



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM NOKTACIK TEMELLİ HİBRİT GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK KUANTUM NOKTA YAPILARININ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Esma YENEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2012
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.

Esma YENEL

Tarih: 07.08.2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KUANTUM NOKTACIK TEMELLİ HİBRİT GÜNEŞ PİLLERİNE YÖNELİK KUANTUM NOKTA YAPILARININ ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Esma YENEL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
İkinci Danışman: Doç.Dr. Mahmut KUŞ

2012, 81 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç.Dr. Ziya Erdem KOÇ
Yrd.Doç.Dr. Nuriye KOÇAK

Hibrit güneş pillerinde kullanılmak üzere kolloidal CdSe (çekirdek), $CdSe_xS_{(1-x)}$ (alaşım) kuantum nokta yapılı nanokristallerin sentezi ve karakterizasyonunun hedeflendiği bu tez çalışmasında nanokristaller düşük sıcaklıkta (100 °C) ve tek adımda çift faz metodu ile elde edildi. Güneş pillerindeki kullanımlarına uygun yüzey aktif maddeler (piridin, tiyofen) ile sentezlenen nanokristallerin UV-Vis, floresans, TEM, XRD, SAXS ve AFM analizleri ile karakterizasyonu yapıldı. Boyutları 3 ile 10 nm arasında değişen nanopartiküllerin hibrit piller için uygun bir organik malzeme olan P3HT ile hazırlanan karışımı ITO cam üzerine elektron transferine elverişli katmanlarla birlikte film şeklinde kaplanarak bunların hibrit pilleri hazırlandı ve bu pillerin akım-voltaj ölçümleri yapıldı. Çalışma sonucunda hedeflenen alaşım yapılı nanokristaller çift faz metoduyla tek dağılımlı olarak başarılı bir şekilde elde edilip hibrit pillerde kullanılarak piridin pillerden 0.009426 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.949650 FF ile % 0.001522 verim; tiyofen kaplı pillerden 0.004775 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.411076 FF ile % 0.002198 verim elde edildi. Bu tez çalışması TÜBİTAK 109T881 numaralı proje tarafından desteklendi.

Anahtar Kelimeler: CdSe-P3HT, $CdSe_xS_{(1-x)}$ alaşım sentezi, çift faz metodu, hibrit güneş pilleri, kuantum nokta yapılı nanokristal (QD)

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF QUANTUM DOTS FOR HYBRID SOLAR CELLS

Esma YENEL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Second Advisor: Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

2012, 81 Pages

Jury
Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Assoc.Prof.Dr. Ziya Erdem KOÇ
Asst.Prof.Dr Nuriye KOÇAK

In this thesis, synthesis and characterization of colloidal CdSe (core) and $CdSe_xS_{(1-x)}$ (alloy) QDs for hybrid solar cell were done. Nanocrystals were obtained at one step and low temperature (100 °C) based on well known two phase method. Characterization of nanocrystals were carried out with UV-Vis, fluorescense spectra, TEM, XRD, SAXS and AFM analysis. Piridine and tiophene were used as surfactant due to suitable for hybrid solar cells. Nanoparticles 3 nm by 10 nm and P3HT (a suitable organic material for hybrid solar cells) were mixed. They were coated on ITO glass with other convenient materials for electron transfer to form HSC. After that current-voltage (I-V) measurements of this cells were performed. The result of this study, alloy nanocystals were obtained successfully as monodisperse by way of two phase method and in their usage on HSC, from piridine capped cell, short circuit current 0.009426 mA/cm^2, FF 0.949650 and EQE 0.001522 %; from tiophene capped cell, short circuit current 0.004775 mA/cm^2, FF 0.411076 and EQE 0.002198 % were obtained. This thesis was supported by TUBITAK project number 109T881.

Keywords: CdSe-P3HT, hybrid solar cells, quantum dot (QD), synthesis of $CdSe_xS_{(1-x)}$ alloy, two phase method

ÖNSÖZ

Yüksek lisansım boyunca desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, beni yönlendiren saygıdeğer danışman hocam sayın Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve değerlendirilmesinde maddi ve manevi çok büyük yardımlarını gördüğüm, engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, kendimi geliştirmemde en büyük pay sahibi olan ikinci danışmanım sayın Doç.Dr. Mahmut KUŞ hocama teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisansım boyunca gerek laboratuvar alt yapısını açarak gerekse yurt içi ve yurt dışı cihaz eğitimleri ve projelerine dahil ederek gelişmeme katkı sağlayan değerli hocam Prof.Dr Mustafa ERSÖZ'e ayrıyeten minnettar olduğumu belirtmek isterim. Tez çalışmam boyunca her zaman yanımda olan ve ilgisi ve desteğiyle beni yönlendiren çok değerli hocam sayın Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm ekip arkadaşlarımdan başta Arş. Gör. Canan BAŞLAK, Arş. Gör. Serhad TİLKİ, Uzm. Faruk ÖZEL olmak üzere tüm Arge ekibine ve katkısı geçen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi her konuda çok büyük desteğini gördüğüm, ilgisi ve sevgisiyle beni ayakta tutan ve büyük bir sabır ve özveri ile çalışmalarıma katkıda bulunan sevgili nişanlım Arş.Gör.Dr. Evren YILDIZTUGAY'a ve beni bugünlere getiren, her zaman yanımda olan ve olmasını istediğim sevgili aileme, bana göstermiş oldukları sabır ve her türlü destekten ötürü saygı ve sevgilerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi destek sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü'ne (BAP-10201151 nolu proje) ve TÜBİTAK'a (109T881 nolu proje) katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Esma YENEL
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

1.1. Kuantum Nanokristaller 3
1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri 3
1.1.2. Kuantum nanokristallerin floresans özellikleri 7
1.2. Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemleri ve Yüzeylerinin İşlevsel Hale Getirilmesi 8
1.2.1. Kuantum nanokristallerin sentez yöntemleri 8
1.2.1.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez 9
1.2.1.2. Misel metodu ile nanokristal sentezi 10
1.2.1.3. Solvatermal metot 10
1.2.1.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez 11
1.2.2. Kuantum nanokristallerin yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi 11
1.2.2.1. Ligand değişim metodu 12
1.2.2.2. Hidrofobik etkileşim metodu 13
1.2.2.3. Silika kaplama metodu 13
1.3. Kuantum Nokta Yapılı Nanokristallerin Uygulama Alanları 14
1.3.1. Kuantum nokta yapılı nanokristallerin biyoteknolojik uygulamaları 14
1.3.2. Kuantum nokta yapılı nanokristallerin ışık veren diyot teknolojisindeki (LED) uygulamaları 17
1.3.3. Kuantum nanokristallerin güneş pili uygulamaları 18
1.4. Güneş Pilleri ve Kuantum Nanokristaller 19
1.4.1. Güneş pillerinin çalışma prensibi ve elektrik oluşumu 19
1.4.2. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi 21
1.4.2.1. Birinci nesil güneş pilleri (Tek kristal silisyum güneş pilleri) 22
1.4.2.2. İkinci nesil güneş pilleri (İnce film teknolojisi) 23
1.4.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri 23
1.4.2.4. Dördüncü nesil güneş pilleri 28
1.5. Organik-İnorganik Hibrit Güneş Pilleri 29
1.5.1. Pil yapısı ve çalışma prensibi 29
1.5.2. Donör-akseptör (verici-alıcı) malzemeler 31
1.5.3. CdSe kuantum nanokristal esaslı hibrit güneş pili çalışmalarına dair literatür özeti 34

2. MATERYAL VE METOT **41**

2.1 Kullanılan Kimyasallar 41

2.2. Kullanılan Cihazlar 41
2.3. Yapısal Analiz Yöntemleri 41
2.3.1. UV-görünür bölge absorpsiyon tekniği 41
2.3.2. Floresans tekniği 42
2.3.3. X Işınları saçılması (XRD) 42
2.3.4. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu HR-TEM tekniği 42
2.3.5. Atomik güç mikroskobu (AFM) tekniği 42
2.4. Nokta Yapılı Kuantum Nanokristallerinin Eldesi 43
2.4.1. CdSe nanokristallerinin sentezi 43
2.4.1.1. Kadmiyum kaynağı olarak kullanılan kadmiyum miristatın (CdMA) sentezi 44
2.4.1.2. Selenyum kaynağı olarak kullanılan NaHSe'nin sentezi 44
2.4.2. $CdSe_xS_{(1-x)}$ (Alaşım) nanokristallerinin sentezi 45
2.5. Nanokristallerin Sentezi Sırasında Kullanılacak Yüzeyaktif Maddenin Belirlenmesi 47
2.6. Hibrit güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu 48
2.6.1. Kullanılan organik yarıiletkenler 48
2.6.1.1. PEDOT:PSS [Poli (3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)] 48
2.6.1.2. P3HT (Poli-3-hekzil tiyofen) 48
2.6.2. Camların temizlenmesi 49
2.6.3. Filmlerin kaplanması 49
2.6.4. Tanımlamalar 52

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

3.1. Yapısal Analizler 55
3.1.1. UV-görünür bölge ve floresans analizleri 55
3.1.2. X ışınları analizleri 60
3.1.3. HR-Tem analizleri 61
3.1.4. AFM analizleri 63
3.2. Güneş Pili Performansları 65
3.2.1.Güneş pilleri için I-V ölçümleri 66
3.2.1.1.Piridin kaplı CdSe-P3HT içerikli pillerin I-V grafikleri 66
3.2.1.2.Piridin kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği 67
3.2.1.3.Tiyofen kaplı CdSe-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği 68
3.2.1.4. Tiyofen kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği 68
3.2.1.5. Işık altında tüm pillerin karşılaştırılması 69

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 71

4.1.Sonuçlar 71
4.2. Öneriler 71

5. KAYNAKLAR 73

ÖZGEÇMİŞ 81

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler **Açıklamalar**

$h\nu$	: Işık (foton)
λ	: Dalga boyu
η	: Toplam pil verimi
°C	: Santigrat derece

Kısaltmalar

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
cd	: Kandela
CdMA	: Kadmiyum miristat
CdS	: Kadmiyum sülfür
CdSe	: Kadmiyum selenür
$CdSe_xS_{(1-x)}$	: Kadmiyum selenür sülfür
CdTe	: Kadmiyum tellür
DSSC	: Boya sensörlü güneş pili
E_f	: Fermi enerji düzeyi
E_g	: Enerji aralığı
EL	: Elektrolüminesans
EQE	: Dış kuantum verimi
e_v	: Elektrovolt
FF	: Dolum faktörü
FITC	: Floresein izotiyosiyanat
FRET	: Förster rezonans enerji transferi
HDA	: Hegzadesilamin
HOMO	: En yüksek enerjili dolu molekül orbital
HSC	: Hibrit güneş pili
I^-/I_3^-	: İyodür/triiyodür redoks çifti
IPCE	: Foton-akım dönüşüm verimi
ITO	: İndiyum katkılı kalay oksit
I_{sc}	: Kısa devre akımı
Impp	: Maksimum güç noktasındaki akım
LED	: Işık yayan diyot
MEH-PPV	: Poli[2-metoksi-5-(2-etilhegziloksi)-1,4-fenilenvinilen]
MPP	: Maksimum güç noktası
NC	: Nanokristal
nm, μm	: Nanometre, mikrometre
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
P3HT	: Poli-3-hekzil tiyofen
PCBM	: [6,6]-Fenil C_{61} bütirikasit metil ester
PCE	: Güç dönüşüm verimi
PEC	: Fotoelektrokimyasal pil

PEDOT	: [Poli (3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)]
PEG	: Polietilenglikol
PFO	: Polifluoren
PL	: Fotolüminesans
PPV	: Polifenilenvinilen
QD	: Kuantum nokta yapılı nanokristal
TCB	: Triklorbenzen
TiO_2	: Titanyumdioksit
TOP	: Trioktilfosfin
TOPO	: Trioktilfosfinoksit
Voc	: Açık devre gerilimi

