

KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK FOTOVOLTAİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

Prof. Dr. Ahmet Avcı

Selçuk Üniversitesi Müh-Mim Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Konya
aavci@selcuk.edu.tr

ÖZET

Son zamanlarda, Klasik Silikon Fotovoltaik Piller pahalı olduklarından bunların yerine ucuz ve üretimi kolay Organik Güneş Pilleri (Solar Cells) üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Organik güneş pilleri genel olarak ITO (İndiyum Çinko Oksit) üzerine konjuge polimerler verici (donör), karbon fullerene (C_{60}) alıcı (acceptor) olarak uygulanarak üretilirler. Organik güneş pilleri döndürme kaplama veya püskürtme baskı gibi metotlarla çok geniş alanlara ve esnek plastikler üzerine kaplanarak üretilebilme özelliklerine sahiptirler. ITO oldukça pahalı olduğundan ve tam baskılı fotovoltaik piller için marketlerde satış ihtiyacını karşılayacak bir üretim için uygun olmadıklarından karbon nanotüp gibi iletken malzemeler kullanmak ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada ITO yerine tek cidarlı karbon nano tüpler (SWNT) kullanılarak organik güneş pilleri üretilmiştir. Cam üzerine SWNT filmi kaplanmış, onun üzerine donör olarak PDOT:PSS merkezkaç etkisitle kaplanmış, üzerine acceptor olarak P3HT:PCBM argon gazı altında glove box içerisinde kaplanmıştır. En üste Alüminyum elektrod kimyasal buhar yöntemiyle uygulanmıştır. Elde edilen organik güneş pillerinin verimliliği, fill faktörü, geçirgenliği ve diğer özellikleri bulunmuş ve yorumlanmıştır.

1- GİRİŞ

Karbon fullerene C_{60} keşfeden ve Nobel ödülü kazanan Prof. Richard Smalley bu yüzyılın en önemli teknolojik konusunun enerji kaynağı olduğunu söylemiştir. 2050 yıllarında dünyanın nüfusu 10 milyar civarına erişeceği düşünüldüğünde gelişmekte olan ülkelerin tatlı su ve gıda ihtiyacı bölgesel enerji kaynağına bağlı olacaktır. Petrol kaynaklarının azalması ve istenmeyen sera etkisi, yenilenebilir enerji kaynaklarına ve yeşilliklere olan ilgiyi büyük bir kuvvetle zorlamaktadır. Alternatif enerji kaynağı güneş enerjisini doğrudan elektrığe çeviren güneş pillerinin üretimidir. Organik fotovoltaik güneş pilleri silikon güneş pillerine göre ucuz ve alternatif kaynaklardır. Bundan dolayı güneş pillerinde verimliliği artırmak için hem akademik zeminde hem de endüstri laboratuvarlarında büyük bir efor sarfedilmektedir.

Organik fotovoltaik cihazların (device) cezbedici yapısı konjuge polimerlerin varlığına dayanır. Bu polimerler kaplama işlemiyle (spin coating veya inkjet baskısıyla) geniş bir yüzeyi kaplayacak şekilde ve fleksible olarak plastik zeminler üzerine üretilebilirler.

Konjuge bir polimerin fulleren C_{60} üzerine etki ederek fotoendüklenmiş electron transferinin oluşturduğunun keşfedilmesinden organik fotovoltaik bir cihazın olabileceği düşünülmüş ve

üretimine geçilmiştir. Burada konjuge polimer verici (donor), fullerene C₆₀ alıcı (acceptor) olarak davranmaktadır.

Polimer ile C₆₀ in kimyasal olarak birleşmesi (heterojunction) temeline dayanarak organik fotovoltaiik pillerin üretimi ilk olarak 1993 yılında Heeger ve ekibi [1] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Konjuge polimer ile fullerene C₆₀ in karıştırılması neticesinde bulk formunda alıcı ve verici formasyonundan kaynaklanan yüksek şarj ayrılması ve birleşmesini doğurmaktadır.

Alıcı – verici (Donar-Acceptor) çiftinin en iyi kombinasyonunu ve optimum üretim prosesini bulabilmek için büyük efor sarfedilmektedir. Organik fotovoltaiik pillerin enerji çevirim verimi bir güneş radyasyonu altında % 7 ye yaklaşmaktadır. Bu verim konjuge electron verici olarak polimer poly(3- exylthiophene) (P3HT) nin ve electron alıcı olarak fullerene türevi (6,6)-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) nin kullanılmasıyla elde edilmiştir.

Son zamanlarda tek cidarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) fotovoltaiik özelliklerinden dolayı konjuge polimerler ile karıştırılmasıyla elde edilen polimer güneş pilleri alternative optoelektronik ve elektrokimyasal cihazların geliştirilmesinde kullanılmaya başlamıştır.

