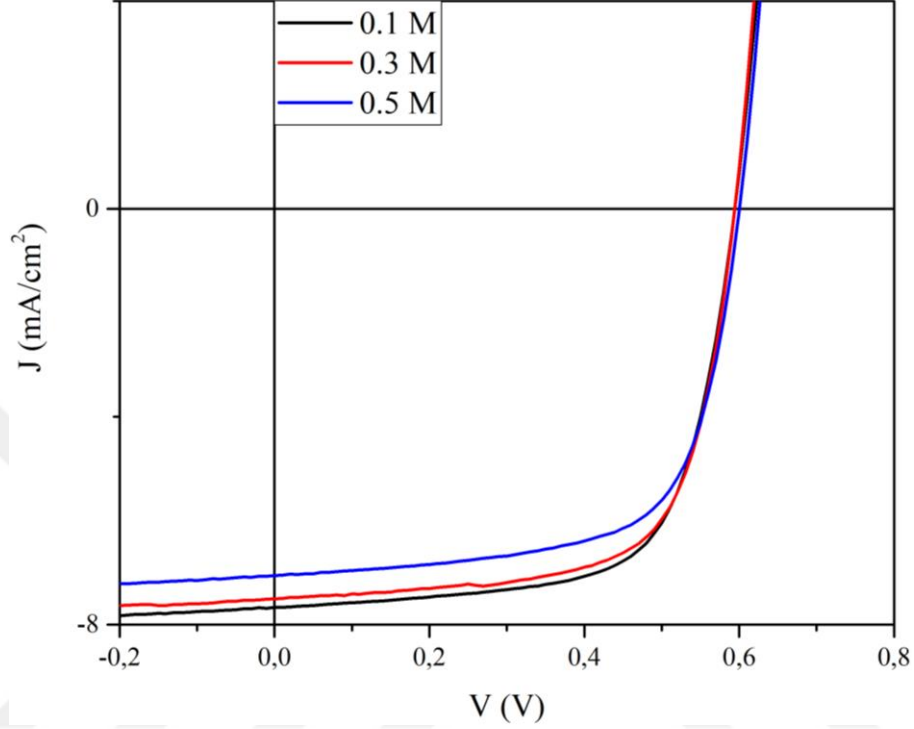
Şekil 4.5. ZnO kaplama hızının incelendiği aygıtların J-V grafiği

Çeşitli hızlarda kaplanan ZnO ince filmlerinin kalınlıkları profilometre cihazı yardımı ile belirlenmiştir. Yapılan çalışmada 1500-2000-2500-3000 rpm kaplama hızları için sırasıyla yaklaşık olarak 50-30-25-20 nm kalınlıklarında filmler elde edilmiştir. 1500 rpm hızında kaplanan filmlerin kısmen ıslak kaldığı görüldüğünden ve 50 nm kalınlığının bir ETT için fazla olacağı düşünüldüğünden aygıt çalışmalarında 1500 rpm denenmemiştir. Çizelge 4.2. ve Şekil 4.5. incelendiğinde en yüksek verime 2000 rpm kaplama hızında ve yaklaşık olarak 30 nm kalınlığında ulaşıldığı görülmektedir. Bu sonuçların literatürdeki çalışmalar (Gupta ve ark., 2013) ile uyumlu olduğu (30 nm) görülmüştür.

Polimer güneş hücrelerinde kullanılan ETT'lar için önemli olduğu düşünülen bir diğer parametre de sentezlenen ETT'nin konsantrasyonudur. Çalışmada 0.1-0.3-0.5 M konsantrasyonlarında ZnO sentezlenmiş ve bu sentezlerle aygıtlar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.3. ve Şekil 4.6.'da verilmiştir.

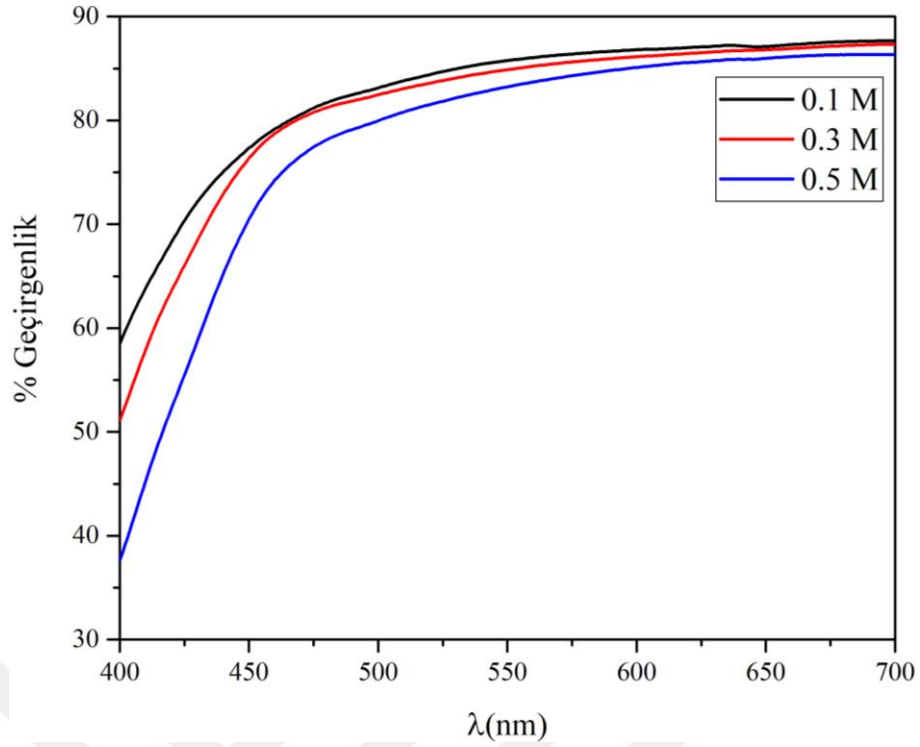
Çizelge 4.3. ZnO molaritesinin aygıt verimi üzerine etkisi

Konsantrasyon (M)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
0.1	7.66	590	68.3	3.09
0.3	7.50	590	68.4	3.03
0.5	7.05	600	66.8	2.83



Şekil 4.6. ZnO molaritesinin aygıt verimi üzerine etkisi

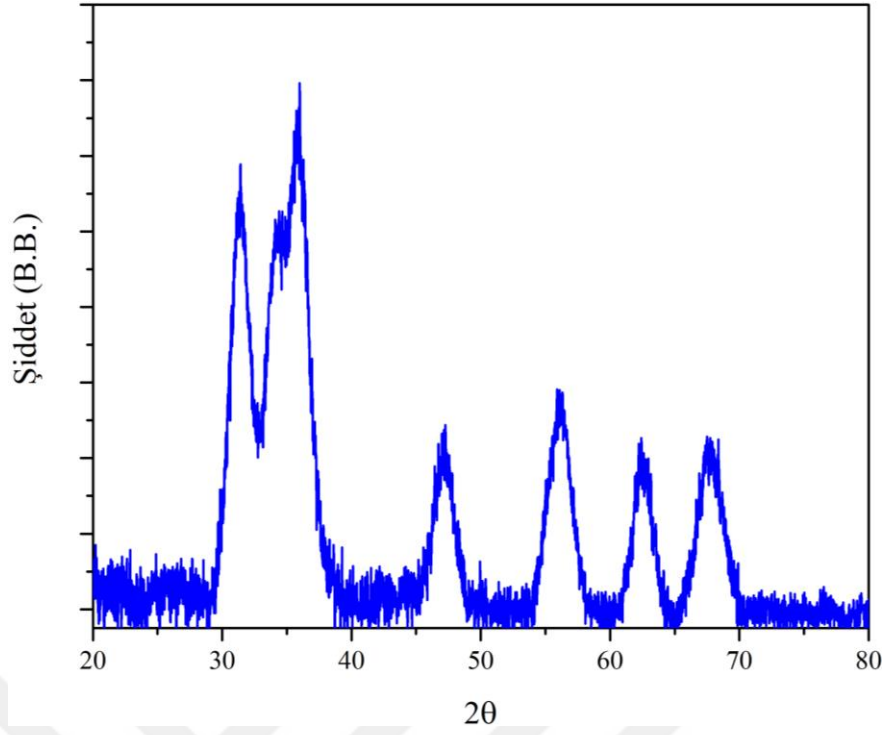
Sonuçlar incelendiğinde ZnO konsantrasyonu arttıkça verimin azaldığı belirlenmiştir. Verimi azaltan parametrenin ise akım yoğunluğu olduğu görülmüştür. Akım yoğunluğunun azalması aktif tabakaya ulaşan foton miktarının azalması veya kontaklardan toplanan serbest yük taşıyıcı miktarının azalması ile gerçekleşebilir. Şekil 4.7.'de farklı konsantrasyonlardaki ZnO'lerin UV-Vis sonuçları verilmiştir. Sonuçlar konsantrasyon arttıkça geçirgenliğin azaldığını, bunun da aygıt içerisinde aktif tabakaya ulaşan foton miktarının azalmasına yol açtığını göstermektedir.



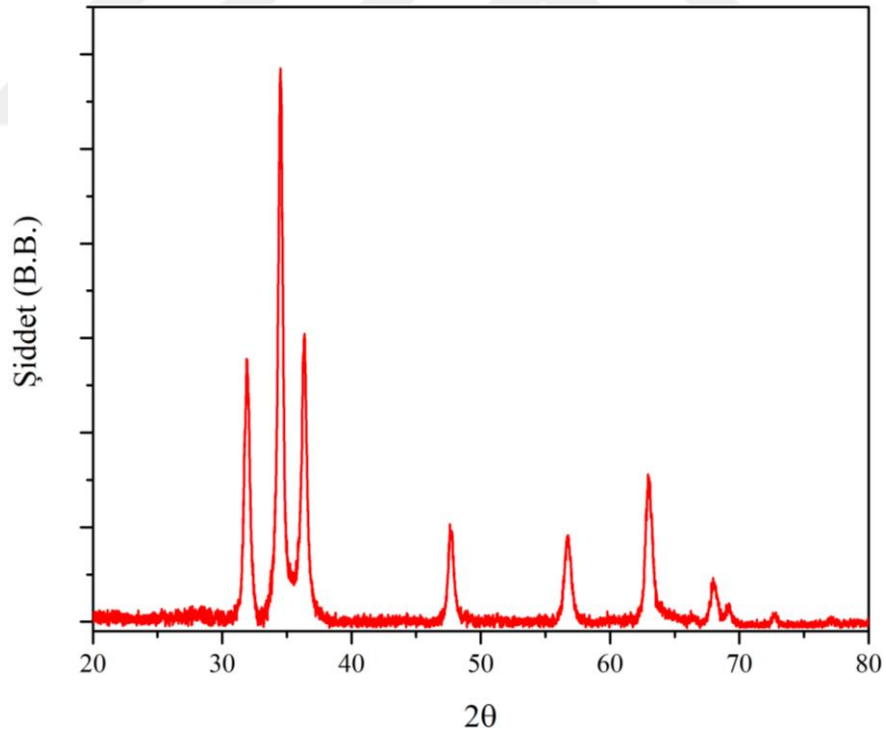
Şekil 4.7. Sol-jel yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda sentezlenen ZnO'lerin UV-Vis sonuçları

Sonuç olarak 0.1 M konsantrasyonunda sentezlenen ZnO'in 2000 rpm'de kaplanıp 150° sıcaklıkta tavlınması ile oluşturulan ETT, sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO için referans değerleri oluşturmuştur.

Çalışmanın sonraki kısmında farklı yöntemlerle sentezlenen ZnO'lerin aygıt verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunun için sol-jel'den başka nanokristal ve çözelti prosesi yöntemleri ile ZnO sentezleri yapılmıştır. Bu yöntemlerle aygıt yapımına geçilmeden önce ZnO yapısının oluşup oluşmadığının belirlenmesi için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanokristal yöntemi ile sentezlenen ZnO'in XRD grafiği Şekil 4.8.'de, çözelti prosesi ile sentezlenenin ki ise Şekil 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Nanokristal yöntemi ile sentezlenen ZnO tozunun XRD deseni



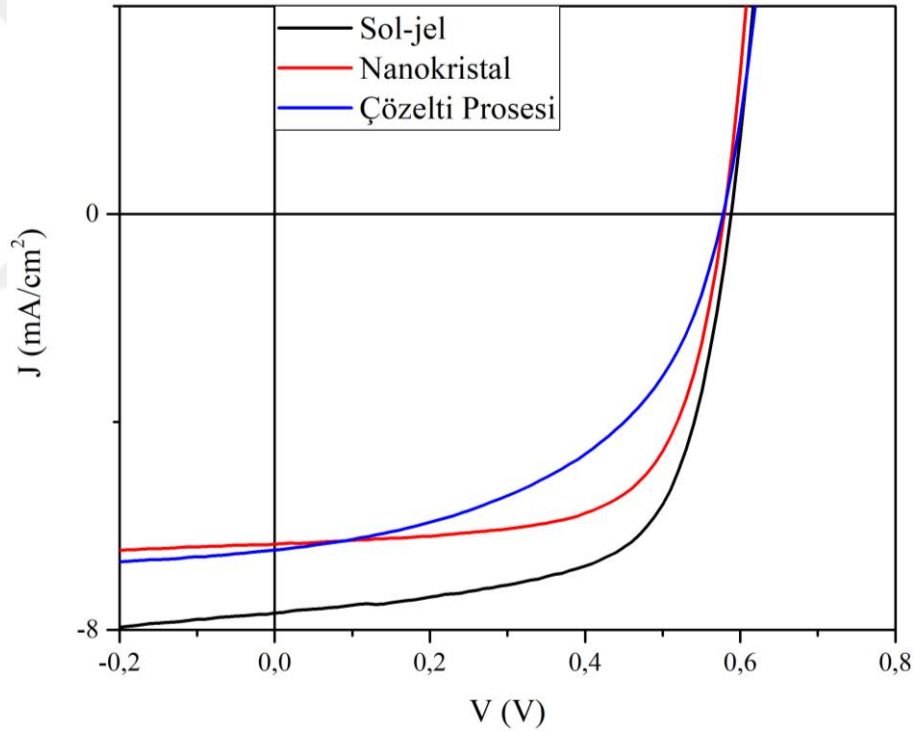
Şekil 4.9. Çözelti prosesi yöntemi ile sentezlenen ZnO filminin XRD deseni

Nanokristal yöntemi ile sentezlenen ZnO np'lerinin XRD analizleri toz halindeyken gerçekleştirilmiştir. Çözelti yöntemi ile sentezlenen ZnO ise bir lam üzerine damla metodu ile kaplanmış ve kalın bir film oluşturulduktan sonra XRD

analizi gerçekleştirilmiştir. Gerek Şekil 4.8. gerekse Şekil 4.9. incelendiğinde ZnO'ye ait piklerin Şekil 4.1.'de olduğu gibi 00-36-1451 PDF kart numarasına sahip hekzagonal ZnO'ye ait olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Pikler arasındaki şiddet farklılıklarının ise sentez yönteminin indisler üzerindeki etkisinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. ZnO yapısının başarılı bir şekilde oluştuğu görüldükten sonra üç farklı ZnO sentez yöntemiyle aygıtlar üretilmiş ve verim değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.4. ve Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. ZnO kaplama hızının aygıt verimi üzerine etkisi

ZnO Sentez Yöntemi	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Sol-jel	7.68	590	64.1	2.90
Nanokristal	6.35	580	65.9	2.65
Çözelti prosesi	6.46	580	49.4	1.85



Şekil 4.10. Farklı yöntemlerle sentezlenen ZnO'lerle yapılan aygıtların J-V grafikleri

Yapılan aygıtların elektriksel parametreleri Çizelge 4.4.'te ve akım yoğunluğu-gerilim grafikleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. En yüksek akım yoğunluğuna 7.68 mA/cm² değeri ile sol-jel yöntemi ile ulaşılmış olup nanokristal metodundan da farkı bu noktada ortaya çıkmaktadır. Sol-jel yönteminde elde edilen çözelti tamamen renksiz ve geçirgen olmakla beraber nanokristal yöntemi ile elde edilen beyaz renkteki ZnO, dispers

edildiğinde dahi tamamen renksiz olmamaktadır. Bu durum aktif tabakaya ulaşan ışınım miktarını azaltmakta ve dolayısıyla aygıtların daha düşük akım yoğunluğuna sahip olmasına neden olmaktadır. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO'in UV-Vis ölçümü de yüksek oranda geçirgenliği desteklemektedir (Şekil 4.2.). Çözelti prosesi ile elde edilen ZnO yapısının ise diğerlerine göre daha bazik olduğu bu durumun da ETT ile aktif tabaka ara yüzeyinde olumsuz bir etki yarattığı ve FF'nin düşük olmasının sebebinin de bu olduğu düşünülmektedir. Çünkü FF, aygıtın kalitesi yani tabakaların homojenliği ve birbiri ile uyumunun bir göstergesidir. Sonuç olarak en yüksek aygıt verimine 2.90 değeri ile sol-jel yönteminde ulaşılmıştır. Çizelge 4.5.'te ise bu üç yöntemin birbirine göre avantaj ve dezavantajları çizelge halinde verilmiştir.