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

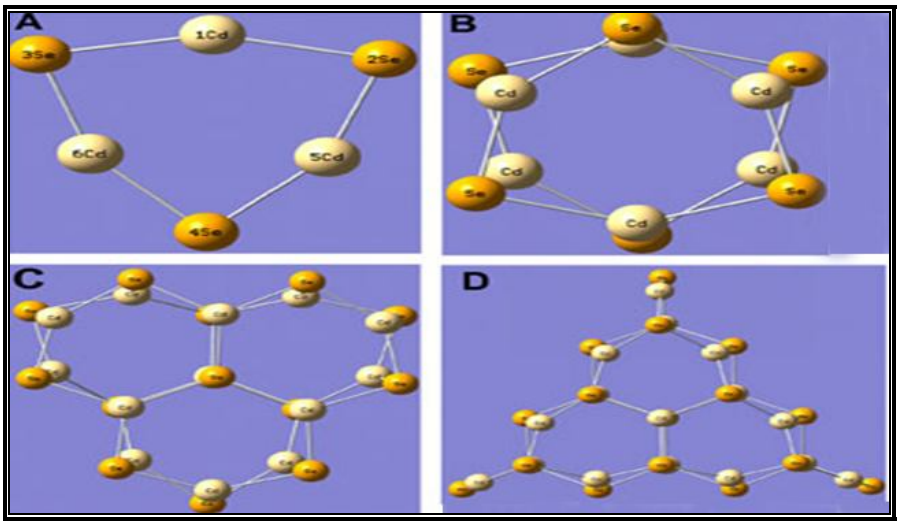
Kuantum noktacıkları, (Quantum Dot) adını ilk kez şu anda Yale Üniversitesi'nde uygulamalı fizik profesörü olan Mark Reed'den almış olmakla beraber, ilk kez Bell Laboratuvarı'nda çalışırken Louis E.Brus tarafından keşfedilmiştir (Brus, 1984). Kuantum nanokristalleri yarı iletkenler olarak bilinen malzeme sınıfının çok özel ve de benzersiz bir alt sınıfını oluştururlar. Boyutlarının atomik düzeyde olması nedeniyle (2 ila 10 nanometre çapında) bilime ve de teknolojiye daha önce hiç görülmemiş özellikler sunar. Bu atomik yapıları nedeniyle bilinen klasik yığın haldeki yarı iletkenler ve klasik atom veya moleküller arasında bir yerde bulunurlar. Yarı iletken nanokristallerin yüksek absorpsiyon katsayılarıyla birlikte boyutlarının ayarlanabilir oluşu kullanımlarının artmasını sağlamıştır. Yarı iletken nanokristaller, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak gösterdikleri farklı optik ve enerjik özelliklerden dolayı nanobiyoteknoloji, nanoelektronikler, lazer sistemleri, optik devreler ve işaretleme gibi çok geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Mansur, 2010). Hali hazırda yarıiletkenleri bu denli kullanışlı ve vazgeçilmez yapan özelliklerin başında gelen üretim sonrasında bazı dış uyarılarla (voltaj ve ısı farkı, foton bombardımanı vs.) kullanım esnasında değiştirilebilen elektriksel iletkenlikleri gelmektedir. Bu ve diğer eşsiz özellikleri yarıiletkenlerin sıkça kullanıldığı görüntüleme endüstrisinde kullanılan LED'lerde kuantum nanokristallerinin kullanılabilirliğini de gündeme getirmiştir. Floresans ışınımlarının geniş bir aralıkta ayarlanabilmesi ise bu alanda kullanımını artırmıştır. Biyoteknolojik uygulamalarda kullanımı ise nanoteknolojideki hızlı gelişmelere paralel olarak ilerlemiştir. Kuantum nanokristallerin ve yarı iletken nanokristallerin tıp ve biyoloji alanında kullanılmasıyla biyogörüntüleme ve hastalıkların teşhis ve takibinde önemli bir adım atılmıştır. Güneş spektrumunun çeşitli dalga boylarına uyum sağlayacak şekilde üretilebilen enerji bant aralığına sahip olması, kuantum nanokristallerin güneş pili çalışmalarında kullanılmasını sağlamış ve bu durum var olan yöntemlere ek olarak çalışmalara yeni bir boyut kazandırıp bilim adamlarının bu konu üzerindeki çalışmalarını artırmıştır. Konjuge edilmiş polimerlerin film formundaki özellikleri ile inorganik yarıiletkenlerin özelliklerini kombine etmesi sayesinde ise organik ve inorganik materyalleri içeren hibrit güneş pillerindeki uygulamalar için çok önemli bir materyal haline gelmiştir (Güneş ve Sariçiftçi, 2008). Yakın gelecekte kuantum nanokristallerin daha geniş uygulama alanlarında yaygınlaşacağı düşünülmektedir.

Dünyanın artan enerji ihtiyacı ve fosil kaynaklarının sınırlı olması, son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Bu durum jeopolitik ve ekonomik nedenlerin sonucu olarak dünya çapında petrol fiyatlarının artması ve geleneksel yollarla elde edilen enerjilerin üretimi boyunca oluşan sera gazı emisyonunun küresel ısınmanın artmasına neden olması yüzündendir. Daha çevreci ve daha az tehdit edici teknolojilerin nükleer gücün yerini alma arzusu özellikle Mart 2011'de Japonya'daki Fukushima nükleer enerji istasyonunda yaşanan son nükleer felaketten sonra birçok ülkeyi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi konusunda bilinçlendirmiştir. Rüzgâr, yakıt hücreleri, güneş pilleri, jeotermal enerji, biyoyakıtlar vb. yenilenebilir enerji kaynakları içinde güneş enerjisi ise, enerji kaynağının tükenmez ve kolayca elde edilebilir olması sebebiyle en ilgi çekici olanıdır. Güneşin 1 saat içinde yeryüzüne yaydığı enerji, insanların 1 yıllık enerji ihtiyacına karşılık gelmektedir. Yeni fotovoltaik teknolojiler şimdilerde birçok ülkede daha çevre dostu enerji kaynaklarına katkı sağlayan bir yaklaşım olarak değerlendirilmekte ve araştırılmaktadır. Bu araştırmalar var olan gelişmiş fotovoltaik teknolojileri uygulamalarını artırmakla kalmayıp aynı zamanda organik fotovoltaikler, boyaya duyarlı güneş pilleri ve hibrit güneş pilleri gibi yeni fotovoltaik yaklaşımların gelişme ve ilerlemesini sağlayıp her zaman ve her yerde ihtiyaç duyulduğunda elde edilebilecek elektrik enerjisinin üretim ve dağıtımını mümkün kılacaktır. Yeni fotovoltaik teknolojilerden biri olan organik-inorganik hibrit piller yarıiletkenlerin eşsiz özellikleri ile organik malzemelerin düşük maliyetli üretim, esneklik gibi özelliklerini birleştirmesi açısından önemlidir. Bu tez çalışmasında da bu tür hibrit güneş pillerinde kullanılmak üzere inorganik kolloidal CdSe, $CdSe_xS_{(1-x)}$ kuantum nokta yapılı nanokristallerinin literatürdeki yöntemlerden farklı olarak düşük sıcaklıkta çift faz metoduna göre elde edilip karakterizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Daha sonra ise elde edilen bu yapılar hibrit güneş pili uygulamasında denenmiştir. Aşağıda kaynak araştırması bölümünde kısaca kuantum nokta yapılı nanokristallerin genel özelliklerinden, sentez yöntemlerinden, kısaca uygulama alanlarından ve bu uygulama alanlarından biri olan güneş pillerinin çalışma prensibi ve gelişiminden kısaca bahsedilip hibrit güneş pillerinde kuantum nokta yapılı nanokristallerin kullanılması açıklanacaktır.

1.1. Kuantum Nanokristaller

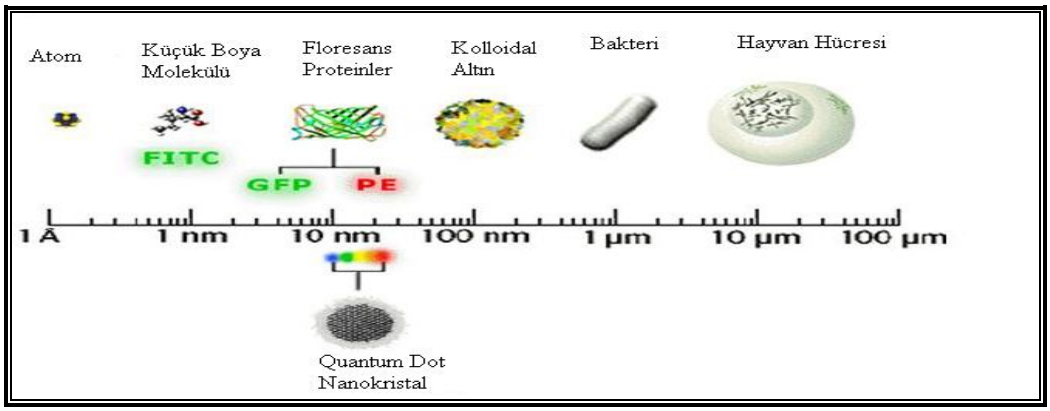
1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri

Kuantum nokta yapılı nanokristaller (Quantum Dots), II–VI veya III–V. grup elementlerinden oluşan ve fiziksel boyutları eksiton Bohr yarıçapından daha küçük olarak tarif edilen nanometre skalasındaki yarıiletken nanokristallerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Teorik hesaplamalarla tahmin edilen CdSe'nin kristal yapısı A- $(CdSe)_3$, B- $(CdSe)_6$, C- $(CdSe)_{13}$ ve D- $(CdSe)_{16}$ (Jose ve ark., 2006)

Yarıiletken kuantum nanokristallerin en çarpıcı özellikleri boyutlarının kontrolüyle optik özelliklerinin değişebilmesidir. Genel olarak kristal çapları 1-10 nm arasında olup optik özellikleri kristal çapına bağlı olarak değişen bu parçacıkların boyutları yaklaşık bir proteininki kadardır (Şekil 1.2) (Jamieson ve ark., 2007).

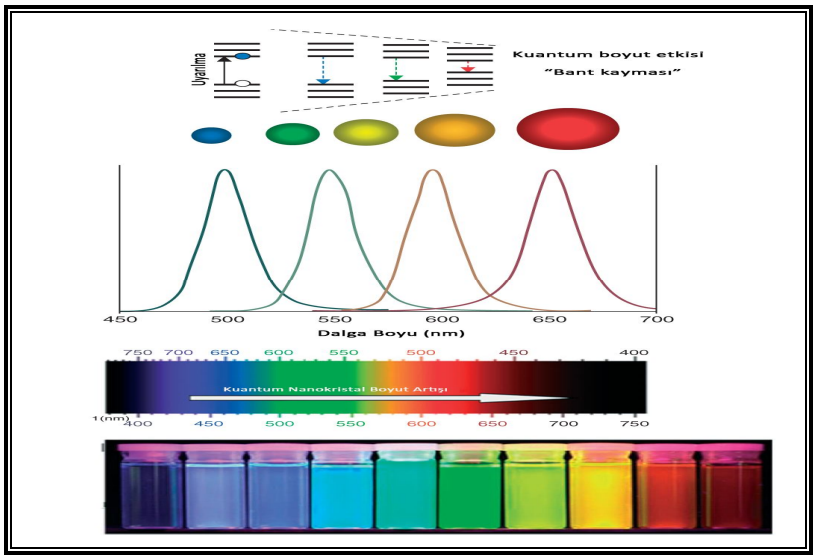


Şekil 1.2. Boyut skalasında kuantum nanokristallerin yerinin gösterimi (Jamieson ve ark., 2007)

İletkenler (metaller), yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak 3 gruba ayrılan inorganik katılarda yarıiletkenler dolu bir bant olan valans (değerlik) bandı ve boş olarak bilinen bir bant olan iletim bandına sahiptir (Murray ve ark., 1993).