Indium-Tin oxide (ITO) genelde polimer fotovoltaiik pillerde hole (+yük) toplayan elektrot olarak kullanılmaktadır. Bunun yanısıra ITO ful baskılı PV pillerde market ihtiyacını karşılama da bire bir üretim prosesine uygun değildir. Ayrıca ITO oldukça pahalıdır.

Bu problemlerin üstesinden gelmek için son zamanlarda araştırmacılar CNT gibi yüksek derecede geçirgenlik özelliği olan CNT lerin diğer malzemeler içerisine dağılması üzerine odaklanmışlardır. CNT filmler mekanik güvenilirlik gösterir. Ve aynı zamanda CNT filmler düşük sıcaklık teknikleri kullanılarak oluşturulabilirler.

Bu yüzden CNT filmler düşük maliyet, geniş üretim alanı ve esneklik gerektiren alternatif uygulamalar için ilgi çekicidir.

Bu çalışmada, kompozit tek cidarlı karbon nanotüplerin (SWNT) ince filmlerinin iletimi ve iletkenliği ile ilgili sonuçlar sunulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı organik PV aygıtlar içerisinde en etkin artı iyon (hole) taşıma tabakaları olarak hareket edecek olan SWNT filmlerin optimum şartlarını tanımlamaktır.

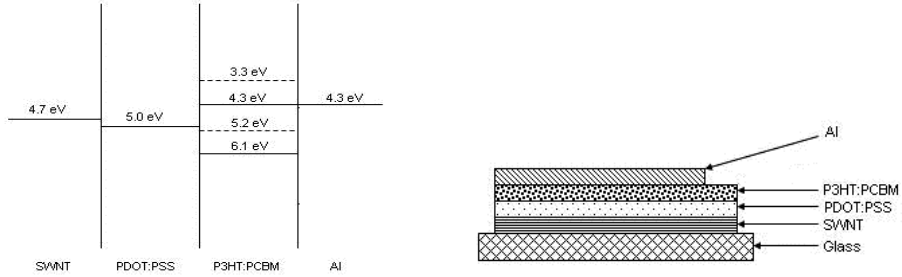
1- SOLAR CİHAZ ÜRETİMİ

Öncelikle Tek cidarlı karbon nanotüp (SWNT) ince film metoduyla aşağıda verilen cam üzerine yerleştirilmiştir.

Saflaştırılmış 2 mg SWNT 10 gr, SDS (Sodium dodecylsulfate) and 1000 ml de-iyonize su içerisinde çözeltildi. Bu çözelti dağılmamış partiküllerin ve büyük nanotüp demetlerinin çözülmesi için sonikatörle 10 saat karıştırıldı. Nanotüp çözeltiden 30 ml (%0.06w) ve 40 ml (0.08w) miktarlar alınarak 220nm porlukta selüloz ester mebrandan geçirilerek filtre edildi. Üretilen SWNT film bir cam üzerine yerleştirildi arkasından bir silindire yuvarlanarak yapışması sağlandı. Sonra 2-3 in-Hg vakum ve 120°C sıcaklık altında bir fırında en az 2 saat

bekletildi. Kür işleminden sonra SWNT filte aseton veya etilen içerisinde daldırılarak selüloz filter çözüldü ve geriye saf SWNT film kaldı.

Bulk heterojunction organik Güneş pili için electron verici olarak poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ve electron alıcı olarak [6,6]-phenyl-C₆₁ butyric acid methyl ester (PCBM) kullanılarak Şekil 1 deki gibi bir yapı üretildi. Ağırlıkça %1 P3HT ve %0.8 PCBM bileşenleri 2 ml klorobenzen içerisinde konsantrte edildi.



Şekil 1. Solar cihazın şematik görünümü ve elektronik enerji seviye diyagramı

Yüksek iletken Poly (3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulphonic acid (PEDOD:PSS) 3000 dev/dak lık bir hızda spin coater ile SWNT film üzerine kaplandı. Buradan alınan yapı 1 saat vakum altında kurutuldu. Daha sonra azot gazı altında glowbox içerisinde alınarak 120° C sıcaklıkta bir plak üzerinde ısıl işlem yapıldı. İçinde P3HT:PCBM bulunan klorobenzen çözültisi glowbox içerisinde PEDOT tabaka üzerine 800 dev/dak hızda spin koater ile uygulandı. Son olarak solar cihaz vakum altında (<10⁻⁷ torr) metal buhar yoğunlaştırıcunun içerisinde alınarak en üst tabakaya 100 nm kalınlığında Al yoğunlaştırıldı. Neticede Şekil 1 deki formda güneş pilinin üretimi tamamlandı.

Üretilen solar cihaz AM 1.5 güneş ışığı aydınlatması altında oda sıcaklığında ölçümler yapılarak bütün fotovoltaik özellikler bulundu.