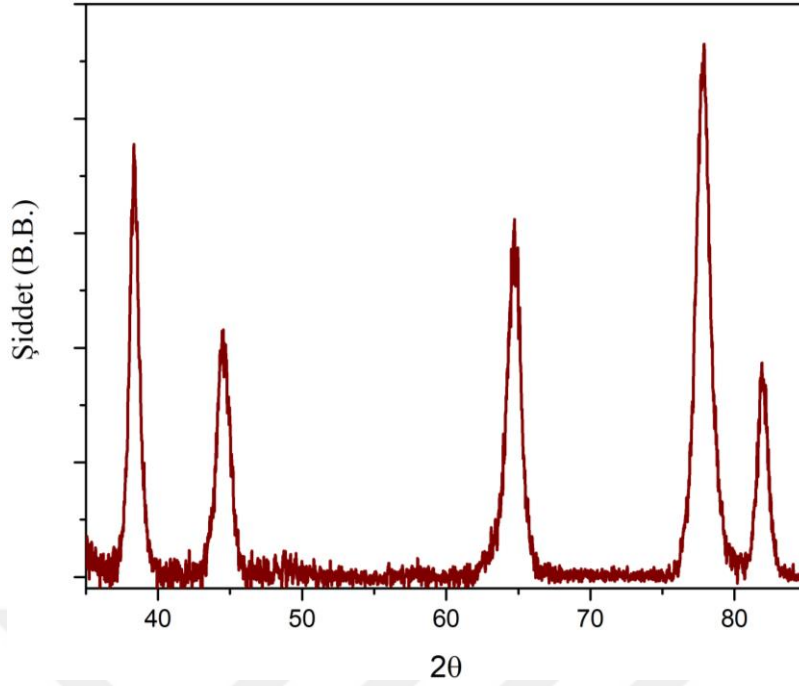
Çizelge 4.5. ZnO sentez yöntemlerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları

ZnO Sentez Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Sol-jel	-Yüksek verim sağlaması -Yüksek kararlılığa sahip olması -Nispeten düşük tavlama sıcaklığına uygun olması	-Çok az miktarda da olsa MEA gibi zararlı bir kimyasalın kullanılması
Nanokristal	-Tavlama prosesine ihtiyaç duymaması	-Kararlı olmaması -Santrifüj ve ultrasonkiatör gibi ekstra ekipmanlara ihtiyaç duyması
Çözelti prosesi	-Kolay sentezlenebilmesi -Reaksiyon sırasında sıcaklığa ihtiyaç duymaması	-Düşük verim sağlaması -NH ₄ OH gibi toksik kimyasallar kullanılması

Sonuç olarak Çizelge 4.5.'ten de anlaşılacağı üzere ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag yapısındaki polimer güneş hücreleri için en iyi ZnO sentez yönteminin sol-jel yöntemi olduğu belirlenmiştir.

4.2. Au np Katkılı ZnO ile Yapılan Çalışmalar

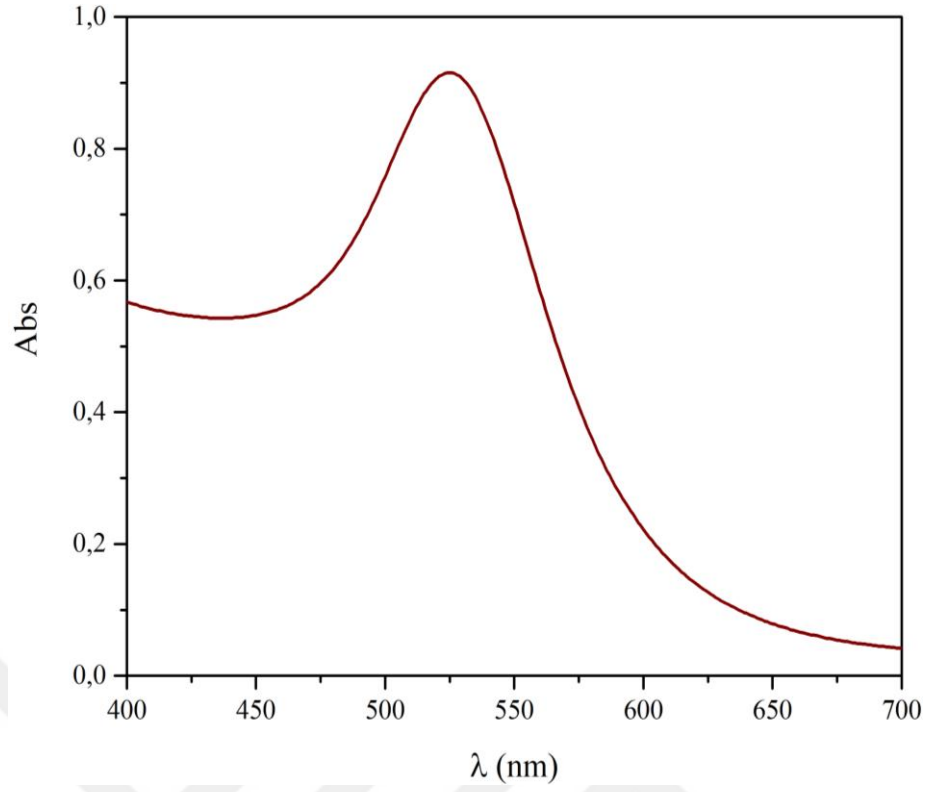
Sentezlenen Au np'ler ZnO içerisine katılanmadan önce XRD, UV-Vis ve FESEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



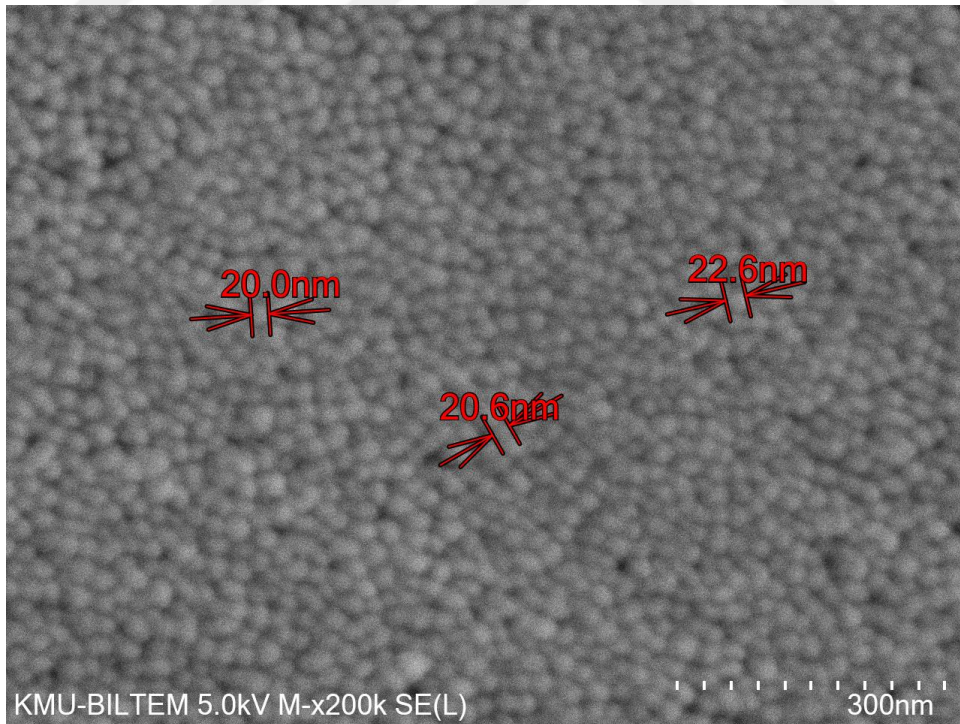
Şekil 4.11. Au np XRD deseni

Şekil 4.11. incelendiğinde elde edilen kırınım deseninin 004-0784 PDF kart numarasına sahip kübik kristal yapısındaki Au ile iyi bir şekilde örtüştüğü görülmüştür. Kırınım deseninde görülen pikler 35.2, 44.4, 64.6, 77.6 ve 81.7 derecelerine tekabül etmektedir ve bu piklerin hkl Miller indisleri sırasıyla 111, 200, 220, 311 ve 222 şeklindedir.

Başarılı bir şekilde sentezlenebildiği belirlenen Au np'lerin hem rezonans pikini belirlemek hem de partikül boyutu hakkında fikir sahibi olmak için UV-Vis spektrofotometresi ile absorpsiyonu ölçülmüştür. Analiz sonucuna göre (Şekil 4.12.) Au np'lerin rezonans pikinin 525 nm'de olduğu belirlenmiştir. Nanopartiküllerin partikül boyutu ile absorpsiyon pikinin değiştiği bilinen bir durumdur. Boyut küçüldükçe absorpsiyon pikinin dalga boyu küçülürken, boyut büyüdükçe de absorpsiyon pikinin karşılık geldiği dalga boyu büyür. Haiss ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada 525 nm'de pik veren Au nanopartiküllerin partikül boyutunun 20 nm civarında olduğu bildirilmiştir. Bu boyut bizim çalışmamız için arzu edilen bir büyüklük olmakla beraber hem partikül boyutundan emin olmak için hem de partiküllerin şeklinin belirlenmesi için FESEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13.'te verilen FESEM fotoğraflarına göre küresel şekle sahip Au np'lerin yaklaşık olarak 20 nm çaplara sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Au np Abs- λ grafiği



Şekil 4.13. Au np FESEM görüntüleri

XRD, UV-Vis ve FESEM teknikleri ile karakterize edildikten sonra istenilen özelliklerde sentezlenebildiği belirlenen Au np'ler ZnO'e katkılanarak verim üzerindeki

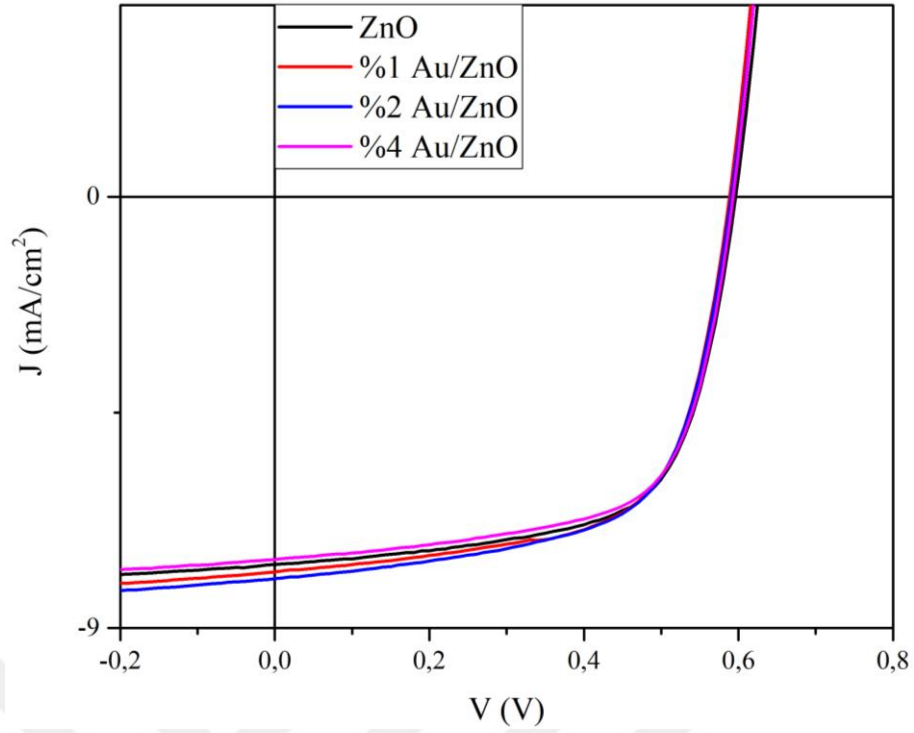
etkileri incelenmiştir. Bunun için öncelikle 1 mg Au np, 1 mL 2-Metoksi etanol içerisinde dispers edilmiştir. 1mg/mL konsantrasyonunda hazırlanmış olan çözelti, ZnO içerisine hacimce %1-2-4 oranlarında katkılanmış ve aygıt verimine olan etkisi incelenmiştir. Çözeltilerin fotoğrafları Şekil 4.14.'te ve sonuçlar Çizelge 4.6. ve Şekil 4.15.'te verilmiştir.



Şekil 4.14. 1 mg/mL Au np (solda), 0,1 M ZnO (ortada), %1-2-4 Au/ZnO (V/V) (sağda)

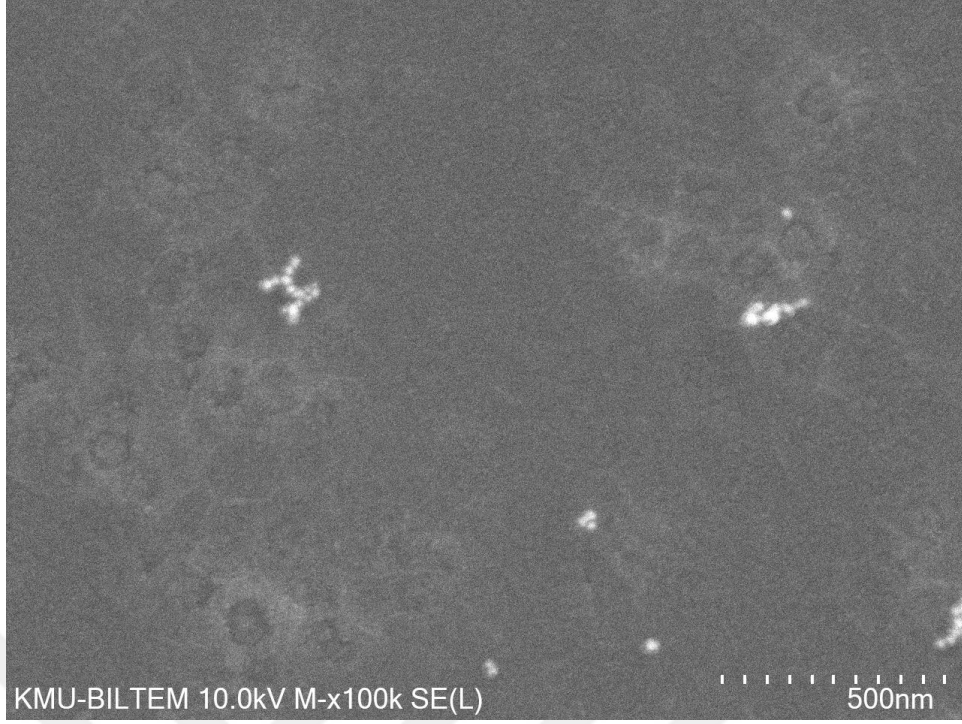
Çizelge 4.6. % 0-1-2-4 Au/ZnO kullanılan aygıtların elektriksel parametreleri

Au Katkı Miktarı (% V/V)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
0	7.67	600	65	2.99
1	7.83	590	64.7	2.99
2	7.97	590	63.8	3.00
4	7.57	590	66.1	2.95