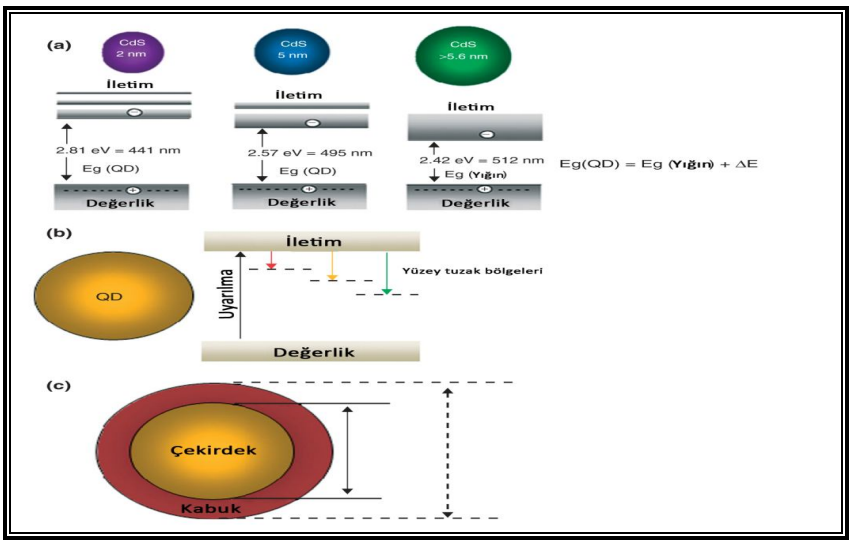
Bir yarıiletkene ışık yollandığında değerlik bandındaki bir elektronu uyarır. Bu elektronun uyarılması için gereken enerji, enerji bant aralığı tarafından gösterilir. Yarıiletkenin enerji aralığından (E_g) daha büyük bir enerji yollandığında ise 1 e^- değerlik bandından iletim bandına geçer ve bu geçiş boyunca değerlik bandına 1 e^- yoksunluğu yani bir boşluk (hole) bırakır. Elektronun oluşan boşluk boyunca hareket ettiği düşünülür. Oluşan boşluğun ise pozitif yükü ve etkili kütlesi olan bir partikül olarak davrandığı varsayılır. Elektron-boşluk çiftinin birbirine elektriksel olarak bağlı olduğu bu yapı eksiton olarak adlandırılır. Uyarılmış elektron enerjisinin fazlasını iletim bandında kaybettiğinden değerlik bandına geri dönerken yaptığı ışıma elektron-boşluk çiftinin (eksiton) birleşimi sayesinde olur (Brus, 1984).

Eksiton yapısı bir yarıiletken kuantum nokta yapılı kristalin enerji bandı aralığı için partikül boyutuna bağlı çalışmaların gelişiminde öncülük yapar. Bir eksiton, küçük boyutlu bir kristalde daha dar bir bölgede oluşacağı için eksitonu sınırlamak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar ve böylece kuantum nokta yapılı nanokristalin enerji bant aralığı artar. Elektron-boşluk çiftinin enerji kaybından dolayı ışık daha yüksek enerjili olan daha kısa dalga boyunda oluşur. Böylece maviye kayma meydana gelir. Bu da gösterir ki kuantum nokta yapılı nanokristalin boyutu azaldıkça absorpsiyon ve emisyon maviye kayar. Yığın halindeki bir yarıiletken kristalin boyutu azaldığında yüzey alanı/hacim oranı artar ve yüzey yapısındaki bu değişiklik optik ve elektronik özellikleri güçlü bir şekilde etkiler. Bir noktadan sonra boyutun yeterince azalmasıyla kristalin elektronik özellikleri yığın bir yapı gibi davranmayı keser. Bu davranış, uzaysal sınırlamalardan dolayı bir partikül içindeki elektronların davranışı olan kuantum sınırlaması etkisinin (Quantum Confinement Effect) bir sonucudur (Murray ve ark., 2000; Ünlü, 2008).



Şekil 1.3. Boyutlarına bağlı olarak nanopartiküllerin optik özelliklerinin değişiminin şematik gösterimi (Mansur, 2010)

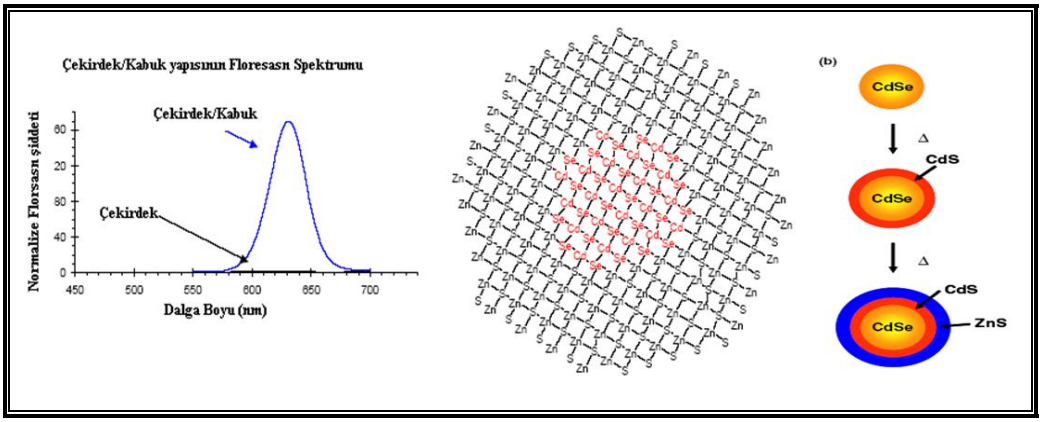
Şekil 1.3'te görüldüğü gibi kuantum nokta yapılı nanokristaller mor ötesi ışınlar altında kuantum sınırlama etkisinden dolayı boyutlarına bağlı olarak farklı renkte ışıma yaparlar. Boyut büyüdükçe kırmızıya kayma olduğu gözlenir.



Şekil 1.4. Bant yapılarının şematik gösterimi
a) Nanokristal boyutunun değişmesi üzerine kuantum sınırlama etkisi
b) QD'lerin bant aralıkları içinde yer alan enerji durumlarını gösteren yüzey tuzak bölgeleri
c) Çekirdek-kabuk yapısındaki bir QD'nin elektronik yapısı (Mansur, 2010)

Kuantum nokta yapılı nanokristallerin boyutlarına bağlı olarak değerlik ve iletim bandı arasındaki geçiş enerjisinin değişmesi (Şekil 1.4a)'da görülmektedir. Ancak bant yapıları, yüzeydeki kusurlar ve gevşeyen bağlar sonucu çok büyük yüzey/hacim oranına sahip olan yapıdaki gerçek kuantum nokta yapılı nanokristal sistemlerinde bu şekilde

değildir. Yüzeydeki atom boşluklarından kaynaklı yüzey tuzak bölgeleri, kuantum nokta yapılı nanokristal bant aralığında yer alan elektronik enerji seviyelerinin görülmesine neden olur (Şekil 1.4b). Yüzeydeki tuzak yapıların fazlalığı, kuantum noktaları içeren aygıtların performansını; düşük floresans kuantum verimi, dar floresans aralığı ve yüklerin yeniden birleşmesi sırasında yanıp sönme gibi durumlarla azaltır. Kolloidal kuantum nokta yapıların bu tuzak durumunun yapısı ilk olarak 1997 yılında Efros ve Rosen tarafından önerilmiştir. Corrillo-Corrion ve ark. 2009'da yayınladıkları kapsamlı çalışmada ise kuantum nokta yapılı nanokristallerin lüminesans ve fotoaktivasyonunu etkileyen parametreleri incelediklerinde yüzeydeki bu kusurlu yapıların emisyon sırasında ışımasız bir dönüşüme yol açarak kuantum verimini azalttığını bulmuşlardır ve yüzeyin kusurlu olmasından kaynaklı bu kararsızlığı minimize etmek veya ortadan kaldırmak için iki veya daha fazla yarıiletkenden oluşan heteroeklemli yapıların kullanıldığını açıklamışlardır. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi bir çekirdek (core) ve onu çevreleyen geniş bant aralıklı bir yarıiletken kabuktan (shell) oluşan bu çekirdek-kabuk (core-shell) yapıları sayesinde nanokristalin yüzeyinde iyileşme olduğu görülmüştür.



Şekil 1.5. Çekirdek ve Çekirdek-Kabuk yapılarının emisyon spektrumlarının kıyaslanması ve CdSe/ZnS Çekirdek-Kabuk yapılı kuantum nokta yapılı kristalin yapısı (Nanobiotechnology Forum, 2003)

CdSe/CdS ve CdSe/ZnSe nanokristallerinden oluşan çekirdek-kabuk yapıları sayesinde % 80-90'lara varan yüksek kuantum verimi gösterdiği bulunmuştur (Talapin ve ark., 2004).

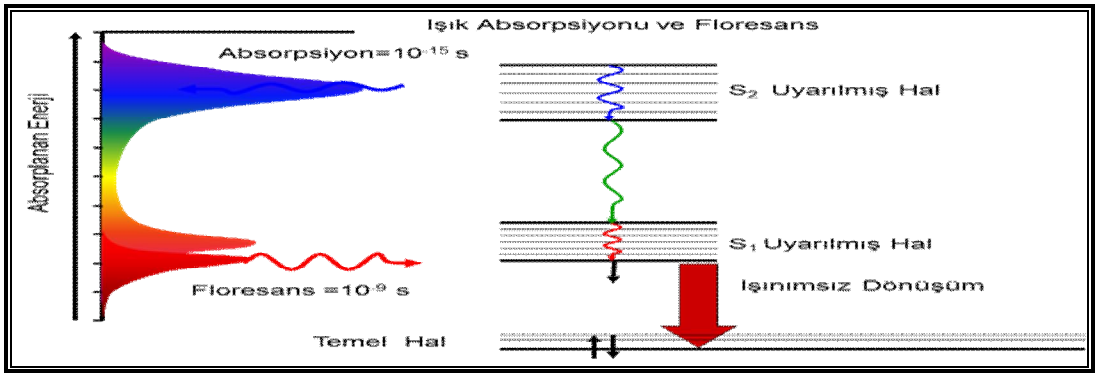
Nanokristal yüzeyleri çevresel etkiler nedeniyle kolaylıkla bozulabildiğinden dış yüzeylerin bir yüzey aktif malzeme ile kaplanmasının da yüzey tuzak bölgelerini azalttığı görülmüştür. Bu yüzey aktif malzemeler kristal yüzeyini dış etkenlere karşı koruduğu gibi doğal yapılarına göre parçacıkların su veya organik solventlerde

çözünmesini de sağlayıp bu sayede yüzeylerine takılabilen istenilen özellikteki işlevsel gruplar kuantum nanokristallerin birçok alanda kullanılmasına imkan tanır (Drbohlavova ve ark., 2009; Qu ve ark., 2001).