2- VERİLER VE TARTIŞMA

SWNT/PDOT:PSS/P^{HT}:PCBM /Al katmanlı solar cihaz simule edilmiş AM 1.5 güneş ışığı aydınlatması altında 100 mV/cm² lik bir yüzeyde akım-voltaj (I-V) karekteristikleri elde edildi. Şekil 2 de 30 ml lik ve 40 ml lik çözültülerinden üretilen güneş pillerinin akım-voltaj değişim eğrilerini göstermektedir. 30 ml çözültü lik solar cihazın tipik karekteristikleri, kısa devre akım (short circuit current) değeri değeri I_{sc} = 5.1 mA/cm² ve açık devre voltajı (open-circuit voltage) değeri V_{oc} = 0.27 V, fil faktörü FF= 2.72, güç çevirim verimi η= %1.39 olarak bulunmuştur. 40 ml çözültüye sahip olan solar cihazın tipik karekteristikleri ise, kısa akım (short circuit current) değeri değeri I_{sc} = 3.9 mA/cm² ve açık devre voltajı (open-circuit voltage) değeri V_{oc} = 0.39V , fil faktörü FF= 2.37, güç çevirim verimi η= % 1.54 olarak bulunmuştur.

Bu solar cihazların performansı aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır.

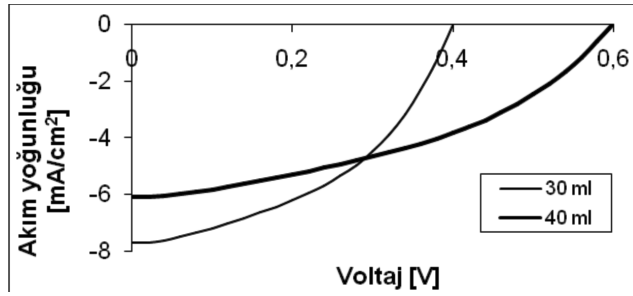
$$\text{Verim, } \eta = I_{cs} V_{oc} FF / P_{in} \quad (1)$$

Burada I_{cs} kısa devre akım, V_{oc} açık devre voltajı, FF fil faktörü ve P_{in} ise gelen ışık gücüdür. Fil Faktör de

$$FF = I_m V_m / I_{cs} V_{oc} \quad (2)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Burada I_m ve V_m , akım- voltaj eğrisinin maksimum güç dikdörtgenini oluşturan I ve V eksenlerindeki değerleridir.

Şekil 1 de üretilen solar cihazın enerji seviye diyagramı da görülmektedir. P3HT:PCBM bileşenlerinin iletken bandının alt enerji seviyesi (LUMO) ve valans bandın en üst seviyesi (HOMO), 3.3 eV ile 6.1 eV arasında değişmektedir. Bu enerji seviyesi diyagramı elektronik yapıda gerekli olan optic aralığın yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. 30 ml (0.06w) ve 40 ml (0.08w) oranlarında SWNT katkılı solar cihazların akım-voltaj karakteristik eğrileri

3- SONUÇLAR

- 1- P3HT/PCBM. içerikli polimer bulk heterojunction güneş pillerinde SWNT hole toplayıcı elektrot olarak kullanılabilirdiği gösterilmiştir.
- 2- Karbon nanotüplerin polimerlerle kullanılması polimerlerde foto uyarıcıların şarj ayrılmasına izin verir.

KAYNAKLAR

1. S.E.Shaheen, C.J.Brabec, N.S.Sarıcıftçı, F.Padinger, T.Fromherz, J.C.Hummelen, Appl.Phys.Lett.,2001,78,841.
2. J.M.Kroon, M.M.Wienk, W.J.H.Verhees, J.C.Hummelen, Thin Sold. Films,2002,403-404,223.
3. M.Svenson, F.Zhang, S.C.Veensta, W.J.H.Verhees, J.C.Hummelen, J.M.Kroon, O.Ingnas, M.R.Anderson, Adv.Mater,2003,15,988.
4. M.M.Wienk, J.M.Kroon, W.J.H.Verhees, J.Knol, J.C.Hummelen, P.A.Van Hall, R.A.J.Janssen, Angew. Chem.Int.Ed.2003,42,3371.
5. Z.Boa, A.Dodabalapur, and A.J. Lovinger, Appl.Phys.Lett., 1195,69,4108.
6. F.Padinger, R.Ritberger, N.S.Sarıcıftçı, Adv.Func.Mater. 2003,13,85.
7. J.Y.Kim, S.H.Kim, H.H.Lee, K.Lee, W.Ma, X.Gong, A.J.Heeger, Adv.Mater. 2006,18,572-576.
8. M.Reyes, K.Kim, D.L.Karoll, Appl.Phys.Lett.2005,87,083 506.
9. W.Ma, C.Yang, X.gong, K.Lee, A.J.Heeger, Adv.Func.Mater. 2005,15,1617-1622.