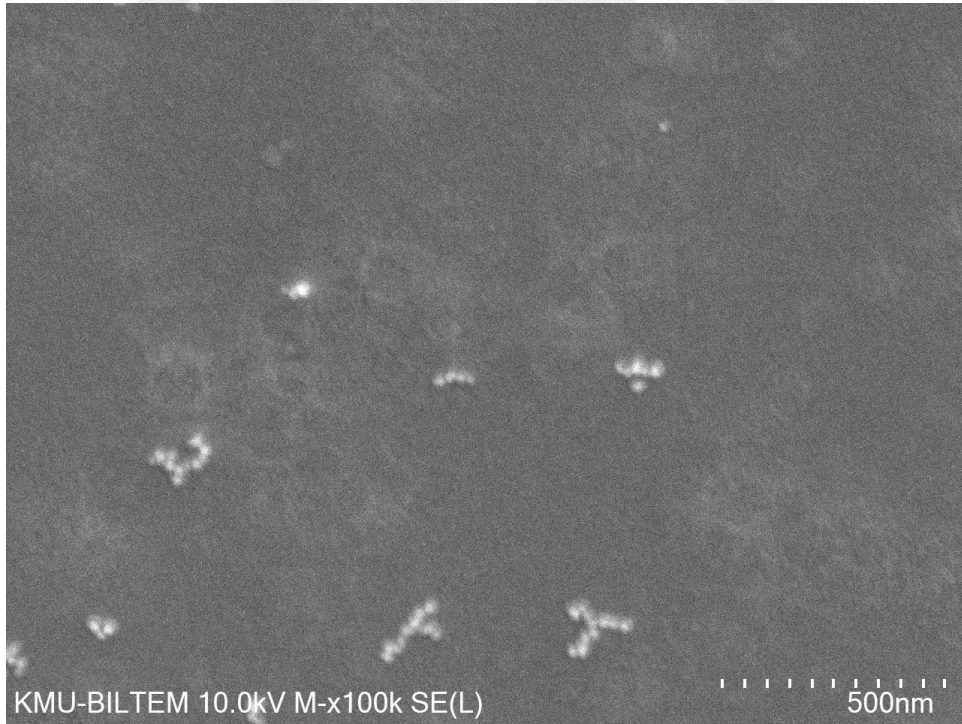


Şekil 4.15. %0-1-2-4 katkılı Au/ZnO içeren aygıtların J-V grafikleri

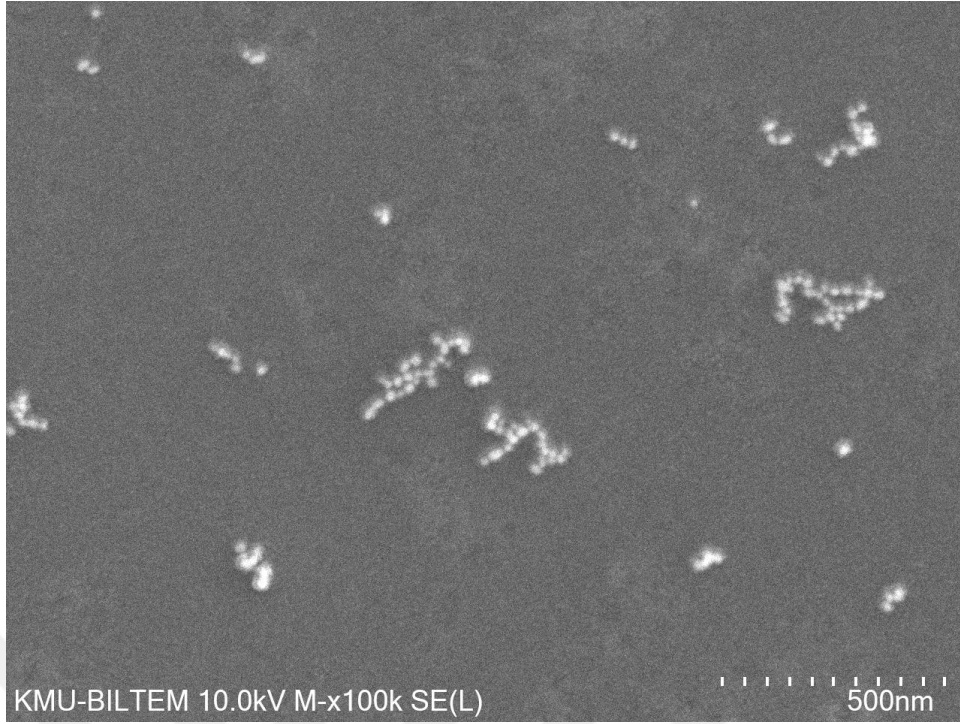
Sonuçlar incelendiğinde, %1-2-4 Au np katkıları ile istenilen verim artışının sağlanamadığı açıkça görülmektedir. ZnO içerisindeki katkılanmış Au miktarının çok az olmasından dolayı bu sonuca varıldığı ön görülmektedir. Bu nedenle sonraki çalışmalara 1 mg/mL yerine 10 mg/mL konsantrasyonundaki Au çözeltisi ile devam edilmiş ve katkılama miktarları da %5-10-15 olarak ayarlanmıştır. Katkılama yüzdesi arttırılan filmler ile aygıt yapımına geçilmeden önce karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan FESEM, temas açısı ve AFM analizleri ile film yüzeyleri üzerindeki değişiklikler incelenmiştir. Şekil 4.16., 4.17. ve 4.18.'de FESEM analizlerine yer verilmiştir.



Şekil 4.16. %5 Au/ZnO filminin FESEM fotoğrafı

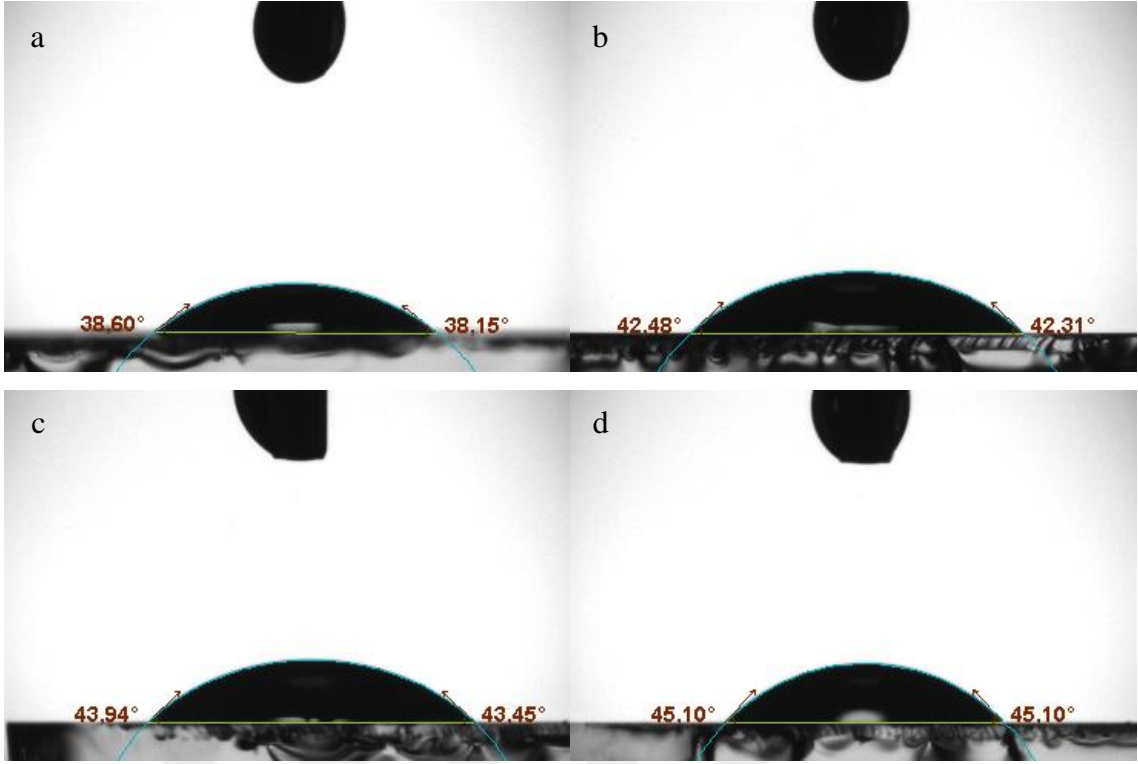


Şekil 4.17. %10 Au/ZnO filminin FESEM fotoğrafı



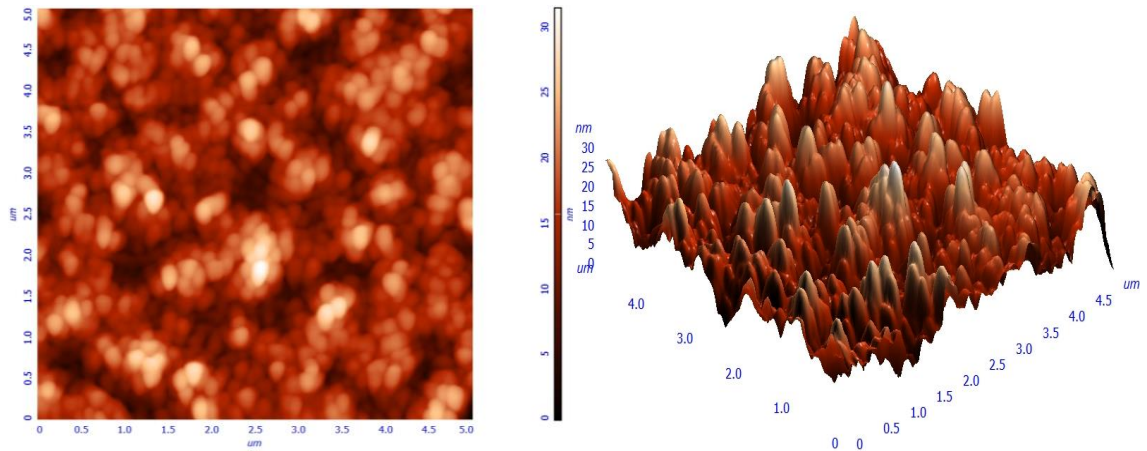
Şekil 4.18. %15 Au/ZnO filminin FESEM fotoğrafı

Şekil 4.16., 4.17. ve 4.18. incelendiğinde katkılamadaki Au miktarı arttıkça FESEM analizlerinde görülen Au miktarının da arttığı görülmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere 1 mg/mL konsantrasyonundaki Au çözeltisi ile yapılan %1-2-4 oranlarındaki katkılamalarla yapıya yeterli miktarda Au ilave edilemeye ön görüşü doğru bir düşüncedir. Çalışmanın sonraki kısmında %0-5-10-15 oranlarında katkılanan filmlerin temas açısı ölçümleri alınmıştır. Bu sonuçlar Şekil 4.19.'da verilmiştir.

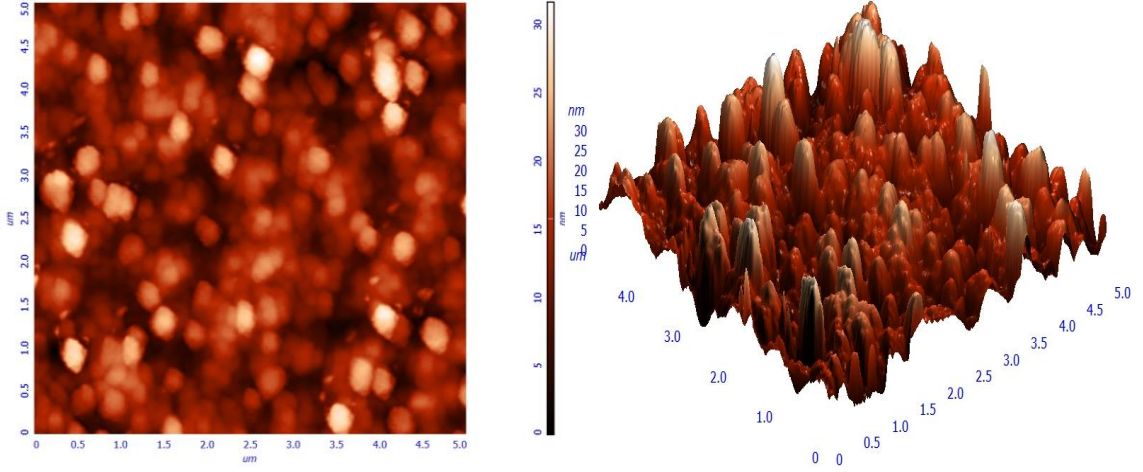


Şekil 4.19. a)ZnO b)%5 Au/ZnO c)%10 Au/ZnO d)%15Au/ZnO ince filmlerinin temas açısı ölçümleri

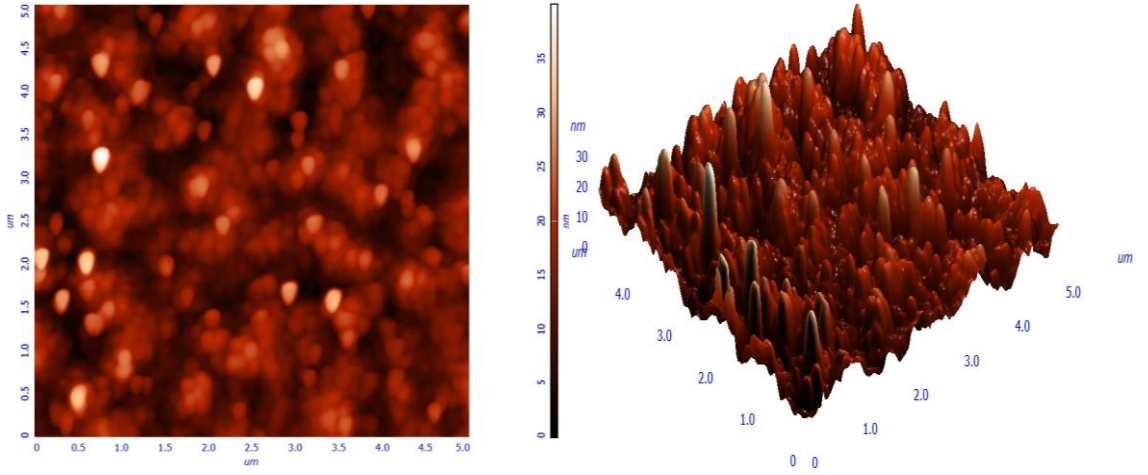
Temas açısı ölçümlerinde alınan fotoğraflar incelendiğinde Au katkı miktarının artması ile su damlacıklarının ince film yüzeyi üzerinde oluşturdukları temas açılarının giderek arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yüzeyde farklılaşma olduğunun kanıtıdır ve FESEM analizleri ile uyumludur. Çalışmanın sonraki kısmında %0-5-10-15 oranlarında katkılanan filmlerin AFM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler hem 2 boyutlu hem de 3 boyutlu alınmış olup Şekil 4.20.-4.23. arasında verilmiştir.



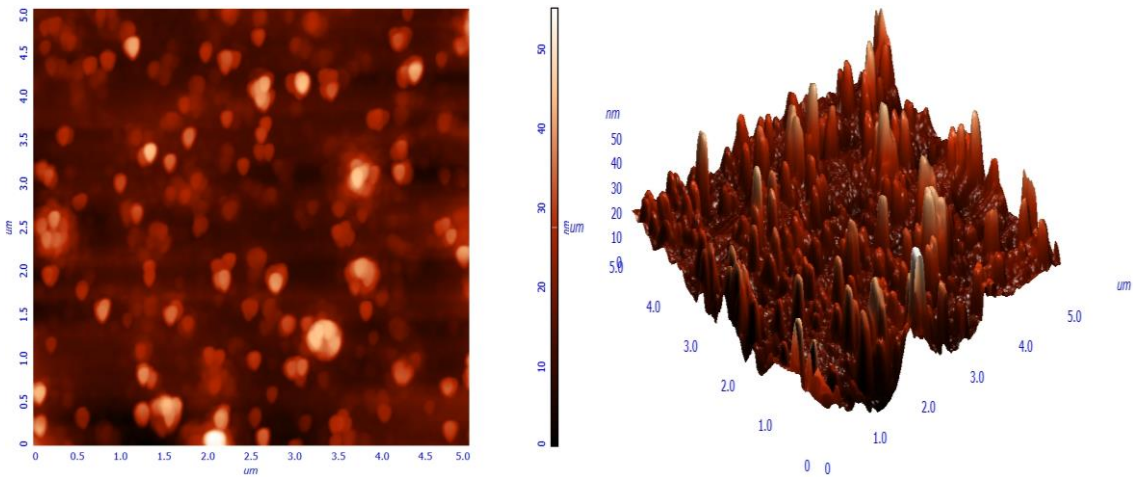
Şekil 4.20. ZnO ince filminin 2 boyutlu (solda) ve 3 boyutlu (sağda) AFM görüntüleri



Şekil 4.21. %5 Au/ZnO ince filminin 2 boyutlu (solda) ve 3 boyutlu (sağda) AFM görüntüleri



Şekil 4.22. %10 Au/ZnO ince filminin 2 boyutlu (solda) ve 3 boyutlu (sağda) AFM görüntüleri



Şekil 4.23. %15 Au/ZnO ince filminin 2 boyutlu (solda) ve 3 boyutlu (sağda) AFM görüntüleri

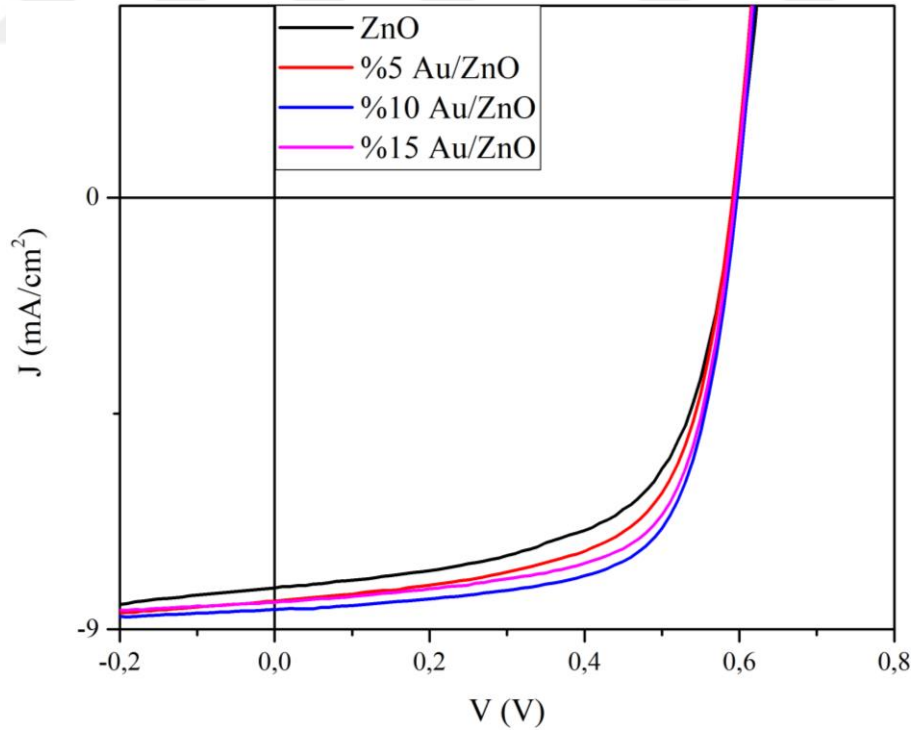
AFM görüntüleri ve analiz sonuçları incelendiğinde, katkılama miktarı arttıkça ortalama pürüzlülük değerinin arttığı belirlenmiştir. Katkısız ZnO filmi için bu değer 3.57 nm iken %5, %10 ve %15 Au katkılı ZnO filmleri için sırasıyla 3.80 nm, 4.13 nm ve 4.79 nm olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar FESEM ve temas açısı analiz sonuçları ile uyumludur.

Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda %5-10-15 Au katkılı ZnO'ler ile uygun ince film kaplamaları elde edilebildiği belirlenmiş ve bu filmler ile aygıt yapımına geçilmiştir. Aygıt sonuçları Çizelge 4.7. ve Şekil 4.24.'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. %0-5-10-15 Au/ZnO kullanılan aygıtların elektriksel parametreleri

Au Katkı Miktarı (% V/V)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
0	8.14	590	61.3	2.94
5	8.41	590	63.7	3.16
10	8.58	590	67.6	3.48
15	8.44	590	67.3	3.35

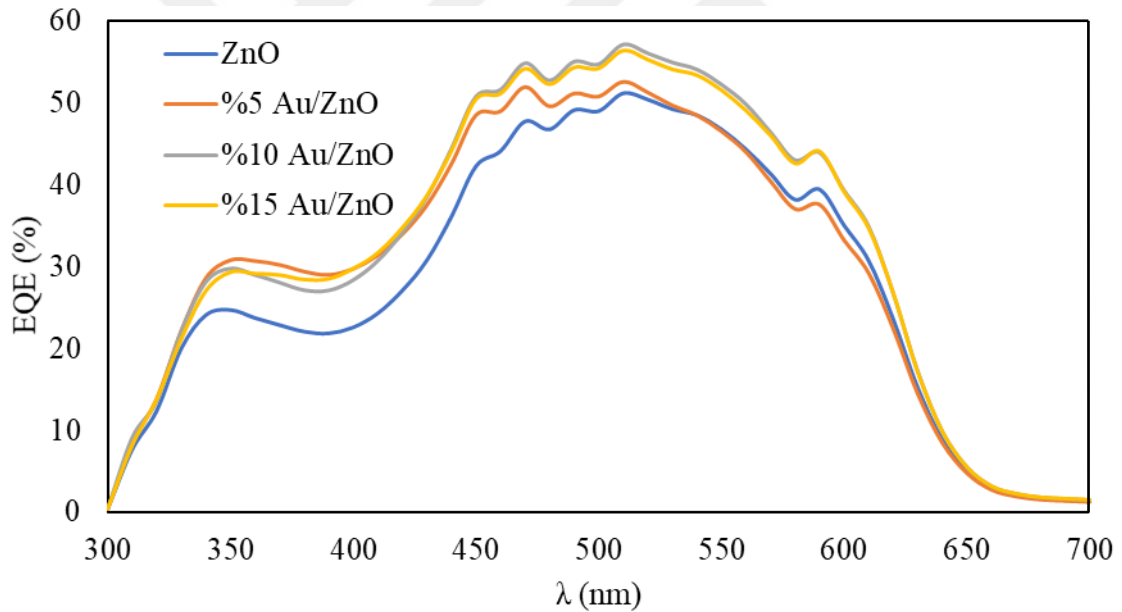
Çizelge 4.7. ve Şekil 4.24. incelendiğinde en yüksek verime %10 katkılı Au/ZnO'nun kullanıldığı aygıtta ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.24. %0-5-10-15 Au/ZnO kullanılan aygıtların J-V grafikleri

Çalışmanın çıkış noktası metal np'lerin saçılma ve LSPR etkilerinden yararlanarak aygıtların akım yoğunluğunu arttıracığı yönündeydi. Sonuçlarda da bunun başarıldığı açık bir şekilde görülmektedir. Referans hücrede 8.14 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri elde edilmişken %5 Au katkısı ile 8.41 mA/cm^2 , %10 Au katkısı ile 8.58 mA/cm^2 ve %15 Au katkısı ile 8.44 mA/cm^2 değerlerine ulaşılmıştır. Açık devre gerilim değerleri ise tüm hücreler için aynı olup 590 mV değerindedir. V_{oc} 'nin sabit kalması beklenen bir durumdur. FF değerleri ise aygıtların hepsinde de %60 ile %70 arasındadır. Bu değerler de literatürle uyumludur. FF değerinin %60'ın altında kalması aygıt morfolojisinde olumsuz bir durumun olduğunun göstergesidir.

Verimleri ölçülen aygıtların EQE ölçümleri de alınmıştır. Bu analiz ile güneş hücresine gelen fotonun akıma dönüşüm verimi belirlenir. Her dalga boyunda gerçekleşen dönüşüm yüzdesi dalga boyuna karşılık çizilerek grafik elde edilir. Ölçüm sonuçları Şekil 4.25.'te verilmiştir.



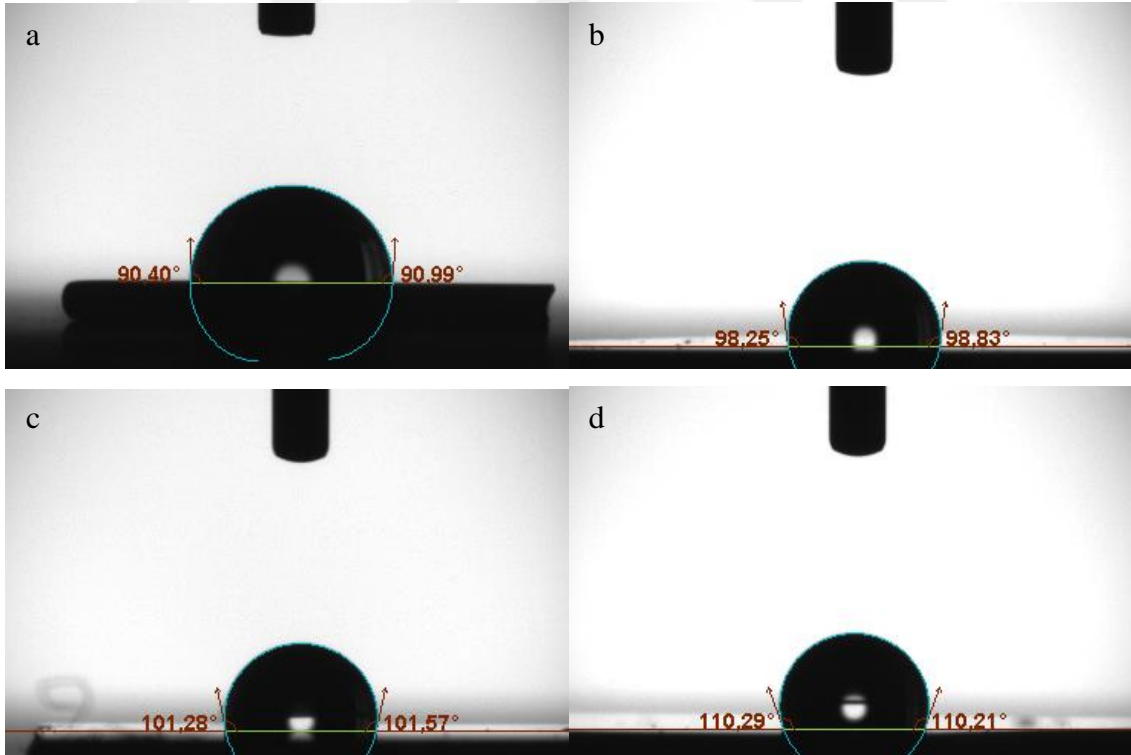
Şekil 4.25. %0-5-10-15 Au/ZnO kullanılan aygıtların EQE sonuçları

EQE sonuçlarında grafiğin altında kalan toplam alan akım yoğunluğunu vermektedir. Şekil 4.25.'te verilen sonuçlar da aygıtların elektriksel karakterizasyonundan elde edilen sonuçlarla uyumludur. En yüksek akım yoğunluğuna %10 Au/ZnO içeren aygıtta ulaşılmışken en düşük akım yoğunluğuna sadece ZnO içeren aygıtta ulaşılmıştır. %5 ve %15 Au/ZnO içeren aygıtların sonuçları da yine elektriksel karakterizasyondan elde edilen sonuçlarla uyumludur.

4.3. Enkapsülasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasının ikinci kısmını oluşturan aygıtların enkapsülasyonu işlemi PHFBA ile 3 farklı kalınlıkta kaplanarak gerçekleştirilmiştir. PHFBA ince film şeklinde kaplanmıştır ve film kalınlıkları lazer interferometre sistemi ile belirlenmiştir. Lazer interferometre sistemindeki multimetreden okunan voltaj değerinin düşmesi ile oluşan periyot, aygıt üzerinde 100 nm kalınlığında kaplama yapıldığı anlamına gelmektedir (Gürsoy ve ark., 2016). Bu kabulden yola çıkarak aygıtların üzerine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplamalar yapılmıştır. Özyurt (2012), kapladığı ince filmlerin kalınlıklarını lazer interferometre ve elipsometre sistemi ile karşılaştırmış ve aralarında %6'lık bir fark tespit etmiştir. Dolayısıyla kullanılan lazer interferometre sisteminin doğruluğu kabul edilebilir bir aralıktadır.

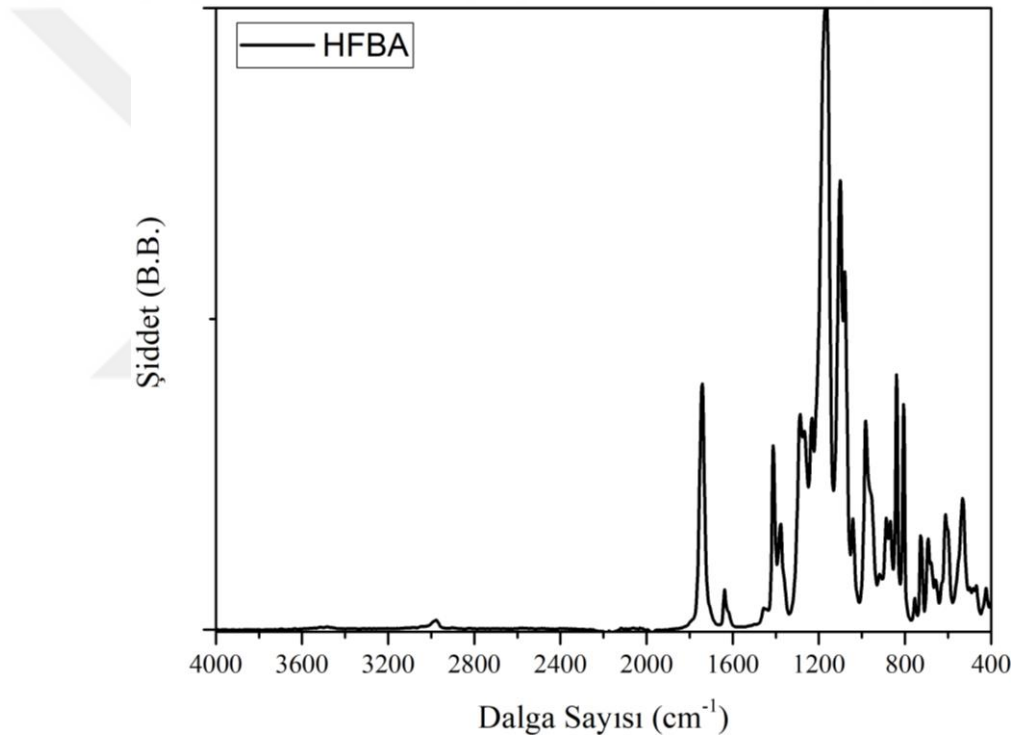
Aygıtların enkapsülasyonu esnasında kalınlıkların belirlenebilmesi için kullanılan lazer interferometre sisteminde lazer, bir Si alt taş üzerine düşürülür. 3 farklı kalınlık çalışması için 3 farklı Si alt taş kullanılmıştır ve bu alt taşların temas açısı ölçümleri alınmıştır.



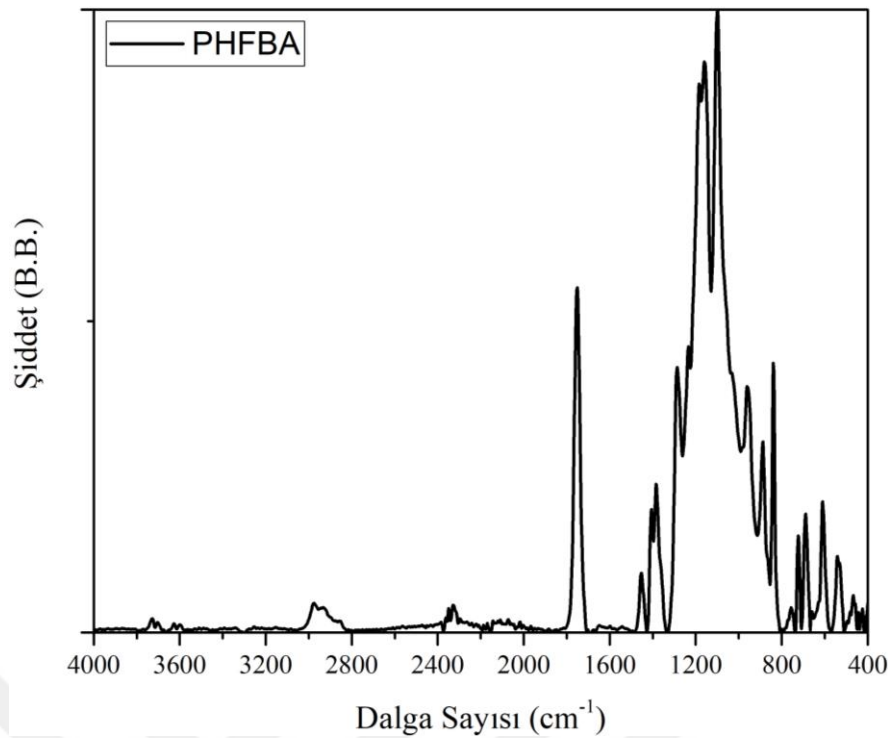
Şekil 4.26. (a) Si alt taş üzerine (b) 100 nm PHFBA kaplı filmin üzerine (c) 200 nm PHFBA kaplı filmin üzerine (d) 300 nm PHFBA kaplı filmin üzerine damlatılan suyun temas açısı

Hidrofobik bir malzeme olan PHFBA ile kaplanan filmlerin temas açısı sonuçları Şekil 4.26.'da verilmiştir. Referans olarak kaplama yapılmayan Si alt taş üzerine damlatılan suyun temas açısı 90.7° olarak ölçülmüştür. PHFBA kaplanması ile ölçülen temas açısı değerleri ise giderek artmış ve yaklaşık olarak 100 nm için 98.54° , 200 nm için 101.43° , 300 nm için ise 110.25° değerleri bulunmuştur. Temas açısındaki bu artışın film kalınlığı ile birlikte pürüzlülüğün de artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

iCVD ile kaplanan filmlerin kimyasal yapısı FTIR analizi ile ortaya çıkartılmıştır. HFBA monomeri ve PHFBA polimerinin yapısal analizlerinin karşılaştırılması Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4.27. HFBA'm FTIR analizi