1.1.2. Kuantum nanokristallerin floresans özellikleri

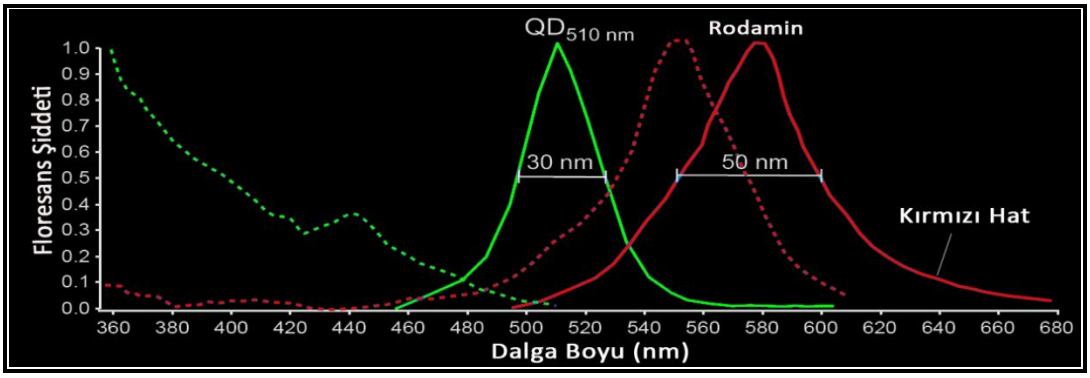
Kuantum nanokristaller çok ciddi floresans özellik göstermekte olup bu durum onların birçok uygulama alanında kullanılmalarına imkân sağlamaktadır. Bu konuyu daha iyi anlamak için floresans olayını kısaca hatırlayacak olursak;

Bir ışığın absorpsiyonu sonucu bir elektron, temel halden uyarılmış hal seviyelerinden birine çıkar ve bir süre burada kaldıktan sonra bir iç dönüşümle uyarılmış hal seviyelerinin en alt tabakasına iner. Buradan temel enerji düzeyine dönerken ya ışıma yaparak döner ki buna floresans denir ya da ışınımsız bir dönüşümle ısı yayarak geri döner (Şekil 1.6).



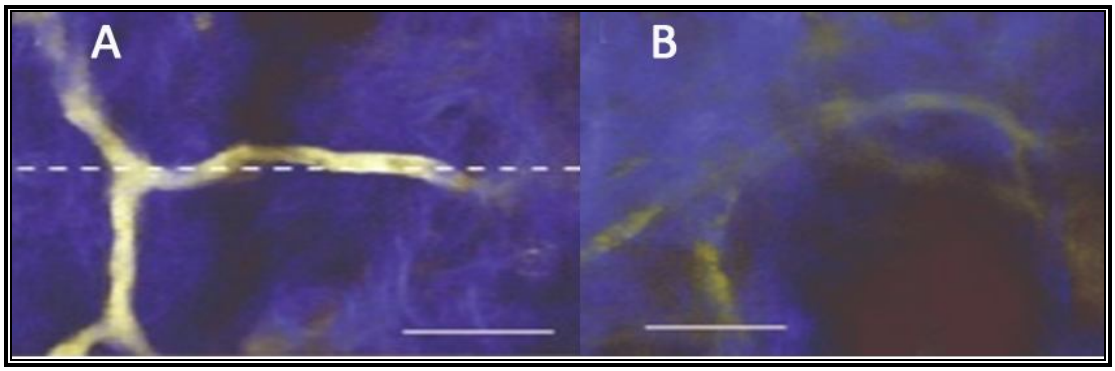
Şekil 1.6. Jablonski diyagramı

Absorplanan her fotondan ışın olarak yayılmayabilir. Bunun ölçüsü kuantum verimi ile ifade edilir. Eğer her absorplanan foton ışınım olarak veriliyorsa kuantum verimi %100 yani 1'dir. İşte kuantum nanokristallerde bu verim çok yüksektir ve bu da onlara çok büyük avantaj sağlar. Örneğin Şekil 1.7'de çok kullanılan bir organik boyar madde olan rodamin ile bir kuantum nanokristalin emisyonu yani floresans şiddetleri karşılaştırılmıştır. Yarı dalga genişliklerine bakılacak olursa kuantum nanokristalin çok daha dar ve keskin bir pik verdiği görülür. Bu dar ve keskin pikler, yapılan farklı dalga boylarındaki ışımaların farklı renklerde net bir şekilde görülmesine olanak sağlar. Rodamin boyar maddesinde ise floresans geniş bir alana yayıldığından farklı dalga boylarındaki ışımalar aynı renkmiş gibi görülür. Yani kuantum nanokristallerdeki spesifiklik yoktur.



Şekil 1.7. Bir kuantum nanokristalin floresansının rhodamine ile kıyaslanması (Jaiswal ve ark., 2003)

Gene burada canlı bir hücredeki kılcal damarların görüntülenmesinde kullanılan bir organik boyar madde olan FITC'ye göre kuantum nanokristallerin ne kadar net bir görüntü sağladıkları görülmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Canlı hücredeki kılcal damarların Quantum Dot (a) ve FITC-Dextran boyası (b) ile görüntülenmesi (Larson ve ark., 2002)

1.2. Kuantum Nanokristallerin Sentez Yöntemleri ve Yüzeylerinin İşlevsel Hale Getirilmesi

1.2.1. Kuantum nanokristallerin sentez yöntemleri

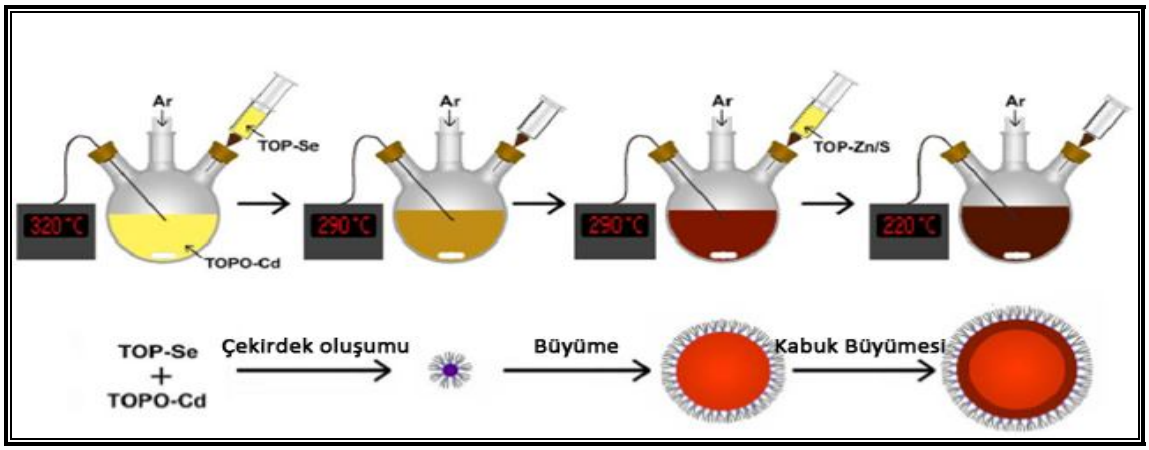
Kuantum nanokristallerin sentezi ilk kez 1982 yılında cam matris içinde yarıiletkenlerin nanokristallerini ve mikrokristallerini büyüten Efros ve Ekinov tarafından yapılmıştır. O zamandan beri, sulu çözelti içeren, yüksek sıcaklıkta organik çözücülerin kullanıldığı ve katı yüzeyler üzerine moleküler film birikiminin olduğu farklı ortamlarda kuantum nanokristallerin hazırlanması için birçok metot rapor edilmiştir (Mansur ve ark., 1995, 1999; Alivisatos, 1996, Crouch ve ark., 2003).

Temelde kuantum nanokristallerin sentezinde 2 yaklaşım vardır. Bunlardan biri olan aşağıdan yukarı (bottom-up) metodu kimyacılar için daha popülerdir. Bu metotta sentez kısaca, iyonik bir başlatıcı ile nanoparçacıkların bir çözelti içerisinde kolloidal oluşumunu sağlamak ve büyümesini kontrol etmek esasına dayanır. Diğer yaklaşım olan yukarıdan aşağıya (top-down) metodu ise mühendisler için daha uygun olup bir yarıiletken yüzeyinden elektrokimyasal veya litografik yöntemlerle 1 ile 10 nm büyüklüğünde parçacıkların oyularak elde edilmesi esasına dayanır. Bu yöntem, çok özel sistemler gerektirdiğinden dolayı maliyeti çok yüksektir. Özel laboratuvar altyapısı gerektirmektedir. Dolayısıyla nanoparçacık sentezinde çalışmalar yukarıda bahsedilen aşağıdan yukarı metodu yönünde yoğunlaşmış ve birçok sentetik yöntem literatüre kazandırılmıştır. İyonik başlatıcıları kapsayan sentetik yöntemler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Yüksek Sıcaklıkta Organometalik Başlatıcılar ile Sentez
- Misel Metodu ile Nanokristal Sentezi
- Solvatermal Metot
- İki Fazlı Reaksiyon Ortamında Sentez

1.2.1.1. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez

Yüksek sıcaklıktaki çözelti ortamına organometalik başlatıcının enjeksiyon ile ilave edilmesine dayanan sentez yöntemidir. Bu yöntemde, havasız ortam ve yüksek sıcaklık en önemli şartlardır. Cd kaynağı ve Se, Te veya S kaynağı N_2 veya Ar atmosferinde, çok yüksek sıcaklıkta Trioktilfosfin (TOP), Trioktilfosfinoksit (TOPO) yüzey aktif maddelerinde çözülmektedir. Şekil 1.9'da görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta (320 ˚C civarı) çekirdekleşmenin başladığı, 290 ˚C gibi daha düşük bir sıcaklıkta nanokristallerin makroskobik nitelikte kontrollü bir şekilde büyümesinin gerçekleştiği bu sentez metodu çok etkili olup, günümüzde hala kullanılmaktadır (Murray ve ark., 1993; Peng ve ark., 2000). Bununla birlikte Cd kaynağı olarak kullanılan dimetilkadmiyumun toksisitesi ve sıcaklık kontrolünün zorluğu araştırmacıları farklı sentez metotları bulmaya yöneltmiştir (Mekis ve ark., 2003).



Şekil 1.9. Yüksek sıcaklıkta organometalik başlatıcılar ile sentez prosedürü (Bailey ve ark., 2003)

1.2.1.2. Misel metodu ile nanokristal sentezi

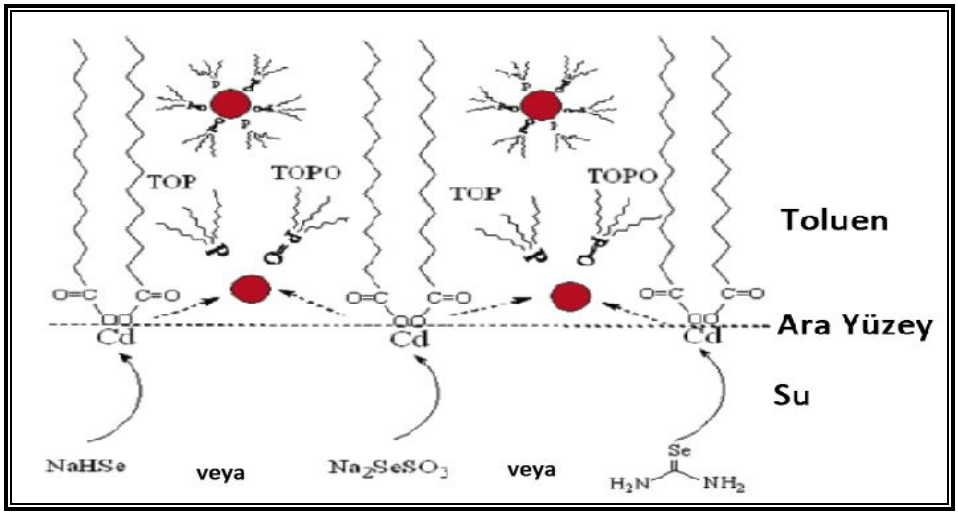
Kristal yüzeyinde ikincil bir reaksiyon ile miseller oluşturularak yüzeyin pasifleştirilmesi sonucunda büyümenin şeklinin ve hızının kontrol edildiği sentez yöntemidir. Bu yöntemin en büyük olumsuzluğu elde edilen nanoparçacıkların kristal yapılarında bozuklukların fazlaca görülmesi ve floresans verimlerinin düşük olmasıdır (Pileni, 1993; Quinlan ve ark., 2000; Pinna ve ark., 2001).