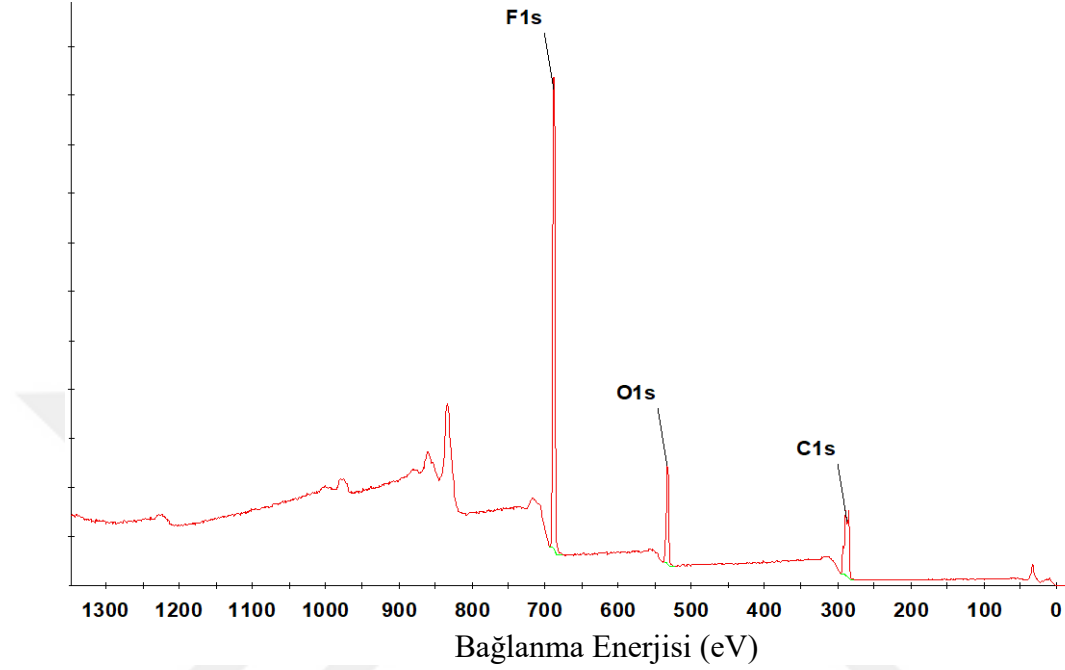


Şekil 4.28. PHFBA'nın FTIR analizi

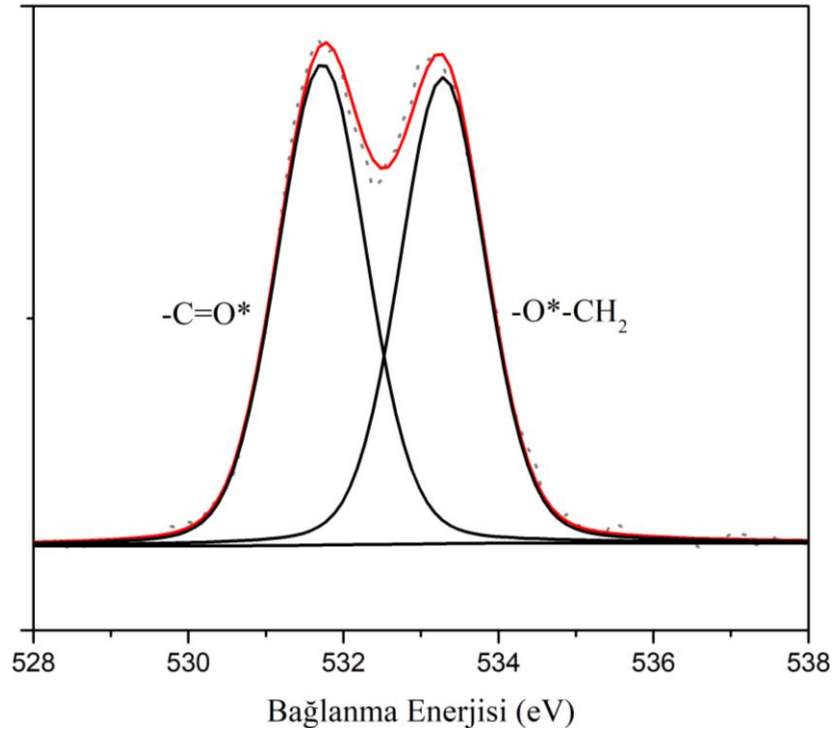
HFBA monomer spektrumunun (Şekil 4.27.) sahip olduğu pikler yaklaşık olarak şu dalga sayılarında gelmektedir: C=O piki (1740 cm^{-1}), C=C piki (1640 cm^{-1}), C-H bağı ($1450\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$) arasında, asimetrik $\text{-CF}_2\text{-}$ piki (1290 cm^{-1}), simetrik $\text{-CF}_2\text{-}$ piki (1230 cm^{-1}), CFH-CF₃ bağı (1100 cm^{-1}) (Şimşek, 2017; Gürsoy ve Karaman, 2016; Teare ve ark., 2002). iCVD ile sentezlenen PHFBA filmine ait spektrum (Şekil 4.28.) incelendiğinde HFBA monomer spektrumunda yer alan C=C piki (1640 cm^{-1}) görülmemektedir. Sadece monomer spektrumunda yer alan bu pikin PHFBA spektrumunda bulunmaması polimerizasyonun C=C bağları üzerinden gerçekleştiğinin kanıtıdır. $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ pikleri arasındaki $\text{-CF}_2\text{-}$ ve CFH-CF₃ gerilmeleri hem monomer hem de polimer spektrumunda bulunmaktadır. Bu durum bağların bozunmadan iCVD'de yüzey üzerine başarılı bir şekilde polimerleştirilebildiğinin göstergesidir.

iCVD ile elde edilen PHFBA ince filmlerinde, HFBA monomerindeki kimyasal grupların korunduğu XPS analizi ile de gösterilmiştir. Yapılan elementel analizlerde, elde edilen PHFBA ince film yapısında F, O ve C atomlarının atomik yüzdeleri sırasıyla %42.89, %13.01 ve %44.1 olarak bulunmuştur. Hesaplanan teorik değerler ise sırasıyla %46.7, %13.3 ve %40'tır. Bu sonuçlar teorik değerlere oldukça yakındır ve kimyasal grupların korunduğunun göstergesidir. XPS analizinde elementel analiz ile beraber F1s,

O1s ve C1s spektrumları da incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.29.-4.31. arasında verilmiştir. Şekil 4.29.'da genel tarama spektrumuna, Şekil 4.30.'da O1s spektrumuna ve Şekil 4.31.'de ise C1s spektrumuna yer verilmiştir.



Şekil 4.29. PHFBA ince filminin XPS analizi



Şekil 4.30. Çözümlemiş iki piki ile yüksek çözünürlüklü O1s spektrumu

Şekil 4.30.'da verilen O1s spektrumu piklerine ayrıldığına oksijenin yapmış olduğu bağlar net bir şekilde görülmektedir. -C=O* ve -O*-CH₂ bağlarına ait teorik bağlanma enerjileri sırasıyla 532.2 ve 533.7 eV (Karaman ve Yenice, 2015) iken hesaplanan değerler 531.7 ve 533.2 eV'tur. Sonuçlar çizelge şeklinde de Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Teorik değerler ile deneysel değerler arasındaki fark kabul edilebilir aralıktadır.

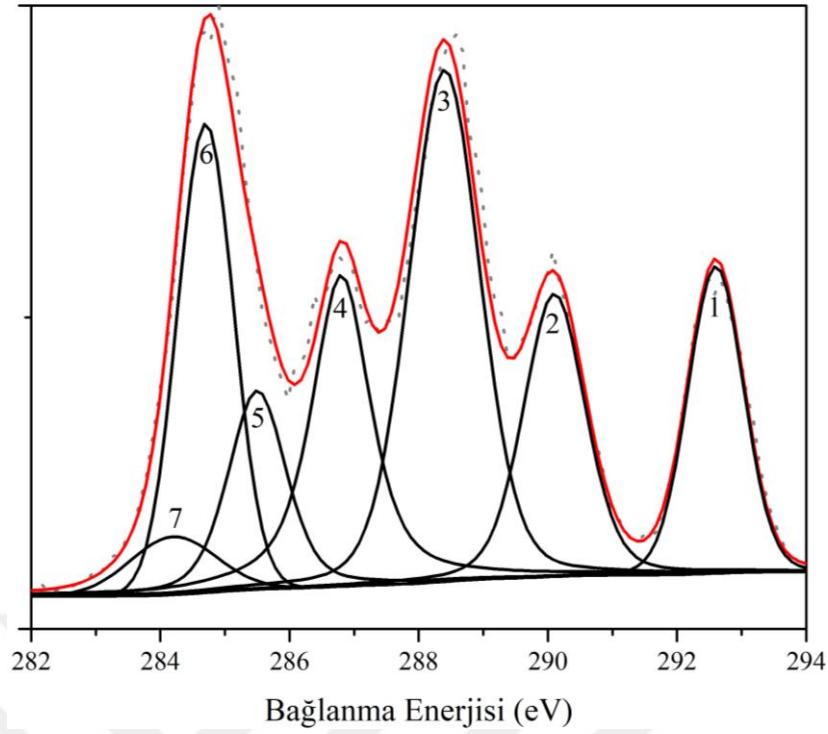
Çizelge 4.10. O1s spektrumu deneysel ve teorik bağlanma enerji değerleri

Spektrum	Bağlar	Teorik Bağlanma Enerjisi (eV) (Karaman ve Yenice, 2015)	Deneysel Bağlanma Enerjisi (eV)
O1s	-C=O*	532.2	531.7
	-O*-CH ₂	533.7	533.2

Şekil 4.31.'de C1s spektrumu verilmiş ve piklerine ayrılmıştır. 293,3; 291,2; 289,2; 286,8; 286,7; 285,7 ve 285,0 eV bağlanma enerjilerinde toplamda yedi tane pik elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde bu piklerin sırasıyla -C*F₃, -C*F₂-, -C*=O, -CH₂-CF₂-C*HF, -O-C*H₂-, -C*H-CO- ve -C-C*H₂-C- bağlarına ait olduğu belirlenmiştir (Gupta ve Gleason, 2006). Bu bağların teorik değerleri ve deneysel değerleri Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. C1s spektrumu deneysel ve teorik bağlanma enerji değerleri

Spektrum	Bağlar	Şekil 4.46.'da Gösterilen Pik Numaraları	Teorik Bağlanma Enerjisi (eV) (Gupta ve Gleason, 2006)	Deneysel Bağlanma Enerjisi (eV)
C1s	-C*F ₃	1	293.3	292.5
	-C*F ₂ -	2	291.2	290.1
	-C*=O	3	289.2	288.4
	-CH ₂ -CF ₂ -C*HF	4	286.8	286.8
	-O-C*H ₂ -	5	286.7	285.5
	-C*H-CO-	6	285.7	284.7
	-C-C*H ₂ -C-	7	285	284.3



Şekil 4.31. Çözümlemiş yedi piki ile yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu

Hem O1s ve C1s spektrumunda gözlemlenen bağlanma enerjileri, ait olduğu düşünülen gruplarla ve onlara ait teorik bağlanma enerjileri ile birlikte analiz edildiğinde hem de PHFBA ince filmine ait belirlenen atomik yüzdelere teorik değerlerle karşılaştırıldığında polimerleşme esnasında fonksiyonel grupların korunduğunu açık bir şekilde göstermektedir.

4.4. Kararlılık Sonuçları

ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag yapısında üretilen aygıtların kararlılıklarının belirlenmesi ve enkapsülasyon işleminin katkısının tespit edilmesi amacıyla zamana bağlı ölçümler yapılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında enkapsülasyon yapılmayan hücreler üzerinde O₂'in ve nemin etkisini tam olarak görebilmek amacıyla oda koşulları, desikatör ve glovebox içerisinde hücreler ayrı ayrı bekletilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise 100, 200 ve 300 nm kalınlıklarında PHFBA ile kaplanan hücrelerin oda koşullarında bekletilmesi ile ölçümler alınmıştır. Bu ölçümler tüm hücreler için 0., 1., 2., 3., 4., 6. ve 8. haftalarda gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 4.8. ve 4.9.) ve şekillerde (Şekil 4.32.-4.35.) bu hücrelerin elektriksel parametrelerinin normalize edilmiş halleri ile sonuçlar verilmiştir.

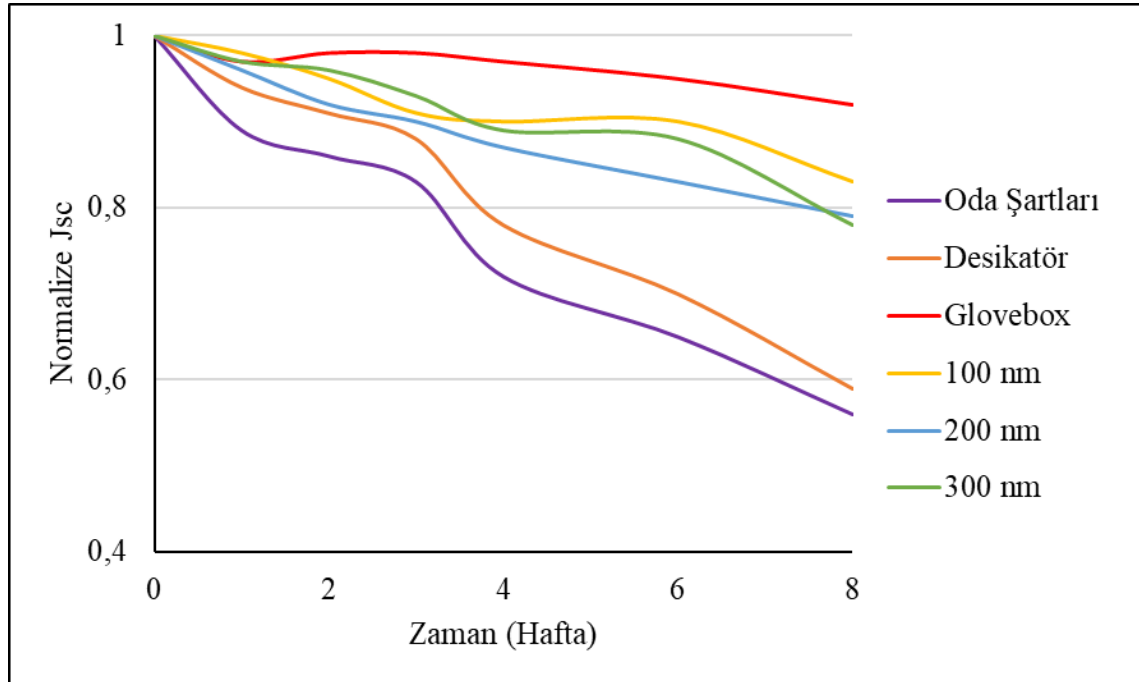
Çizelge 4.8. Farklı koşullarda bekletilen hücrelerin zamana bağlı elektriksel parametreleri

Zaman (Hafta)	Oda Koşulları				Desikatör				Glovebox			
	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.89	0.91	0.71	0.60	0.94	1.00	0.96	0.90	0.97	0.99	0.99	0.95
2	0.86	0.91	0.69	0.55	0.91	1.00	0.91	0.83	0.98	1.00	0.96	0.93
3	0.83	0.89	0.66	0.51	0.88	0.99	0.89	0.78	0.98	0.98	0.97	0.93
4	0.72	0.77	0.56	0.33	0.78	0.98	0.81	0.62	0.97	0.98	0.95	0.91
6	0.65	0.68	0.51	0.23	0.70	0.97	0.79	0.54	0.95	0.98	0.94	0.88
8	0.56	0.48	0.48	0.13	0.59	0.96	0.76	0.43	0.92	0.98	0.90	0.81

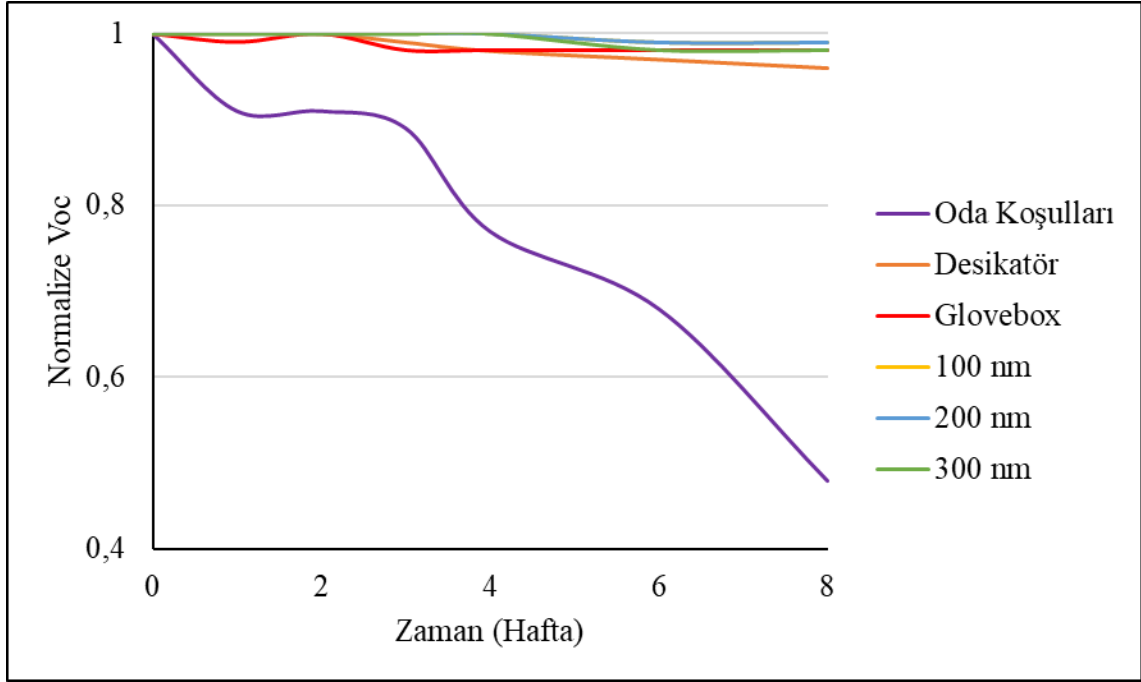
Çizelge 4.9. PHFBA ile farklı kalınlıklarda kaplanıp oda koşullarında bekletilen hücrelerin zamana bağlı elektriksel parametreleri