1.2.1.3. Solvatermal metot

Bu metot, yüksek basınç altında ve kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklık uygulanan bir çözücü içinde nanoparçacıkların eldesine dayanır. Yüksek basınç, normal ortamda çözücü içinde tam çözünemeyen katı çıkış maddelerinin çözünmesini ve reaksiyona girmesini hızlandırır. Parçacık büyüklüğü, kullanılan çıkış maddeleri ve çözücü oranının değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Bu metodun kullanılması ile değişik yapıya sahip birçok nanoparçacık sentezlenebilir. Bu metodun en büyük avantajı yüksek basınç ve sıcaklıkta çözünürlüğün sağlanabilmesidir. Ancak bu sentezler otoklavlar içinde yapıldığından aynı reaksiyon ortamı için sistematik çalışma yapılamamaktadır (Li ve ark., 1999; Tang ve ark., 2003).

1.2.1.4. İki fazlı reaksiyon ortamında sentez

Bu reaksiyonlar birbiri ile karışmayan iki sıvı yüzeyi arasında nanoparçacık oluşumu temeline dayanır (Şekil 1.10). Fazın biri genelde su diğeri ise toluen, hegzan vb. organik çözücülerdir. Reaktiflerden bir tanesi suda diğeri organik fazda çözülerek sıcaklığa bağlı olarak parçacık büyümesi ara faz yüzeyinde gerçekleşmektedir. Su fazından ara yüzeye gelen çıkış maddesi, ara yüzeyde organik fazdaki reaktif ile parçacığı oluşturmakta ve yüzey aktif maddenin etkisi ile organik faza geçmektedir. S, Se, Te gibi anyonik türler su fazında, metal atomları ise önceden organik yüzey aktif bir madde ile çözünebilir hale getirildiğinden organik fazda yer alır. Bu yöntem düşük sıcaklıkta uygulanabildiği gibi otoklav içinde de rahatlıkla uygulanabildiğinden ve yüksek kalitede nanokristal oluşumu sağladığından diğer tekniklere oranla çok daha revaçtadır (Qiang ve ark., 2005; Pan ve ark., 2005).

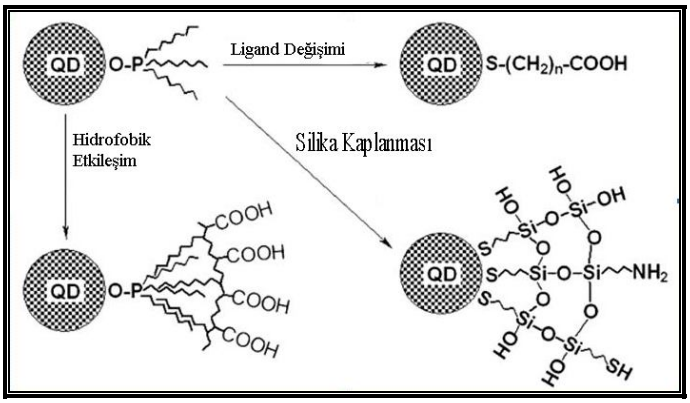


Şekil 1.10. Toluen-su ara yüzeyinde CdSe nanokristallerinin oluşma mekanizması (Pan ve ark., 2007)

1.2.2. Kuantum nanokristallerin yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi

Kuantum nanokristallerin sentezlenmesinin önemli olduğu kadar yüzeylerinin işlevsel hale getirilebilmesi de oldukça önemlidir. Çünkü nanokristaller kullanım alanlarına göre belli maddeler ile etkileşime girebilmeli ve bunun için de yüzeyleri işlevsel gruplar içermelidir. Örneğin yüzeyi oleik asit ile kaplamış bir nanokristal bu hali ile polar yüzeylere yapışamayacağından hibrit güneş pilleri gibi film katmanları içeren uygulamalarda kullanılamaz. Yine kuantum nanokristallerin biyolojik

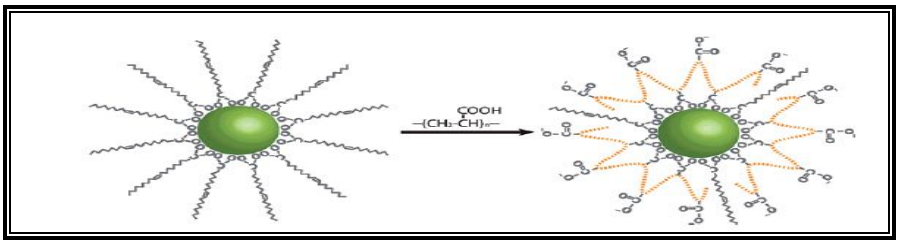
uygulamalarda kullanılabilmeleri için de biyolojik moleküllerle etkileşebilecek yüzeye sahip olmaları gerekir. Bunun için nanokristal yüzeylerinin, etkileşmesi istenilen malzemelere göre uygun ligandlar ile değiştirilmesi ya da belli reaksiyonlar ile yüzey aktif maddeler üzerine belli gruplar takılması gerekmektedir. Bu amaçla uygulanan metotlar aşağıda verilmiştir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Kuantum nanokristallerin yüzeylerinin işlevsel hale getirmek için uygulanan metotlar (Yu ve ark., 2006)

1.2.2.1. Ligand değişim metodu

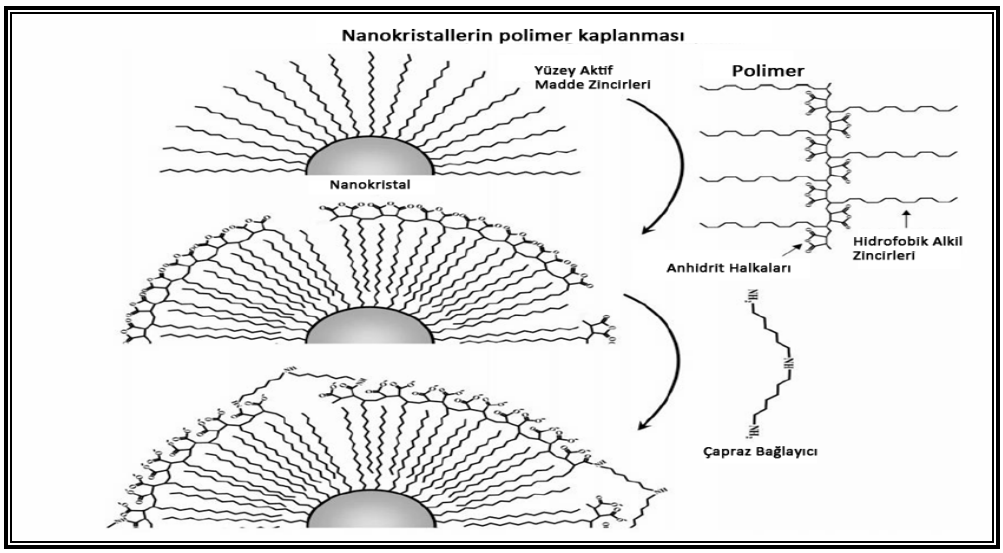
Bu yöntemde organik yüzey aktif madde ile kaplı kuantum nokta yapılı nanokristal (QD), karboksilik asit, aminoasit gibi karboksil grubu içeren veya merkaptoasit gibi tiyol grubu içeren bir molekülle etkileştirilir ve yüzey aktif maddenin uç kısımları bu gruplara bağlanarak biyolojik moleküllerin polar yüzeyine rahatça bağlanabilecek bir hale getirilmiş olur (Şekil 1.12) (Tierui ve ark., 2007; Guo-Yu ve ark., 2007).



Şekil 1.12. Oleik asit kaplı nanokristalin yüzeyinin poliakrilik asitle yer değişimi (Tierui ve ark., 2007)

1.2.2.2. Hidrofobik etkileşim metodu

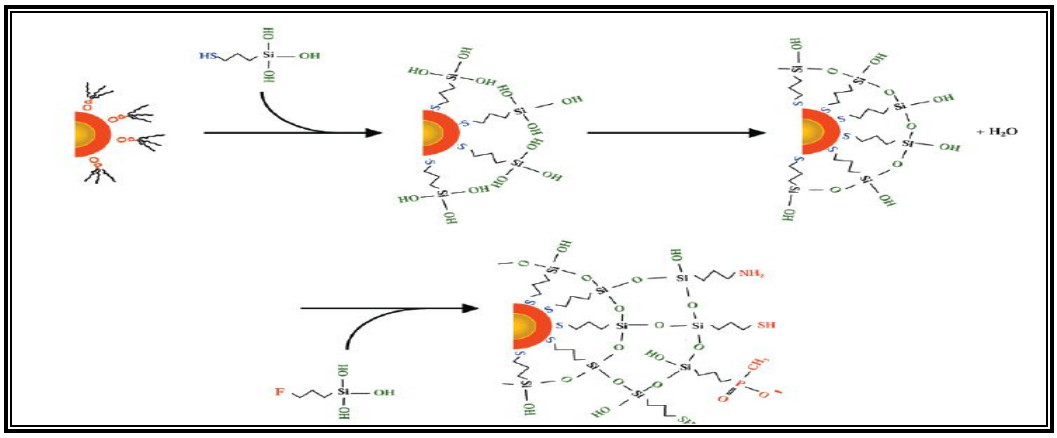
Hidrofobik etkileşim metodunda ise hidrofobik yüzey aktif maddeye sahip nanoparçacığın dış yüzeyi ligand değişimi olmadan korumaya alınıp işlevsel hale getirilir. Bu yöntemde kuantum nanokristal amplifilik yani hem hidrofilik hem hidrofobik grup içeren bir madde ile etkileştirilir. Sonra ortama bir çapraz bağlayıcı eklenip bu sayede hidrofobik grupların iç içe girmesi sağlanır. Reaksiyona girmeyen hidrofilik gruplar ise dış yüzeyde toplanır ve böylece suda çözünebilir hale getirilmiş olur (Şekil 1.13) (Teresa ve ark., 2004).



Şekil 1.13. Hidrofobik bir nanokristalin yüzeyinin polimaleik anhdirit türevi ile korumaya alınması (Teresa ve ark., 2004)

1.2.2.3. Silika kaplama metodu

Kuantum nanokristalleri suda çözünebilir hale getirmek amacıyla kullanılan bir diğer metot silika kaplama metodudur. Bu yöntemde metalalkoksitlerle soljel prosesine göre muamele edilen kuantum nanokristaller, polikondensasyon reaksiyonuna göre hidroliz olur ve böylece yüzey silanla kaplanmış hale gelir. Sonra serbest uçlardaki hidroksil grupları istenilen işlevsel gruplarla yer değiştirerek amacına uygun nanokristal elde edilmiş olur (Şekil 1.14). Polikondensasyon reaksiyonunu durdurmak için ise bir sonlandırıcı eklenir (Nikhil ve ark., 2007; Zhivko ve ark., 2006).