Zaman (Hafta)	100 nm				200 nm				300 nm			
	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	η	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1	0.98	1.00	0.95	0.94	0.96	1.00	1.00	0.94	0.97	1.00	0.93	0.90
2	0.95	1.00	0.94	0.89	0.92	1.00	0.98	0.88	0.96	1.00	0.93	0.89
3	0.91	1.00	0.90	0.83	0.90	1.00	0.95	0.84	0.93	1.00	0.91	0.84
4	0.90	1.00	0.91	0.82	0.87	1.00	0.94	0.81	0.89	1.00	0.89	0.79
6	0.90	0.99	0.85	0.76	0.83	0.99	0.90	0.73	0.88	0.98	0.87	0.70
8	0.83	0.99	0.85	0.70	0.79	0.99	0.87	0.68	0.78	0.98	0.85	0.65

Çizelge 4.8. ve 4.9.'da özetlenen veriler her bir elektriksel parametre için grafik halinde aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

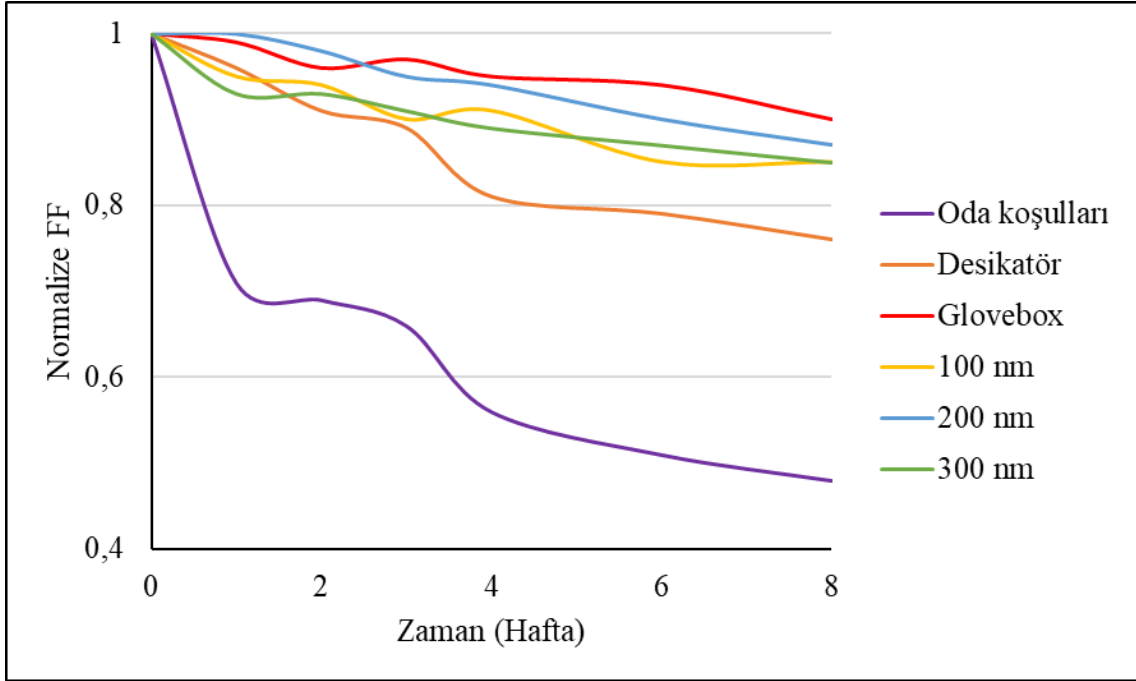
Şekil 4.32. Farklı koşullarda bekletilen hücrelerin J_{sc} -Zaman grafikleri

Şekil 4.32. incelendiğinde aygıtların akım yoğunluklarının ağırlıklı olarak O_2 'den etkilendiği açıkça görülmektedir. Dolayısıyla glovebox içerisinde bekletilen aygıtların tahmin edildiği üzere çok az etkilendikleri görülmüştür. Enkapsülasyon yapılan aygıtlarda ise kalınlıklar arasında sadece %5'lik bir fark gözlemlenmiştir.



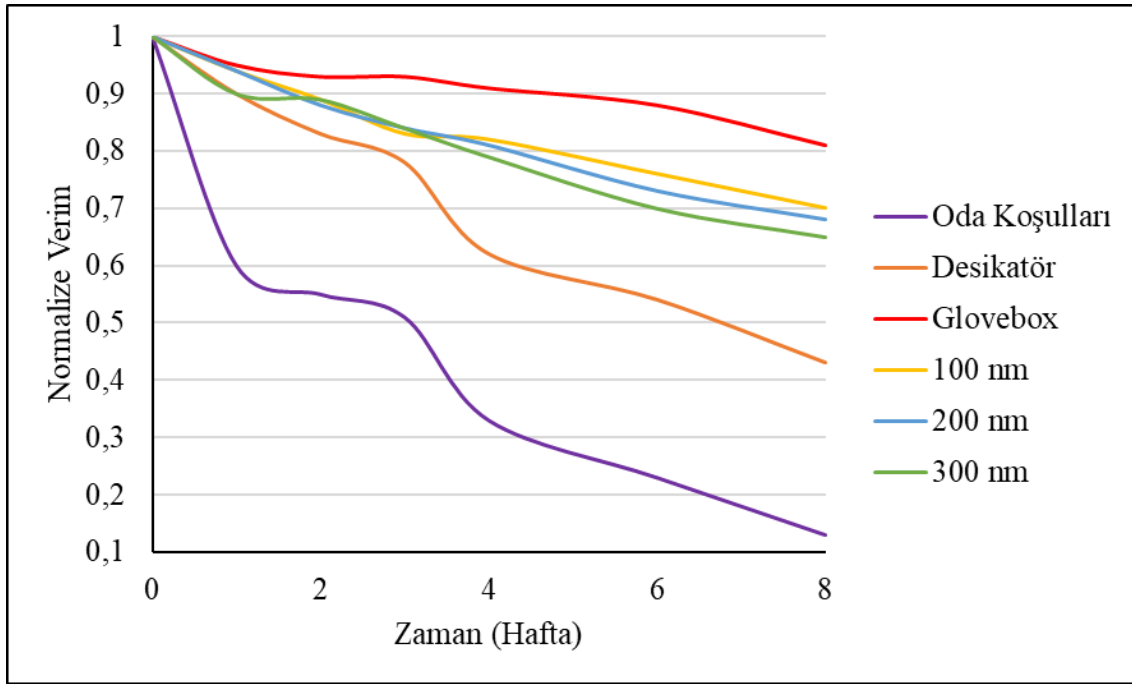
Şekil 4.33. Farklı koşullarda bekletilen hücrelerin V_{oc} -Zaman grafikleri

Açık devre gerilimini etkileyen en büyük faktörün nem olduğu Şekil 4.33. incelendiğinde görülmektedir. Sekizinci hafta ölçüm sonuçlarında neme maruz kalan enkapsülasyonsuz hücrelerde %50'den fazla azalma söz konusu iken neme maruz kalmayan veya enkapsülasyonu gerçekleştirilmiş hücrelerde en fazla %4'lük bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durum enkapsülasyon malzemesi olan PHFBA'nın neme karşı iyi bir bariyer özelliği gösterdiğinin ispatıdır.



Şekil 4.34. Farklı koşullarda bekletilen hücrelerin FF-Zaman grafikleri

Şekil 4.34. incelendiğinde FF'nin hem nemden hem de O_2 'den etkilendiği görülmektedir. Desikatörde bekletilen aygıtlarda yaklaşık olarak %25'lik bir azalma söz konusu iken oda koşullarında bekletilen aygıtlarda yaklaşık %50'lik bir azalma görülmüştür. Bu sonuçlar FF değerinin azalmasında nemin ve O_2 'in eşit oranda etkili olduğunu göstermektedir. PHFBA ile kaplanan aygıtlarda ise kalınlığa bağlı değişimin sadece %2 oranında olduğu görülmüştür.



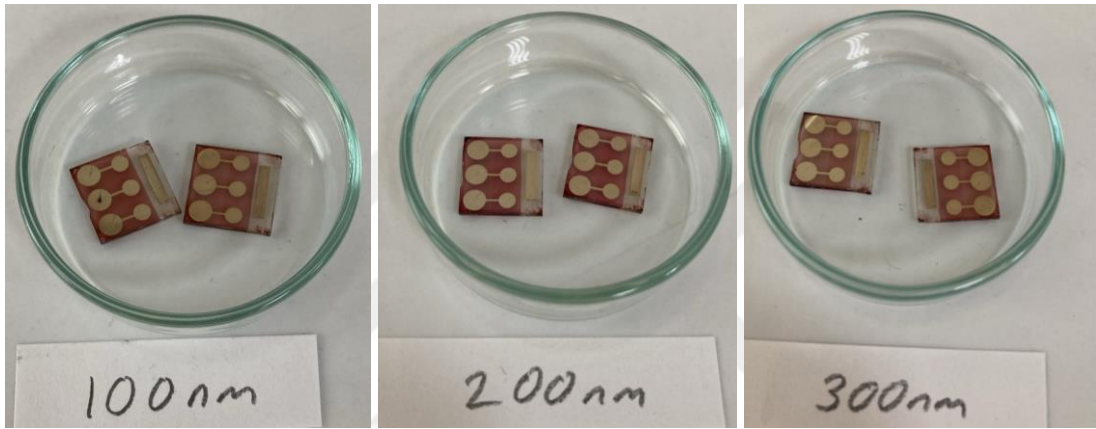
Şekil 4.35. Farklı koşullarda bekletilen hücrelerin Normalize Verim-Zaman grafikleri

Şekil 4.35. incelendiğinde oda koşullarında bekletilen aygıtların, başlangıç verimlerinin yaklaşık olarak %90'ını sekiz hafta sonunda kaybettikleri görülmüştür. Desikatörde bekletilen aygıtlar ise %60 civarı bir verim kaybına uğramıştır. Bu sonuçlara göre ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag yapısındaki bir polimer güneş hücresinin bozunma mekanizmasında O₂'in nemden iki kat daha etkili olduğu söylenebilir. Sekiz hafta sonunda glovebox içerisinde O₂ ve neme maruz kalmayan aygıtların %20 verim kaybına uğradıkları, PHFBA ile 100-200-300 nm kalınlıklarında enkapsülasyon yapılan aygıtların ise %70 civarında verimlerini korudukları tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ile enkapsülasyon işleminin oldukça başarılı olduğu görülmektedir. Enkapsülasyon kalınlıkları arasındaki farkın ise kararlılık üzerinde sadece %5'lik bir fark yarattığı belirlenmiştir.

Aygıtların zamanla bozunmaları, verim ölçümleri ile net bir şekilde tespit edilmekle beraber çıplak gözle bakıldığında da birtakım olumsuzluklar açıkça görülmektedir. Oda koşullarında bekletilen enkapsülasyonsuz aygıtlar oksijene maruz kaldıkça Ag kontaklar üzerinde kararmaların olduğu görülürken diğer aygıtlarda gözle görülen herhangi bir olumsuzluk oluşmamıştır. Aygıtların fotoğrafları Şekil 4.36. ve 4.37.'de verilmiştir.



Şekil 4.36. Farklı koşullarda bekletilen aygıtların üçüncü ay sonunda çekilmiş fotoğrafları



Şekil 4.37. PHFBA ile farklı kalınlıklarda kaplanmış aygıtların oda koşullarında dört ay bekletildikten sonra çekilen fotoğrafları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

- ✓ Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Ag yapısındaki polimer güneş hücrelerinde ETT olarak kullanılan ZnO için en uygun sentez yönteminin sol-jel olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Sol-jel yöntemi için yapılan optimizasyon çalışmasında en uygun koşulların
 - 0.1 M konsantrasyon,
 - 2000 rpm kaplama hızı ve
 - 150 °C tavlama sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ %10 Au içeren güneş hücresi ile referans hücreye göre %15'ten fazla verim artışı sağlanmıştır. Bu değer çalışma başlangıcında hedeflenen %10 değerinden daha da fazladır.
- ✓ Sekiz hafta süresince yapılan kararlılık testlerinde oda koşulları ile desikatörde bekletilen hücreler karşılaştırıldığında, hücrelerin bozunma mekanizmasında O₂'in nemden iki kat daha etkili olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Enkapsülasyon çalışmaları sonucunda PHFBA polimerinin aygıtlar üzerinde başarılı bir şekilde kaplanabildiği ve fonksiyonel grupların korunduğu FTIR ve XPS analizleri ile tespit edilmiştir.
- ✓ Kesikli iCVD sisteminde gerçekleştirilen HFBA polimerleştirilmesi ile kaplanan filmlerin O₂ ve nem için iyi birer bariyer özelliği gösterdiği bulunmuştur.
 - 100, 200 ve 300 nm kalınlıkları arasında kararlılık testleri açısından sadece %5'lik bir fark olduğu, dolayısıyla 100 nm kalınlığında PHFBA kaplamasının enkapsülasyon işlemi için yeterli olduğu belirlenmiştir.
 - Kaplama hızı dikkate alındığında da (yaklaşık 20 nm/dk) kalınlık miktarının artmasıyla proses süresinin artacağı görülmekte ve bu nedenle de 100 nm'nin yeterli olduğu düşünülmektedir.
 - Ayrıca bu güneş hücresi yapısının cam yerine esnek yüzeyler üzerine büyütülmesi söz konusu olduğunda enkapsülasyon gereksinimi aygıtın her iki yüzeyi için de gerekli olacaktır. Bu durumda enkapsülasyon kalınlığının artması aktif tabakaya ulaşan foton miktarının azalmasına

neden olur. Dolayısıyla optimum bariyer kalınlığının 100 nm olarak belirlenmesi ileride yapılabilecek çalışmalarda akım yoğunluğuna negatif etki yaratmayacağını göstermektedir.