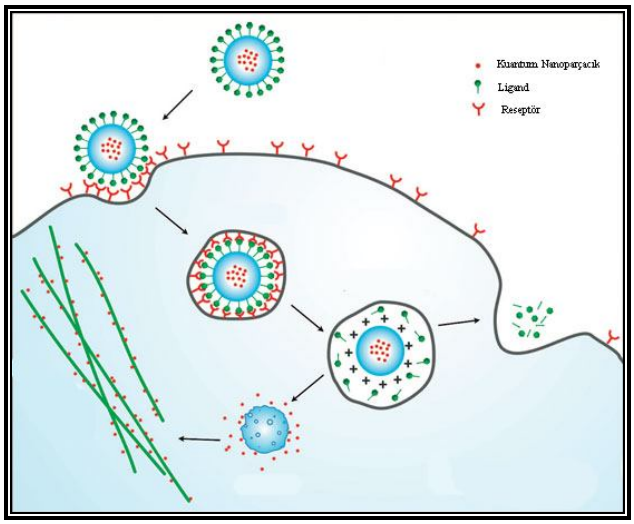
Şekil 1.14. Silika kaplama metodunun şematik gösterimi (Gerion ve ark., 2001)

1.3. Kuantum Nokta Yapılı Nanokristallerin Uygulama Alanları

1.3.1. Kuantum nokta yapılı nanokristallerin biyoteknolojik uygulamaları

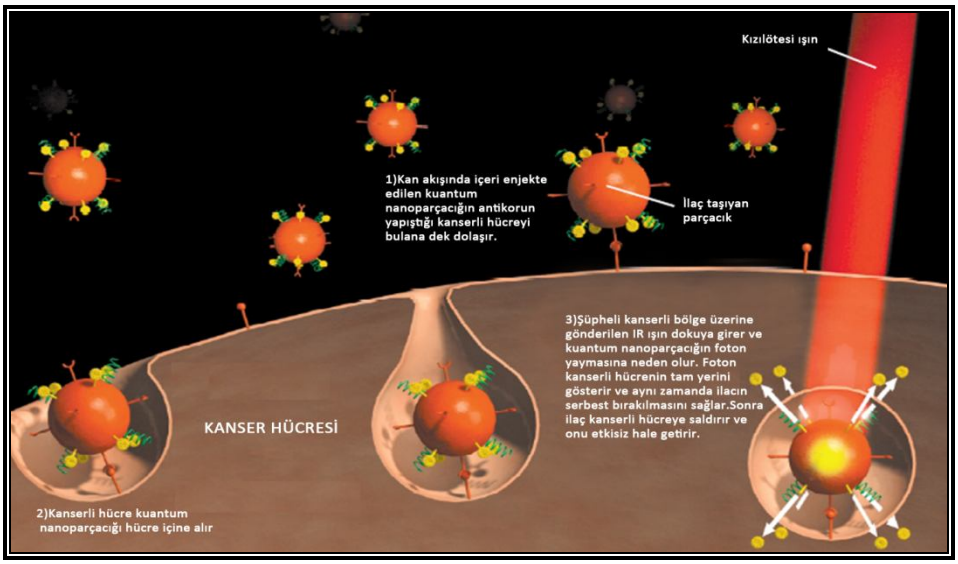
Kuantum nokta yapılı nanokristaller DNA ve mRNA izlenmesi, içsel hücre etiketlemesi, hücre ve bütün vücut görüntülenmesi, hastalık yapıcılar ve toksikler için dedektör görevi ve ilaç dağıtımı ile hastalıkların tedavisi gibi birçok biyolojik uygulamalarda kullanılırlar. Bunun için kuantum nanokristallerin hücre içi sıvısında veya kanda yani suda çözünebilir olmaları gerekmektedir. Ancak kuantum nanokristaller, nanokristali dış etkilerden korumak için ve atom boşluklarını doldurup daha iyi bir floresans yapması için kaplanan trioktilfosfinoksit (TOPO) gibi yüzey aktif maddeler yüzünden yalnızca organik çözücülerde çözünmektedir. İşte bu yüzden öncelikle bunları suda çözünebilir hale getirmek gerekir. Nanokristallerin yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi bölümünde bahsedilen ligand değişimi, hidrofobik etkileşim, silika kaplama gibi metotlarla suda çözünebilir hale getirilen nanokristal, bu sayede biyolojik moleküllerin kolaylıkla bağlanabileceği hale gelir.

Kuantum nokta yapılı nanokristallerin hücre içi etiketleme uygulamasında kuantum nanokristale hücre zarındaki reseptörlerle etkileşebilecek ligandlar bağlanarak bu sayede hücre duvarı ile etkileşip içeri girmesi sağlanır. Hücreye girdikten sonra ise ligandların ayrılmasıyla kuantum nanokristaller işaretlenecek bölgeye gidip bağlanır (Şekil 1.15). Bu olay canlı hücre görüntüleme çalışmalarına büyük kolaylık sağlar (Betty ve ark., 2008).



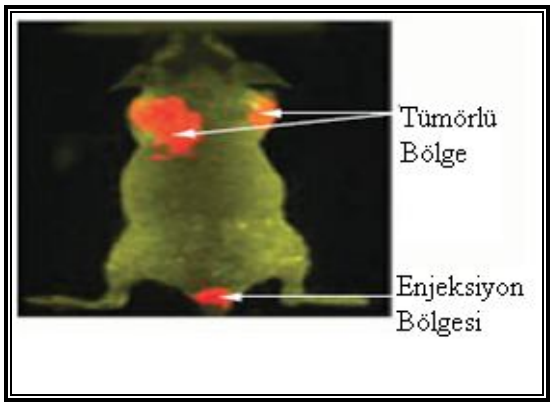
Şekil 1.15. Kuantum nanokristallerin hücre içi etiketlemede kullanılması (Wu ve ark., 2003)

Kuantum nokta yapılı nanokristallerin hastalıkların teşhis ve tedavisinde kullanımı ise kanserli hücreyle etkileşebilecek ligandların kuantum nanokristale bağlanıp sonra kana enjekte edilmesi ve kuantum nanokristalin daha önce yapılan biyopsi gibi bir uygulamayla hedef olan kanserli hücreye özgü olarak donatılması sebebiyle o hücreleri bulana kadar kanda dolaşması ile gerçekleşir. Kanserli hücreleri bulduğunda ise kuantum nanokristale bağlı ilaç üzerindeki ligand grupları hücre duvarı ile etkileşip, hücre içine alınarak burada birikmeye başlar. Daha sonra şüpheli kanserli bölgeye kuantum nanokristallerin ışıma yapacağı dalga boyunda UV ışın yollanarak birikmenin olduğu şüpheli kanserli bölge net bir şekilde tespit edilir. Bu bölge üzerine ilaçla kuantum nanokristal arasındaki bağı koparacak büyüklükte bir IR ışın yollanarak bağın kopması sağlanır ve bu sayede ilaç kanserli hücreye saldırıp onu etkisiz hale getirmiş olur (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Kuantum nanokristallerin ilaç dağıtım sisteminde kullanılması (Wu ve ark., 2003)

Yukarıda bahsedilen "ilaç dağıtım sistemi" yöntemiyle yapılan bir çalışmada faredeki kanserli hücrelerin CdSe/ZnS/TOPO/Polimer/PEG tabakalarından oluşan 15 nm boyutundaki bir kuantum nanokristalin kullanılarak işaretlenmesi gösterilmiştir (Şekil 1.17) (Gao ve ark., 2004).

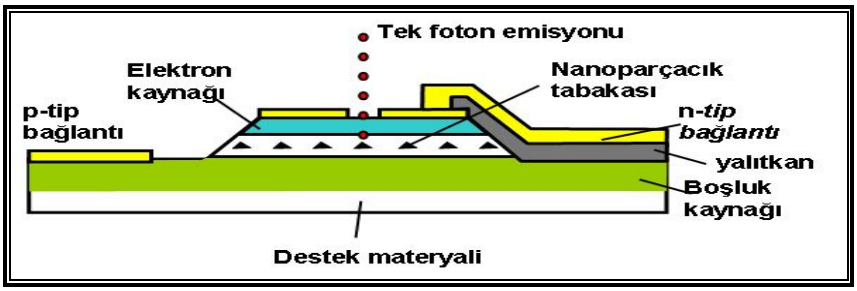


Şekil 1.17. Kuantum nanokristaller ile faredeki kanserli hücrelerin tespiti (Gao ve ark., 2004)

Uzun süreli görüntüleme için kullanışlı olması, hücre içi ve dışında toksik etkisinin çok az olması, çok renklilik için kullanışlı olması, canlı hücre çalışmaları için hareketli görüntü imkanı sağlaması gibi birçok avantajıyla kuantum nanokristaller, günümüzde birçok biyoteknolojik uygulamada kullanılmaktadır (Wu ve ark., 2002).

1.3.2. Kuantum nokta yapılı nanokristallerin ışık veren diyot teknolojisindeki (LED) uygulamaları

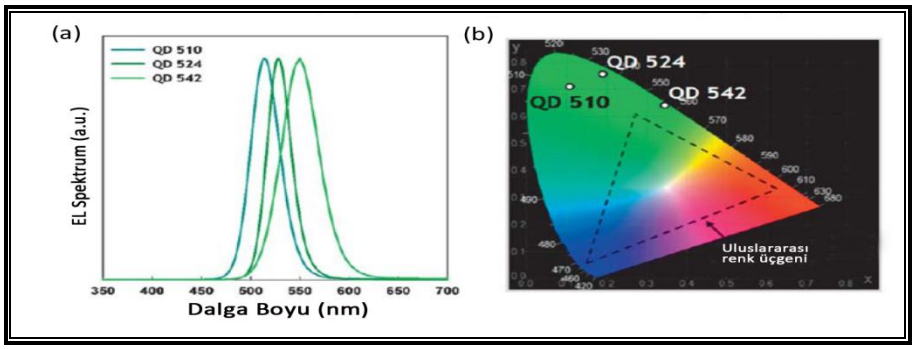
Kuantum nokta yapılı nanokristallerin floresans ışınımları geniş bir aralıkta ayarlanabildiğinden ışık veren diyot teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Işık veren diyot sistemleri tamamen inorganik olabildiği gibi organik malzemelerle birlikte hibrit ışık veren diyotlar şeklinde de kullanılabilmektedir. Şekil 1.18'de nanokristal ile oluşturulmuş bir LED görülmektedir (Yuan ve ark., 2002).



Şekil 1.18. Nanokristal ile yapılmış bir LED in yapısı

Nanokristallerin polivinil karbazol (PVK), polifloren (PFO), polifenilen vinilen (PPV) gibi bir organik malzemenin yarı iletken yüzeyine kaplandığı bu LED sistemlerinde, kullanılan polimerlerin sağladığı esneklik özelliği ve maliyetlerinin düşük olması bu teknolojiye olan eğilimi artırmaktadır. LED uygulamalarında 2 şekilde kullanılan nanokristaller ilk olarak konjuge polimerler gibi malzemelerle birleştirildiğinde sistemin ışık emisyonunu geliştirmek için aktif alan olarak kullanılır. TiO_2'de olduğu gibi kuantum nanokristallerin de LED sistemlerindeki rolü tam olarak bilinmemekle birlikte, hem yük enjeksiyonunu hem de taşınmasını geliştirdiği düşünülmektedir (Carter ve ark., 1997). Bazı durumlarda ise polimer içindeki nanokristallerin varlığının yalnızca ışıkla uyarılmış yük üretim etkisini geliştirmekle kalmadığı aynı zamanda polimerin duyarlılık aralığını genişlettiği bulunmuştur (Wang ve ark., 1996; Chaudhary ve ark., 2004). İkinci olarak nanopartiküller direkt ışık üretmek için aktif malzemeler olarak kullanılmaktadır (Greenham ve ark., 1996). Bu durumda, elektronlar ve boşluklar nanopartikülün sırasıyla iletim ve değerlik bandına enjekte edilmektedir. Şekil 1.19'da çok katmanlı bir LED sisteminde 3 farklı boyuttaki CdSe/ZnS çekirdek/kabuk yapılı kuantum nokta yapılı nanokristallerin 510, 524 ve 542

nm dalga boyundaki elektrolüminesans spektrumunu görülmektedir. Maksimum parlaklık yeşil ışık yayan LED den elde edilmiştir (10.000 cd/m^2) (Bae ve ark., 2009).