5.2 Öneriler

- ✓ Yapılmış olan literatür taramasına göre, bu çalışma güneş hücrelerinin enkapsülasyonu konusunda Türkiye’de yapılmış olan ilk tezdır. En iyi bilgilerimize göre PHFBA polimerinin organik güneş hücreleri için bariyer özellikleri daha önce test edilmemiştir. Bulduğumuz sonuçlara göre PHFBA polimeri oldukça umut vadeden bir enkapsülasyon malzemesidir. Literatür incelendiğinde organik-inorganik çok katmanlı bariyerlerin, tek katmanlı bariyerlere göre daha etkili olduğu görülmektedir. Kullanılan bu PHFBA polimeri de başka bir inorganik malzeme ile çok katmanlı şekilde kullanılarak daha etkili bir bariyer oluşumu sağlanabilir.
- ✓ PHFBA polimeri iyi sonuç vermekle beraber, içerdiği F’un olumsuz çevresel etkileri vardır. Ayrıca kullanılan HFBA monomerinin buhar basıncı yüksektir ve bu durum çalışma ortamında sağlık açısından sakınca yaratabilir. Dolayısıyla F içermeyen başka hidrofobik polimerlerin de bariyer özellikleri araştırılabilir.
- ✓ Kullanılan bu sistem, daha yüksek verime sahip fakat ticarileşmesi için kararlılık problemlerinin üzerinden gelinmesi gereken diğer organik tabanlı güneş hücrelerine de uygulanabilir.
- ✓ Enkapsüle edilen aygıtların kararlılık testleri tamamen oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aygıtların yüksek sıcaklık ve nem koşullarında bekletilmesi ile hızlandırılmış yöntemler uygulanabilir.
- ✓ Küresel şekilde sentezlenmiş olan np’lerin yerine farklı geometrik şekillerde sentezler yapılması ile nanopartikül şeklinin verim üzerindeki etkisi incelenebilir.
- ✓ Literatür incelendiğinde TiO₂’e, PEDOT:PSS’e ve P3HT:PCBM’e Au ve Ag katkılanması yapılan çalışma sayısının oldukça fazla olduğu görülmekle beraber ZnO’ye katkılama çalışması oldukça az sayıdadır. Farklı metalik nanopartiküllerin farklı tampon tabakalara olan katkılama çalışmaları çeşitlendirilerek bu konudaki araştırmalar genişletilebilir.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 2013, Alternatif Enerji Kaynakları, Geliştirilmiş 3. Basım, *Nobel Yayıncılık*, Ankara, 45.
- Adams W. G. ve Day, R. E., 1876, IX. The action of light on selenium, *Proceedings of the Royal Society of London*, 25, 113-117.
- Ahmad, J., Bazaka, K., Anderson, L. J., White, R. D., Jacob, M. V., 2013, Materials and methods for encapsulation of OPV: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 104-117.
- Anonymous, 2020a [<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200104.pdf>, Eriřim Tarihi: 25 Mayıs 2021].
- Anonymous, 2020b [<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/> Ziyaret Tarihi: 23 Kasım 2020]
- Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Lau, K. K. S., Tenhaeff, W., Xu, J., Gleason, K. K., 2010, Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Materials Today*, 13 (5), 26-33.
- Atwater, H. A. ve Polman, A., 2010, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nature Materials*, 9, 205-213.
- Baek, W. H., Yang, H., Yoon, T. S., Kang, C. J., Lee, H. H., Kim, Y. S., 2009, Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1263-1267.
- Bag, M., Banerjee, S., Faust, R., Venkataraman D., 2016, Self-healing polymer sealant for encapsulating flexible solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 145, 418-422.
- Bai, Y., Zhao, C., Guo, Q., Zhang, J., Hu, S., Liu, J., Hayat, T., Alsaedi, A., Tan, Z., 2019, Enhancing the electron blocking ability of n-type MoO₃ by doping with ptype NiO_x for efficient nonfullerene polymer solar cells, *Organic Electronics*, 68, 168-175.
- Bakker, R., Verlaan, V., van der Werf, C. H. M., Rath, J. K., Gleason, K. K., Schropp, R. E. I., 2007, Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate, *Surface & Coatings Technology*, 201, 9422-9425.
- Becquerel, E., 1839, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, *Comptes Rendus*, 9, 561-567.
- Bekçi, D. R., Karılı, A., Çakır, A. Ç., Sarıca, H., Gülođlu, A., Güneş, S., Ela, ř. E., 2012, Comparison of ZnO interlayers in inverted bulk heterojunction solar cells, *Applied Energy*, 96, 417-421.

- Bell, J. T. ve Mola, G. T., 2014, Improved charge transport in P3HT:PCBM bulk heterojunction PV cell under ambient environment, *Physica B: Condensed Matter*, 437, 63-66.
- Bobeco, E., Mercaldo, L. V., Morvillo, P., Usatii, I., Noce, M. D., Lancellotti, L., Sasso, C., Ricciardi, R., Veneri, P. D., 2020, Evaporated MoO_x as General Back-Side Hole Collector for Solar Cells, *Coatings*, 10 (763), 1-12.
- Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2015a, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 8. Basım, Kenan Genel, *Nobel Yayıncılık*, Ankara, 726.
- Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2015b, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 8. Basım, Kenan Genel, *Nobel Yayıncılık*, Ankara, 559-560.
- Channa, I. A., Distler, A., Zaiser, M., Brabec, C. J., Egelhaaf, H. J., 2019, Thin Film Encapsulation of Organic Solar Cells by Direct Deposition of Polysilazanes from Solution, *Advanced Energy Materials*, 9 (1900598), 1-10.
- Chapin, D.M., Fuller, C. S., Pearson, G. L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *Journal of Applied Physics*, 25, 676-677.
- Chen, F. C., Ko, C. J., Wu, J. L., Chen, W. C., 2010, Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (12), 2426–2430.
- Chen, L., Wang, S., Han, C., Cheng, Y., Qian, L., 2015, Performance improvement of inverted polymer solar cells by incorporating Au and ZnO nanoparticles bilayer plasmonic nanostructure, *Synthetic Metals*, 209, 544-548.
- Cheng, Y. J., Yang, S. H., Hsu, C. S., 2009, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chemical Reviews*, 109 (11), 5868–5923.
- Cheun H., Berrigan, J. D, Zhou, Y., Fenoll, M., Shim, J., Fuentes-Hernandez, C., Sandhage, K. H., Kippelen, B., 2011, Roles of thermally-induced vertical phase segregation and crystallization on the photovoltaic performance of bulk heterojunction inverted polymer solar cells, *Energy & Environmental Science*, 4, 3456-3460.
- Choubey, P. C., Oudhia, A., Dewangan, R., 2012, A review: Solar cell current scenario and future trends, *Recent Research in Science and Technology*, 4 (8), 99-101.
- Chi, D., Lu, S., Xu, R., Liu, K., Cao, D., Wen, L., Mi, Y., Wang, Z., Lei, Y., Qu, S., Wang, Z., 2015, Fully understanding the positive roles of plasmonic nanoparticles in ameliorating the efficiency of organic solar cells, *Nanoscale*, 7 (37), 15251-15257.
- Chiu, M. Y., Jeng, U. S., Su, M. S., Wei, K. H., 2010, Morphologies of Self-Organizing Regioregular Conjugated Polymer/Fullerene Aggregates in Thin Film Solar Cells, *Macromolecules*, 43, 428-432.

- Çabuk, N., 2012, Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Süper Su İtici Nano Kaplama Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, 18.
- Çengel, Y. ve Boles, M. A., 2008, Termodinamik Mühendislik Yaklaşımıyla, 5. Baskı, Pınarbaşı, A., *Güven Bilimsel*, İzmir, 2.
- Delgado, J. L., Bouit, P. A., Filippone, S., Herranz, M. A., Martin, N., 2010, Organic photovoltaics: a chemical approach, *Chemical Communications*, 46, 4853-4865.
- Dennler, G., Lungenschmied, C., Neugebauer, H., Sarıçiftçi, N. S., Latreche, M., Czeremuskin, G., Wertheimer, M. R., 2006, A new encapsulation solution for flexible organic solar cells, *Thin Solid Films*, 511-512, 349-353.
- Devi, B. P., Das, S. K., Tai, Y., 2017, Investigation of the effect of copper nanoparticles incorporated in ZnO buffer layer of inverted organic solar cell, *Advanced Materials Letters*, 8 (12), 1150-1155.
- Duncan, T. V., 2011, Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1-24.
- Foe, K., Namkoong, G., Samson, M., Younes, E. M., Nam, I., Abdel-Fattah, T. M., 2014, Stability of High Band Gap P3HT : PCBM Organic Solar Cells Using TiO_x Interfacial Layer, *International Journal of Photoenergy*, 784724, 1-6.
- Foukal, P. V., 2004, Solar Astrophysics: Second, Revised Edition, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 65.
- Fu Y. ve Tsai, F. Y., 2011, Air-stable polymer organic thin-film transistors by solution-processed encapsulation, *Organic Electronics*, 12, 179-184.
- Fung, D. D. S. ve Choy, W. C. H., Green Energy and Technology, Organic Solar Cells Materials and Device Physics, Choy, W. C. H., *Springer-Verlag*, London, 11-13.
- Gaume, J., Taviot-Gueho, C., Cros, S., Rivaton, A., Therias, S., Gardette, J. L., 2012, Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 240-249.
- Geankoplis, C. J., 2011, Taşınma Süreçleri ve Ayırma Süreci İlkeleri, *Güven Bilimsel*, 4. Baskı, İzmir, 441-443.
- Ghosh, S. K. ve Pal, T., 2007, Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications, *Chemical Reviews*, 107 (11), 4797-4862.
- Gleason, K. K., 2015, CVD Polymers Fabrication of Organic Surfaces and Devices, *Wiley-VCH*, Weinheim, Description.

- Gleason, K. K., 2020, Nanoscale control by chemically vapour- deposited polymers, *Nature Reviews Physics*, 2, 347-364.
- Gollu, S. R., Sharma, R., Srinivas, G., Kundu, S., Gupta, D., 2016, Incorporation of silver and gold nanostructures for performance improvement in P3HT:PCBM inverted solar cell with rGO/ZnO nanocomposite as an electron transport layer, *Organic Electronics*, 29, 79-87.
- Grossiord, N., Kroon, J. M., Andriessen, R., Blom, P. W. M., 2012, Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices, *Organic Electronics*, 13, 432-456.
- Gupta, M. ve Gleason, K. K., 2006, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) Thin Films, *Langmuir*, 22, 10047-10052.
- Gupta, S. K., Sharma, A., Banerjee, S., Gahlot, R., Aggarwal, N., Deepak, Garg, A., 2013, Understanding the role of thickness and morphology of the constituent layers on the performance of inverted organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 116, 135–143.
- Güneş, S. ve Sarıçiftçi, N. S., 2007, An Overview of Organic Solar Cells, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 25 (1), 1-16.
- Güney, H. Y., Avdan, Z., Yetkin, H., 2019, Optimization of annealing temperature and the annealing effect on life time and stability of P3HT:PCBM-based organic solar cells, *Materials Research Express*, 6 (4), 045103.
- Gürsoy, M., 2018, Döner Yataklı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Polimerik Nanokaplamaların Sentezi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, 18.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2016, Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.
- Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z., Karaman, M., 2016, Initiation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Polymerization by Tert-Butyl Peroxide in a Planar PECVD System, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (4), 438-446.
- He, Y., Li, Z., Li, J., Zhang, X., Liu, C., Li, H., Shen, L., Guo, W., Ruan, S., 2014, The role of Au nanorods highly efficient inverted low band gap polymer solar cells, *Applied Physics Letters*, 105 (223305), 1-5.
- Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., Fernig, D. G., 2007, Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra, *Analytical Chemistry*, 79 (11), 4215-4221.
- Heremans, P., Cheyns, D., Rand, B. P., 2009, Strategies for Increasing the Efficiency of Heterojunction Organic Solar Cells: Material Selection and Device Architecture, *Accounts of Chemical Research*, 42 (11), 1740-1747.

- Hermenau, M., Schubert, S., Klumbies, H., Fahlteich, J., Müller-Meskamp, L., Leo, K., Riede, M., 2012, The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 97, 102-108.
- Hsu, F. C., Lin, Y. A., Li, C. P., 2021, Stable polymer solar cells using conjugated polymer as solvent barrier for organic electron transport layer, *Organic Electronics*, 89 (106008), 1-6.
- Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J., Yong, K., 2015, Enhancing stability of perovskite solar cells to moisture by the facile hydrophobic passivation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (31), 17330-17336.
- Idigoras, J., Aparicio, F. J., Contreras-Bernal, L., Ramos-Terron, S., Alcaire, M., Sanchez-Vallencia, J. R., Borrás, A., Barranco, A., Anta, J. A., 2018, Enhancing Moisture and Water Resistance in Perovskite Solar Cells by Encapsulation with Ultrathin Plasma Polymers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (14), 11587-11594.
- Jeffries-El, M., McCullough, R. D., 2007, Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization, 3. Basım, Skotheim, T. A., Reynolds, J. R., *CRC Press*, 9-1.
- Karaarslan, A. ve Gezen, M., 2017, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi Türkiye Örneği, *Ekin Yayınevi*, Ankara, 3-11.
- Karaman, M., Gürsoy, M., Kuş, M., Özel, F., Yenel, E., Gökdoğan Şahin, Ö., Demir Kıvrak, H., 2017, Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications, Karaman, M., Gürsoy, M., *Wiley-VCH*, Weinheim, 23-66.
- Karaman, M. ve Yenice, E., 2015, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly (2, 2, 3, 4, 4, 4-hexafluorobutyl acrylate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 21, 188-195.
- Katz, K. A, Mescheloff, A., Visoly-Fisher, I., Galagan, Y., 2016, Light intensity dependence of External Quantum Efficiency of fresh and degraded organic photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 144, 273–280.
- Kelsall, R., Hamley, I. W. ve Geoghegan, M., 2005, Nanoscale Science and Technology, *John Wiley & Sons*, 56-130..
- Kılıç, F. Ç., 2015, Güneş Enerjisi, Türkiye'deki Son Durumu ve Üretim Teknolojileri, *Mühendis ve Makina*, 56, 671, 28-40.
- Kırmacı, E., Dinçalp, H., Saltan, G. M., Kıran, M., Zafer C., 2018, Small biomolecule dopant retinals: Electron blocking layer in P3HT:PCBM type organic solar cells, *Synthetic Metals*, 236, 8-18.
- Kichartz, T., Agostinelli, T., Campoy-Quiles, M., Gong, W., Nelson, J., 2012, Understanding the Thickness-Dependent Performance of Organic Bulk

Heterojunction Solar Cells: The Influence of Mobility, Lifetime, and Space Charge, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 3470-3475.

- Kim B. J., Han, D., Yoo, S., Im, S. G., 2017, Organic/inorganic multilayer thin film encapsulation via initiated chemical vapor deposition and atomic layer deposition for its application to organic solar cells, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (3), 892-897.
- Kim, C. H., Cha, S. H., Kim, S. C., Song, M., Lee, J., Shin, W. S., Moon, S. J., Bahng, J. H., Kotov, N. A., Jin, S. H., 2011, Silver Nanowire Embedded in P3HT:PCBM for High-Efficiency Hybrid Photovoltaic Device Applications, *ACS Nano*, 5 (4), 3319-3325.
- Kim, J. H., Park, S. K., Lee, J. W., Yoo, B., Lee, J. K., Kim, Y. H., 2014, Hydrophobic Perfluoropolymer Thin-film Encapsulation for Enhanced Stability of Inverted Polymer Solar Cells, *Journal of the Korean Physical Society*, 65 (9), 1148-1152.
- Kim, N., Jr. Potscavage, W. J., Sundaramoorthi, A., Henderson, C., Kippelen, B., Graham, S., 2012, A correlation study between barrier film performance and shelf lifetime of encapsulated organic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 140-146.
- Kuwabara, T., Nakashima, T., Yamaguchi, T., Takahashi, K., 2012, Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments, *Organic Electronics*, 13, 1136-1140.
- Kyaw, A. K. K., Sun, X. W., Jiang, C. Y., Lo, G. Q., Zhao, D. W., 2008, An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer, *Applied Physics Letters*, 93 (221107), 1-3.
- Lattante, S., 2014, Electron and hole transport layers: Their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells, *Electronics*, 3 (1), 132-164.
- Le Donne, A., Dilda, M., Crippa, M., Acciarri, M., Binetti, S., 2011, Rare earth organic complexes as down-shifters to improve Si-based solar cell efficiency, *Optical Materials*, 33, 1012-1014.
- Li, B., Wang, M., Subair, R., Cao, G., Tian, J., 2018, Significant Stability Enhancement of Perovskite Solar Cells by Facile Adhesive Encapsulation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (44), 25260-25267.
- Li, G., Zhu, R., Yang, Y., 2012, Polymer solar cells, *Nature Photonics*, 6, 153-161.
- Li, S., Li, Z., Zhang, X., Zhang, Z., Liu, C., Shen, L., Guo, W., Ruan, S., 2016, Performance enhancement of organic photovoltaic devices enabled by Au nanoarrows inducing surface plasmonic resonance effect, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 24285-24289.

- Li, X., Choy, W. C. H., Lu, H., Sha, W. E. I., Ho, A. H. P., 2013, Efficiency Enhancement of Organic Solar Cells by Using Shape-Dependent Broadband Plasmonic Absorption in Metallic Nanoparticles, *Advanced Functional Materials*, 23, 2728–2735.
- Li, X., Choy, W. C. H., Xie, F., Zhang, S., Hou, J., 2013, Room-temperature solution-processed molybdenum oxide as a hole transport layer with Ag nanoparticles for highly efficient inverted organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 6614-6621.
- Li, X., Deng, Z., Yin, Y., Zhu, L., Xu, D., Wang, Y., Teng, F., 2014, Efficiency enhancement of polymer solar cells with Ag nanoparticles incorporated into PEDOT:PSS layer, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25, 140-145.
- Liang, Z., Zhang, Q., Wiranwetchayan, O., Xi, J., Yang, Z., Park, K., Li, C., Cao, G., 2012, Effects of the Morphology of a ZnO Buffer Layer on the Photovoltaic Performance of Inverted Polymer Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 22 (10), 2194-2201.
- Lin, R., Miwa, M., Wright, M., Uddin, A., 2014, Optimisation 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.
- Lin, Z., Chang, J., Jiang, C., Zhang, J., Wu, J., Zhu, C., 2014, Enhanced inverted organic solar cell performance by post-treatments of solution-processed ZnO buffer layers, *RSC Advances*, 4, 6646-6651.
- Liu, S., Meng, F., Xie, W., Zhang, Z., Shen, L., Liu, C., He, Y., Guo, W., Ruan, S., 2013, Performance improvement of inverted polymer solar cells by dopin Au nanoparticles into TiO₂ cathode buffer layer, *Applied Physics Letters*, 103 (233303), 1-4.
- Liu, Z., Lee, S. Y., Lee, E. C., 2014, Copper nanoparticle incorporated organic bulk-heterojunction solar cells, *Applied Physics Letters*, 105, (223306) 1-6.
- Lu, L., Luo, Z., Xu, T., Yu, L., 2013, Cooperative Plasmonic Effect of Ag and Au Nanoparticles on Enhancing Performance of Polymer Solar Cells, *Nano Letters*, 13, 59–64.
- Lv, Y., Zhang, H., Liu, R., Sun, Y., Huang, W., 2020, Composite encapsulation enabled superior comprehensive stability of perovskite solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (24), 27277-27285.
- Lyod, M. T., Olson, D. C., Lu, P., Fang, E., More, D. L., White, M. S., Reese, M. O., Ginley, D. S., Hsu, J. W. P., 2009, Impact of contact evolution on the shelf life of organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7638-7642.
- Maake, P. J., Bolokang, A. S., Arendse, C. J., Vohra, V., Iwuoha, E. I., Motaung, D. E., 2020, Metal oxides and noble metals application in organic solar cells, *Solar Energy*, 207, 347-366.

- Mahendia, P., Chauhan, G., Wadhwa, H., Kandhol, G., Mahendia, S., Srivastava, R., Sinha, O. P., Clemons, T. D., Kumar, S., 2021, Study of induced structural, optical and electrochemical properties of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl-ester (PCBM) and their blend as an effect of graphene doping, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 148 (109644) 1-9.
- Martin, T. P., Lau, K. K. S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., O'Shaughnessy, W. S., Gleason, K. K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface & Coatings Technology*, 201, 9400-9405.
- Mittal, V., 2013, Encapsulation Nanotechnologies, Mittal, V., *John Wiley & Sons-Scrivener Publishing*, New Jersey- Massachusetts, xiii.
- Morfa, A. J., Rowlen, K. L., Reilly, T. H., Romero, M. J., Van de Lagemaat, J., 2008, Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics, *Applied Physics Letters*, 92 (013504), 1-4.
- Mutlu, A., Can, M., Tozlu, C., 2019, Performance improvement of organic solar cell via incorporation of donor type self-assembled interfacial monolayer, *Thin Solid Films*, 685, 88-96.
- Nifikorov, M. P., Strzalka, J., Darling, s. B., 2013, Delineation of the effects of water and oxygen on the degradation of organic photovoltaic devices, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 110, 36-42.
- Noh, S., Suman, C. K., Lee, D., Kim, S., Lee, C., 2010, Study of Buffer Layer Thickness on Bulk Heterojunction Solar Cell, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (10), 6815-6818.
- Norrman, K., Madsen, M. V., Gevorgyan, S. A., Krebs, F. C., 2010, Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 16883-16892.
- Notarianni, M., Vernon, K., Chou, A., Aljada, M., Liu, J., Motta, N., 2014, Plasmonic Effect of Gold Nanoparticles in Organic Solar Cells, *Solar Energy*, 106, 23-37.
- Ntwaeaborwa O. M., Zhou, R., Qian, L., Pitale, S. S., Xue, J., Swart, H. C., Holloway, P. H., 2012, Post-fabrication annealing effects on the performance of P3HT:PCBM solar cells with/without ZnO nanoparticles, *Physica B*, 407, 1631-1633.
- Ouyang, J. ve Xia, Y., 2009, High-performance polymer photovoltaic cells with thick P3HT:PCBM films prepared by a quick drying process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (9), 1592-1597.
- Öztürk, H., 2012, Güneş Enerjisi ve Uygulamaları, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, ii-36.
- Özyurt, D., 2012, Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, 11.

- Pacholski, C., Kornowski, A., Weller, H., 2002, Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (7), 1188-1191.
- Park, H. Y., Ryu, I., Kim, J., Jeong, S., Yim, S., Jang, Y. S., 2014, PbS Quantum Dot Solar Cells Integrated with Sol-Gel-Derived ZnO as an n-Type Charge-Selective Layer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 17374–17382.
- Pekdemir, S., 2019, Metalik Nanopartiküllerin Kendiliğinden Düzenlenmesiyle Üretilen Heteroyapıların Plazmonik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erciyes Üniversitesi, 3.
- Petruczk, C. D., Chen, N., Gleason, K. K., 2014, Closed Batch Initiated Chemical Vapor Deposition of Ultrathin, Functional, and Conformal Polymer Films, *Langmuir*, 30, 4830-4837.
- Pierson, H. O., 1999, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, 2. Baskı, *Noyes Publications- William Andrew Publishing*, New Jersey- New York, 25-68.
- Pillai, S. ve Green, M. A., 2010, Plasmonics for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1481-1486.
- Qian, Y. Q., Bin Y. D., Ling, Z. S. Yan, H., Zheng, X., Wei, G., Xing, F., Fang, L. Z., Yu, H. Q., Rong, X. X., 2014, UV-ozone-treated MoO₃ as the hole-collecting buffer layer for high-efficiency solution-processed SQ:PC₇₁BM photovoltaic devices, *Chin. Phys. B*, 23 (3), 038405-1-5.
- Ragoussi, M. E. ve Torres, T., 2015, New generation solar cells: concepts, trends and perspectives, *Chemical Communications*, 51, 3957-3972.
- Reeje-Yayan, B., Kovacik, P., Yang, R., Sojudi, H., Uğur, A., Kim, D. H., Petruczk, C. D., Wang, X., Liu, A., Gleason, K. K., 2014, A Route Towards Sustainability Through Engineered Polymeric Interfaces, *Advanced Materials Interfaces*, 1400117, 1-30.
- Rostek, A., Mahl, D., Epple, M., 2011, Chemical composition of surface-functionalized gold nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 4809-4814.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578-580.
- Sahdan, M. Z., Malek, M. F, Alias, M. S., Kamuruddin, S. A., Norhidayah, C. A., Sarip, N., Nafarizal, N., Rusop, M., 2015, Fabrication of inverted bulk heterojunction organic solar cells based on conjugated P3HT:PCBM using various thicknesses of ZnO buffer layer, *Optik*, 126 (6), 645-648.

- Sarkar, S., Culp, J. H., Whyland, J. T., Garvan, M., Misra, V., 2010, Encapsulation of organic solar cells with ultrathin barrier layers deposited by ozone-based atomic layer deposition, *Organic Electronics*, 11, 1896-1900.
- Scheichl, R., Klopffer, M. H., Benjelloun-Dabaghi, Z., Flaconnèche, B., 2005, Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis, *Journal of Membrane Science*, 254, 275-293.
- Schlothauer, J., Jungwirth, S., Köhl, M., Röder, B., 2012, Degradation of the encapsulant polymer in outdoor weathered photovoltaic modules: Spatially resolved inspection of EVA ageing by fluorescence and correlation to electroluminescence, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 102, 75-85.
- Shajamid, P., Anjusree, S., Ameen, M. Y., Reddy, V. S., 2017, Performance enhancement of polymer solar cells by incorporating Ag nanoparticles at ITO/MoO₃ buffer layer interface, *Semiconductor Science and Technology*, 32 (6), 065010.
- Shirvani, M. ve Naji, L., 2021, Interface engineering of electrochemically deposited ZnO nanorods as electron transport layer in polymer solar cells using organic dyes, *Materials Chemistry and Physics*, 259 (124064), 1-13.
- Singh, A., Dey, A., Das, D., Iyer, P. K., 2017, Combined influence of plasmonic metal nanoparticles and dual cathode buffer layers for highly efficient rrP3HT:PCBM-based bulk heterojunction solar cells, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 6578-6587.
- Singh, I., Madhwal, D., Kumar, J., Bhatia, C. S., Bhatnagar, P. K., Mathur, P. C., 2011, Effect of thermal annealing on the efficiency of poly (3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cells, *Journal of Nanophotonics*, 5 (053504), 1-8.
- Sondergaard, R. R., Makris, T., Lianos, P., Manor, A., Katz, E. A., Gong, W., Tuladhar, S. M., Nelson, J., Tuomi, R., Sommeling, P., Veenstra, S. C., Rivaton, A., Dupuis, A., Teran-Escobar, G., Lira-Cantu, M., Sapkota, S. B., Zimmermann, B., Würfel, U., Matzarakis, A., Krebs, F. C., 2012, The use of polyurethane as encapsulating method for polymer solar cells—An inter laboratory study on outdoor stability in 8 countries, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 292-300.
- Spee, D. A., Rath, J. K., Schropp, R. E. I., 2013, Encapsulation Nanotechnologies, Mittal, V., *John Wiley & Sons- Scrivener Publishing*, New Jersey- Massachusetts 255-289.
- Sun, Y., Takacs, C. J., Cowan, S. R., Seo, J. H., Gong, X., Roy, A., Heeger A. J., 2011, Efficient, Air-Stable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using MoO_x as the Anode Interfacial Layer, *Advanced Materials*, 23, 2226-2230.
- Sung, S. J., Park, J., Cho, Y. S., Gihm, S. H., Yang, S. J., Park, C. R., Enhanced gas barrier property of stacking-controlled reduced graphene oxide films for encapsulation of polymer solar cells, *Carbon*, 150, 275-283.

- Şahan, M., Tokat, Ö., Okur, Y., 2015, Osmaniye’de Günlük Toplam Güneş Işınım Ölçümleri, *SDU Journal of Science*, 10 (2), 97-105.
- Şimşek, B., 2017, Nanoyapılı Süperhidrofobik Tekstil Yüzeyi Modifikasyonu için Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme (iCVD) Yöntemi ile Poli (Hekzafloro Bütül Akrilat) İnce Filmlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, 44-45.
- Şimşek, B. ve Karaman, M., 2020, Initiated chemical vapor deposition of poly(hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces, *Journal of Coatings Technology and Research*, 17 (2), 381-391.
- Tai, Q. ve Yan, F., 2013, Green Energy and Technology, Organic Solar Cells Materials and Device Physics, Choy, W. C. H., *Springer-Verlag*, London, 243.
- Tan, Y., Li, Y., Zhu, D., 2006, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 8, Nalwa, H. S., 9.
- Tapponnier, A., Biaggio, I., Günter, P., 2005, Ultrapure C 60 field-effect transistors and the effects of oxygen exposure, *Applied Physics Letters*, 86 (112114), 1-3.
- Teara, D. O. H., Spanos, C. G., Ridley, P., Kinmond, E. J., Roucoules, V., Badyal, J. P. S., 2002, Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres, *Chemistry of Materials*, 14, 4566-4571.
- Theander, M., Yartsev, A., Zigmantas, D., Sundström, V., Mammo, W., Andersson, M. R., Inganas O., 2000, Photoluminescence quenching at a polythiophene/C₆₀ heterojunction, *Physical Review B*, 61 (19), 12957-12963.
- Tozlu, C., Mutlu, A., Can, M., Havare, A. K., Demiç, Ş., İçli, S., 2017, Effect of TiO₂ modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell, *Applied Surface Science*, 422, 1129-1238.
- Tozlu, C., 2004, Muğla üniversitesinde kurulu şebekeye bağlı fotovoltaik güç sistemlerinin performans analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla Üniversitesi, 10.
- Trost, S., Becker, T., Zilberberg, K., Behrendt, A., Polywka, A., Heiderhoff, R., Görm, P., Riedl, T., 2015, Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells, *Scientific Reports*, 5 (7765), 1-9.
- Turan Kunter, D., (2018), Taze Meyve Sebze Ürünlerinin Modifiye Atmosferde Paketlenmesine Yönelik Ambalaj Malzemesi Geliştirme, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul Teknik Üniversitesi, 24-26.
- Turgut, E. ve Selçuk, K., 2016, Elektrik Enerjisi Üretimi İletimi ve Dağıtımı, 3. Baskı, *Detay Yayıncılık*, Ankara, iii-39.

- Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J., 1951, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55-75.
- Uysal, B. Z., 2003, Kütle Transferi Esasları ve Uygulamaları, 2. Baskı, *Gazi Üniversitesi Yayın No:211*, Ankara, 10.
- Wang, C. C. D., Choy, W. C. H., Duan, C., Fung, D. D. S., Sha, W. E. I., Xie, F. X., Huang, F., Cao, Y., 2012, Optical and electrical effects of gold nanoparticles in the active layer of polymer solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1206-1211.
- Wang, D. H., Kim, D. Y., Choi, K. W., Seo, J. H., Im, S. H., Park, J., H., Park, O. O., Heeger, A. J., 2011, Enhancement of Donor–Acceptor Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles, *Angewandte Chemie*, 123 (24), 5633-5637.
- Wang, W., Pröllner, S., Niedermeier, M. A., Körstgens, V., Philipp, M., Su, B., Gonzalez, D. M., Yu, S., Roth, S. V., Müller-Buschbaum, P., 2015, Development of the Morphology during Functional Stack Build-up of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells with Inverted Geometry, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 602-610.
- Wilderspin, T. J., De Rossi, F., Watson, T. M., 2016, A simple method to evaluate the effectiveness of encapsulation materials for perovskite solar cells, *Solar Energy*, 139, 426-432.
- Wu, J. L., Chen, F. C., Hsiao, Y. S., Chien, F. C., Chen, P., Kuo, C. H., Huang, M. H., Hsu, C. S., 2011, Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *ACS Nano*, 5 (2), 959-967.
- Xie, F. X., Choy, W. C. H., Sha, W. E. I., Zhang, D. Zhang, S., Li, X., Leung, C. W. Hou, J., 2013, Enhanced charge extraction in organic solar cells through electron accumulation effects induced by metal nanoparticles, *Energy & Environmental Science*, 6, 3372-3379.
- Xu, M. F., Zhu, X. Z., Shi, X. B., Liang, J., Jin, Y., Wang, Z. K., Liao, L. S., 2013, Plasmon Resonance Enhanced Optical Absorption in Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells with Metal Nanoparticle-Doped Solution-Processable TiO₂ Layer, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 2935-2942.
- Yan, J., Saunders, B. R., 2014, Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells, *RSC Advances*, 4, 43286-43314.
- Yang, T., Cai, W., Qin, D., Wang, E., Lan, L., Gong, X., Peng, J., Cao Y., 2010, Solution-Processed Zinc Oxide Thin Film as a Buffer Layer for Polymer Solar Cells with an Inverted Device Structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6849-6853.

- Yeom, H. R., Heo, J., Kim, G. H., Ko, S. J., Song, S., Jo, Y., Kim, D. S., Walker, B., Kim, J. Y., 2015, Optimal top electrodes for inverted polymer solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 2152-2159.
- Yılmaz, K., 2020, Geniş Alanda Polimerik İnce Filmlerin Kesikli Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Üretimi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya Teknik Üniversitesi, 35.
- Yılmaz, K., Şakalak, H., Gürsoy, M., Karaman, M., 2019, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(Ethylhexyl Acrylate) Films in a Large-Scale Batch Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 14795-14801.
- Yılmazlar, M., 2020, Bilimin Teknolojideki Uygulamaları, 1. Baskı, Ayvacı, H. Ş., Çepni, S., *Pegem Akademi*, Ankara, 19.
- Yiğit Gezgin, S., 2019, CZTS İnce Film Güneş Pilleri için Plazmonik Etki ile Güneş Pili Veriminin Arttırılması, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Selçuk Üniversitesi, 127-130.
- Yin, J., Zhu, H., Wang, Y., Wang, Z., Gao, J., Mai, Y., Ma, Y., Wan, M., Huang, Y., 2012, A study of ZnO:B films for thin film silicon solar cells, *Applied Surface Science*, 259, 758-763.
- Yu, C. C., Tsai, M. Y., Hsiao, C. N., 2012, Conductive Gas Barriers Prepared by Using Atomic Layer Deposition Technique, *Procedia Engineering*, 36, 562-570.
- Yu, X., Yu, X., Hu, Z., Zhang, J., Zhao, G., Zhao, Y., 2013, Effect of sol-gel derived ZnO annealing rate on light-trapping in inverted polymer solar cells, *Materials Letters*, 108, 50-53.
- Yuan, K., Chen, L., Chen, Y., 2015, In Situ Photocatalytically Heterostructured ZnO-Ag Nanoparticle Composites as Effective Cathode-Modifying Layers for Air-Processed Polymer Solar Cells, *Chemistry A European Journal*, 21, 11899-11906.
- Zafer, C., 2006, Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi, Doktora Tezi, *Güneş Enerjisi Enstitüsü*, Ege Üniversitesi, 22.
- Zhang, C., You, H., Lin, Z., Hao, Y., 2011, Inverted Organic Photovoltaic Cells with Solution-Processed Zinc Oxide as Electron Collecting Layer, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (082302), 1-4.