Şekil 1.19. a) CdSe / ZnS kuantum nokta yapılı nanokristalinin üç farklı boyutunda yaptığı elektrolüminesans spektrumu b) Uluslararası renk skalasında yeşil rengin gösterimi

1.3.3. Kuantum nanokristallerin güneş pili uygulamaları

Ayarlanabilir bant aralığına sahip olmaları güneş pili uygulamalarında kuantum nanokristallerin kullanımını cazip hale getirmektedir. Kuantum sınırlaması nedeniyle değişen boyutlarına bağlı olarak bant aralıklarının ayarlanabilmesi sayesinde aynı kuantum nokta yapılı nanokristal kompozisyonunu kullanarak güneş ışığını UV'den IR bölgeye kadar absorplamak mümkün hale gelir. Bunun anlamı güneş ışığını absorplayacakları veya yayacakları dalga boyunun isteğe bağlı olarak ayarlanabilmesidir. Boyut büyüdükçe daha uzun dalga boyunda absorpsiyon ya da emisyon meydana gelir. Bir güneş pilinde yarıiletkenin bant aralığı ne kadar büyük olursa o kadar enerjik foton absorbe edilir ve o kadar büyük çıkış gerilimi görülür. Öte yandan düşük bant aralığı ise güneş spektrumunun sonunda kırmızı bölgedeki fotonların yakalanmasını sağlar. Bunun sonucunda da daha yüksek bir çıkış akımı ve daha düşük bir çıkış voltajı görülür. Yüksek verimle güneş enerjisinin elektriğe dönüşümü için gerekli olan optimum bant aralığı farklı boyuttaki kuantum nokta yapılı nanokristallerin karışımının kullanılmasıyla elde edilebilir. Kuantum nanokristallerin bir başka avantajı ise kristalli veya sert olan geleneksel yarıiletken malzemelerin aksine tabakaların içinde farklı formlarda biçimlendirilebilir olmalarıdır. Organik polimerlerle, boyalarla kolaylıkla birleştirilebilirler. Çözeltide süspanse olmuş kolloidal formları içinde plastik, cam veya metal levhalar gibi pahalı olmayan yüzeylerde eklem oluşturmak için işlenebilirler. Kuantum nanokristaller düzenli 3 boyutlu bir dizilişte oluştuklarında eksitonların, yüksek voltajda elektrik üretmesi için şiddetli yük taşıyıcılarının taşınması

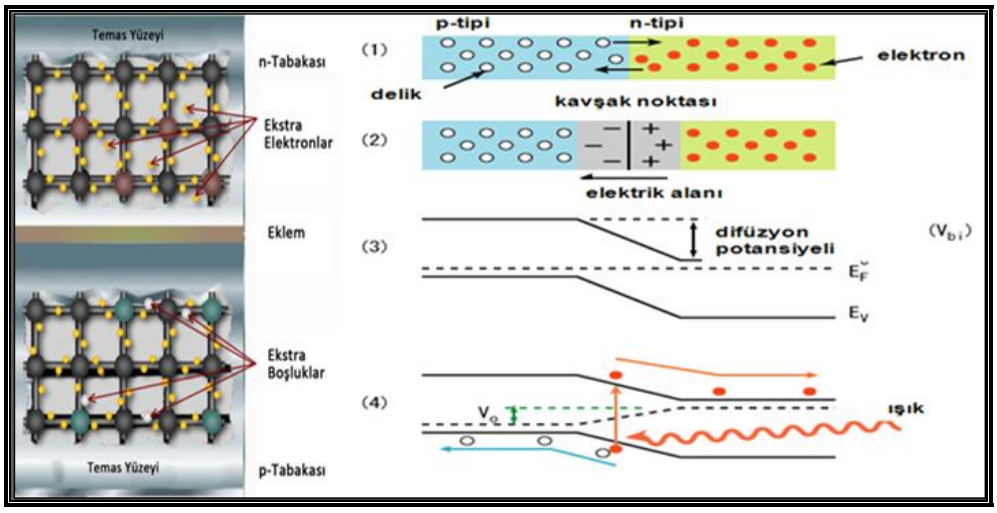
ve toplanmasını kolaylaştırmak ve daha uzun ömürlü olmalarını sağlamak amacıyla kendi aralarında güçlü bir elektronik bağlantı meydana getirirler. Buna ek olarak böyle bir diziliş tek bir fotondan birden çok eksitonun üretimini mümkün hale getirir. Kısaca kuantum nanokristaller, güneş spektrumundaki ışığın daha fazla üretimi için bant aralığını genişleterek ve tek bir fotondan daha fazla yük üreterek güneş pillerinin verimini artırmaktadır (Bera ve ark., 2010). Ticari Si güneş pillerinin aksine çok daha düşük maliyetli ve zehirsiz etkileriyle çevre dostu olmaları, yeni teknoloji organik güneş pillerine göre çok daha kararlı olmaları, oksijene, neme ve UV radyasyonuna daha dirençli olmaları nedeniyle de kuantum nanokristallerin güneş pillerinde kullanılmaları için çalışmalar yaygın şekilde devam etmektedir (Li & Zhang, 2009).

1.4. Güneş Pilleri ve Kuantum Nanokristaller

1.4.1. Güneş pillerinin çalışma prensibi ve elektrik oluşumu

Güneş pilleri veya fotovoltaik piller; ışık absorplayan bir materyal içinde yük taşıyıcılarının (elektron ve boşlukların) fotojenerasyonu ve elektrik iletiminde iletkenliğin oluşmasını sağlayan bağlantı için yük taşıyıcılarının ayrılması olmak üzere iki temel fonksiyonu gerçekleştirirler. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Pilin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Farklı fotovoltaik materyaller farklı bant aralığı enerjilerine sahiptir. Bant aralığı enerjisine eşit enerjili fotonlar, serbest elektronları oluşturmak için absorplanırlar. Bant aralığındaki enerjiden az enerjiye sahip fotonlar materyal boyunca ilerler. Foton absorpsiyonu ile hareketli elektron-boşluk çiftleri oluşturulur. Absorplanan fotonun enerjisi kristal örgü içindeki bir elektrona verilir. Genellikle bu elektron değerlik bandı içindedir ve kovalent bağla sıkıca bağlıdır. Foton tarafından verilen enerji, elektronu iletkenlik bandı içine doğru uyarır. Bu durumda kovalent bağın bir elektronu azalmış olur ve böylece boşluk (hole) oluşmuş olur. Oluşan boşluğa komşu atomların bağlı elektronları hareket eder ve gerideki boşluk örgü boyunca yayılır. Serbest elektronlar malzeme boyunca elektrik üretmek için akar. Pozitif yükler ise (boşluklar) diğer yönde akar. Öte yandan pilin fotoaktif tabakasında kullanılan yarıiletkenler elektriksel özellikleri değiştirmek için katkılanırlar (Şekil 1.20). n tipi yarıiletkenler serbest elektronların sayısını, p tipi yarı iletkenler ise serbest boşlukların sayısını artırır. p ve n tipi katkılandırılmış malzemeler

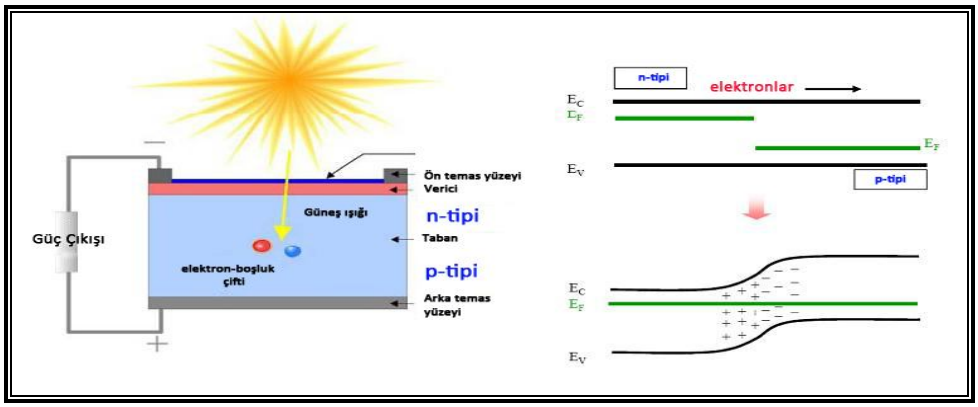
bir araya getirildiğinde yarıiletken eklemler oluşturulur. Bir elektronun bulunabileceği maksimum enerji düzeyi olan fermi düzeyi (E_f), değerlik bandına yakın olan yarıiletken olan p tipi ve iletkenlik bandına yakın olan n tipi yarıiletken bir araya geldiği bu eklemlerde enerji bandları arasında bir etkileşim meydana getirerek bükülmeler (kavşak noktaları) gözlenir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Bir güneş pilinde yarıiletkenlerin p ve n tipi katkılandırılması ve bunların birleştiği eklem noktalarında gerçekleşen olaylar (Gourdin, 2007)

Çoğunlukla n tipi yarıiletkenler elektron, p tipi yarıiletkenler ise boşluk taşıyıcısıdır. p ve n tipi yarıiletkenler bir araya gelmeden önce, her iki madde de elektriksel bakımdan nötrdür. Yani p tipinde negatif enerji seviyeleri ile boşluk sayıları eşit, n tipinde pozitif enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. p-n eklem oluştuğunda, n tipindeki elektronlar, p tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengesi oluşana kadar devam eder. p-n tipi maddenin ara yüzeyinde, yani eklem bölgesinde, p bölgesi tarafında negatif, n bölgesi tarafında pozitif yük birikir. Bu eklem bölgesine "geçiş bölgesi" ya da "yükten arındırılmış bölge" denir. Bu bölgede oluşan elektrik alan "yapısal elektrik alan" olarak adlandırılır. Yarıiletken eklemin güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur, ilk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-boşluk çiftleri oluşturulur, ikinci olarak ise, bunlar bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında yararlı bir güç çıkışı oluştururlar. Boşluklar anoda, elektronlar katoda hareket eder. Bu süreç yeniden bir fotonun pil yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Yarıiletkenin iç kısımlarında da, gelen fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri

oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alan olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadırlar (Şekil 1.21)



Şekil 1.21. Bir güneş pilinin şematik gösterimi ve p-n eklem enerji bant diyagramı

1.4.2. Güneş pillerinin tarihsel gelişimi

Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Becquerel tarafından gözlenmiştir. Becquerel, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve bunu rapor etmiştir (Becquerel, 1839). Fotovoltaik olay daha detaylı olarak 1877'de Adams ve Day tarafından tanımlanmıştır. Onlar, selenyum elektrodunu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlemişlerdir (Adams ve Day, 1876). Çok önceleri fotovoltaik piller, metal/yarıiletken ara yüzeyinden meydana gelmekte olup bunların verimleri çok düşük olduğu ve bu durumun nedeninin, fotovoltaik etkiyi azaltan göreceli olarak oldukça büyük karanlık akım olduğu, daha sonraları ise, yarıiletken/yarıiletken ara yüzeylerinin daha iyi verim verdiği bilinmektedir. p-n eklemine sahip bu piller ilk olarak 1941'de Ohl tarafından silika kullanılarak rapor edilmiştir (Ohl, 1941). 1954'te bugünkü silisyum güneş pillerinin müjdecisi pil, Chapin tarafından üretilmiştir (Chapin ve ark., 1954). Bu pilden % 6 verim elde edilmiş ve o dönemde oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Güneş pilleri o dönemde, hemen uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Uzay çalışmalarında kullanımı, güneş pili teknolojisinin çok hızlı gelişmesini sağlamıştır. Henüz daha 1960'ların başlarında verimleri % 15'i bulmuştur. Şu anda mevcut güneş pillerinde dünya rekoru % 24'tür (Goetzbergera ve ark., 2003). Güneş Pilleri günümüze gelene kadar çeşitli nesillerden geçmiştir. İlk nesilde tek kristal silikon plakalar (c-Si) kullanılırken ikinci nesilde amorf silikon (a-Si), çok kristalli silikon (poli-Si),

kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) alaşımlar kullanılmıştır. Üçüncü nesilde ise organik malzemelerin de kullanıldığı nanokristal güneş pilleri, fotoelektrokimyasal güneş pilleri (PEC), polimer güneş pilleri ve boya sensörlü güneş pilleri (DSSC) vardır. Şu an ise dördüncü nesil olarak polimer matriks içinde kristallerin kullanıldığı hibrit-inorganik güneş pilleri üzerinde çalışılmaktadır (Gourdin, 2007).

Fotovoltaik Teknolojiler;

- ***Birinci Nesil***
- Tek kristal silikon tabakalı güneş pilleri (c-Si)
- ***İkinci Nesil***
- Amorf silikon (a-Si) güneş pilleri
- Çok kristalli silikon (poli-Si) güneş pilleri
- Kadmiyum tellür (CdTe) güneş pilleri
- Bakır indiyum galyum diselenür veya sülfür (CIGS) alaşım güneş pilleri
- ***Üçüncü Nesil***
- Boya sensörlü güneş pilleri (DSSC)
- Nanokristal güneş pilleri
- Organik ve Polimer güneş pilleri
- ***Dördüncü Nesil***
- Polimer temelli inorganik (hibrit) kristal güneş pilleri

1.4.2.1. Birinci nesil güneş pilleri (Tek kristal silisyum güneş pilleri)

Birinci nesil güneş pilleri kristal silikonun kullanıldığı ve yüksek verimlerinden dolayı güneş paneli marketinde % 86 ile hala en baskın olan teknolojidir. Tek kristal silisyum bloklardan üretilen güneş pillerinde laboratuvar şartlarında % 24, ticari modüllerde ise % 15'in üzerinde verim elde edilmektedir. Dar spektral absorpsiyon aralığına sahip olmak, yüksek taşıyıcı hareket kabiliyeti gibi avantajlarının yanı sıra üretim teknolojilerinin pahalı olması, tek kristalden oluşan silisyumların geliştirilmesi

ve işlenmesinin yüksek enerji gerektiren bir proses olması gibi dezavantajlara sahiptir (Goetzbergera ve ark., 2003).

1.4.2.2. İkinci nesil güneş pilleri (İnce film teknolojisi)

İkinci nesil güneş pilleri denildiğinde, amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) ve ince film kristal silisyum gibi ince film güneş pilleri ifade edilmektedir. İnce film güneş pillerinin üretimine başlanmasındaki en büyük neden daha düşük üretim maliyetleridir. Silisyum güneş pili panelleri 100 cm^2 alana sahip bağımsız güneş gözelerinden meydana gelirken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilmektedir. Bu da büyük ölçekli üretimler için maliyeti düşüren bir faktördür. Ayrıca, direk bant aralıklı yarı iletken mazemelerde olduğu gibi, ince film yarı iletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bu nedenle de 1 μm kalınlığındaki iletken filmi yeterli olmaktadır. Silisyum güneş pillerinde ise bunun 100–1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç vardır. Bu açıdan, pahalı yarıiletken malzeme kullanımı azaltılmış olmaktadır (Halme, 2002). Bu sebeplerle ince film teknolojisine sahip ikinci nesil güneş pilleri gündeme gelmiştir. Daha düşük üretim maliyetleri vardır. Watt başına daha düşük olan ücretlerinin geliştirilebilir olması, daha az madde gerekmesi, çatı üzerindeki panellerde yer aldığında daha az desteğe gerek duyması, tekstil olmalarına rağmen ışık üzerine yerleştirilen panel veya esnek materyallere izin vermesi avantajlarıdır. Ancak tek kristalli silisyum güneş pilleriyle karşılaştırıldığında verimleri daha düşük olup amorf silisyum kadar kararlı değildir ve zehirlilikleri fazladır.

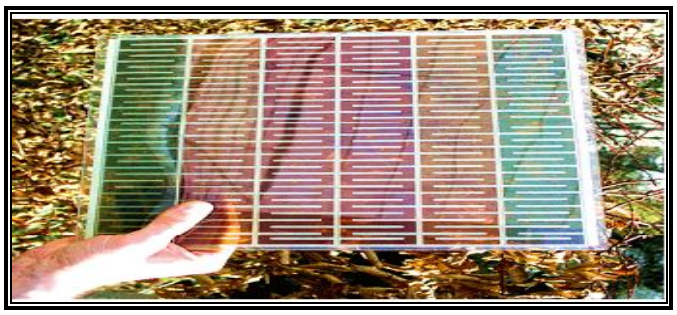
1.4.2.3. Üçüncü nesil güneş pilleri

Önceki nesildeki yarıiletken aygıtlardan çok farklıdır. Geleneksel olan p-n eklem ayrılması görülmediği bu teknolojiyle yapılmış pil çeşitleri şunlardır.

- **Fotoelektrokimyasal güneş pilleri (Gräetzel Cell)**

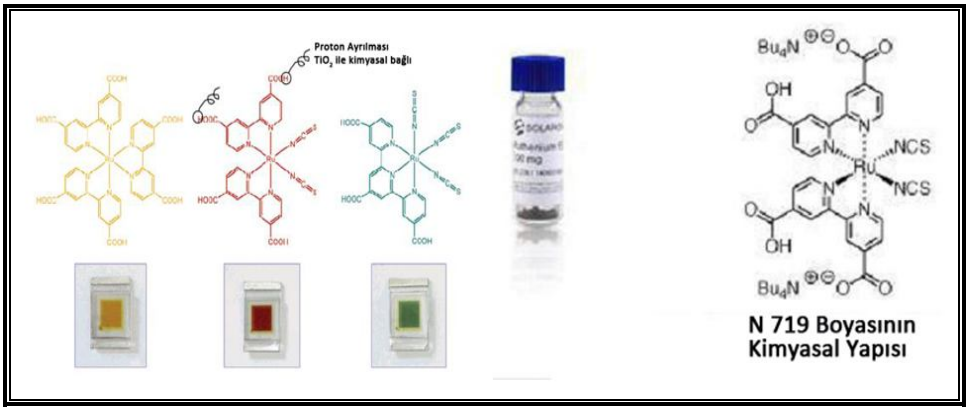
Silisyum güneş pillerinin, geri yük transferini önlemek amacıyla çok saf malzemeden üretilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle de maliyetler oldukça yükselmektedir. Bu tür güneş pillerinin geniş uygulama alanı bulamaması maliyetlerinin

çok yüksek olması sebebiyledir. Bu sebeple acil olarak daha ucuz malzemelerden ve kolay yolla üretilebilecek fotovoltaik sistemlere ve malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Bu tür güneş pillerine en kuvvetli adaylardan biri olarak foto-elektrokimyasal güneş pilleri gösterilmiştir. 1839'da Becquerel'in fotovoltaik etkiyi keşfettiği deneyde kullandığı sistem aslında en eski fotovoltaik pil olan foto-elektrokimyasal güneş pilidir. Foto-elektrokimyasal güneş pilinde fotoaktif tabaka olarak yarıiletken-elektrolit eklemi kullanılmaktadır. Bu tür eklemlerle ilgili ilk raporlar 1960'ların sonlarında yayınlanmıştır. Maalesef uygun bant aralığına sahip yarıiletkenlerin kararlı olmadığı ve korozyona uğradığı gözlenmiştir. Bu sebepten dolayı bu tür güneş pilleri ile ilgili çalışmalar geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler ile sınırlı kalmıştır. Bu piller beklenen kararlılığı göstermiş fakat verimler çok düşük olmuştur. Ancak, 1991 yılında İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünden Prof.Dr. Michael Grätzel, nanokristal yapılı TiO_2 filmini rutenyum bipiridil kompleksi boyalar ile duyarlaştırarak oluşturduğu foto-elektrokimyasal pil sistemi ile % 10 verim elde etmiştir (Şekil 1.22) (Grätzel ve O'Regan, 1991).



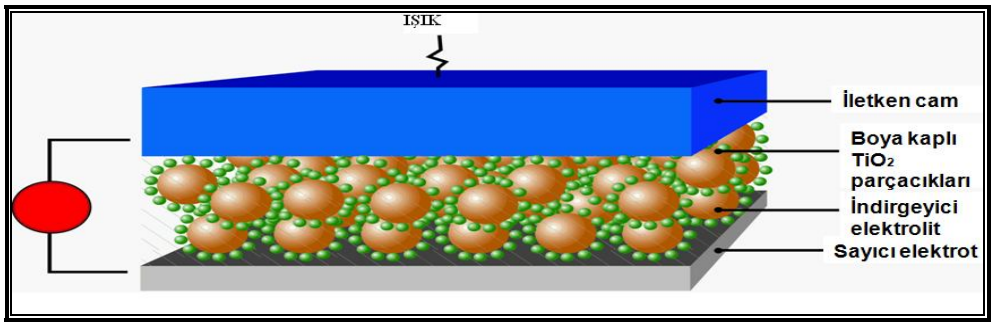
Şekil 1.22. Boyaya duyarlı bir güneş pili (Park, 2009)

Yarıiletken TiO_2 yüzeyine bağlanan boya molekülleri güneş ışığının büyük bir parçasını toplamak için kullanılır. Temel boya molekülleri bir Rutenyum metal atomundan ve gereken nitelikleri (geniş absorpsiyon aralığı, hızlı elektron enjeksiyonu ve kararlılık) sağlayan geniş bir organik yapıdan oluşur (Şekil 1.23). Bu pillerde yarıiletken TiO_2 yalnızca yük ayrımı için kullanılır.



Şekil 1.23. Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılan bazı boyalar (Grätzel, 2005)

Boyaya duyarlı güneş pili, iletken cam yüzeyine kaplanmış nanokristal yapının (genelde TiO_2) organik boya ile duyarlılaştırılması ile oluşturulan yarıiletken film (çalışma elektrodu), platin kaplı iletken cam (sayıcı elektrot) ve çalışma elektrotu ile sayıcı elektrotu birbirine bağlayan ve TiO_2 tabakasının gözeneklerini dolduran boşluk iletim malzemesinden meydana gelmektedir. Sıvı elektrolitli pillerde, boşluk iletim malzemesi, organik çözgen içerisinde (genelde nitriller) iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftinden meydana gelmektedir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Organik boya esaslı nanokristal yapılı TiO_2 güneş pilinin yapısı

Organik boya esaslı güneş pilinin çalışmaya başlaması, ışığın nanokristal titanyum oksit üzerine absorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır. Işığı soğuran boya, uyarılmış hale geçmektedir. Uyarılan boya molekülü bir elektronunu titanyum oksidin iletkenlik bandına enjekte etmektedir. Enjekte edilen elektronlar, TiO_2 filmindeki nanokristal yapılı ağ boyunca ilerleyerek saydam elektroda ulaşmakta, buradan da dış devreye geçmektedirler. Bir elektronunu TiO_2'nin iletkenlik bandına aktarmasıyla oluşan boya katyonları redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötral hale indirgenmektedir. Yükseltgenen elektrolit ise dış devre üzerinden

platinlenmiş elektroda gelen elektron tarafından indirgenmektedir. Bu şekilde organik boya esaslı güneş pilinin çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır ve kimyasal olarak bir değişme meydana gelmemektedir. Bu elektron aktarım süreçleri sonunda foto-akım meydana gelmektedir. Organik boya esaslı güneş pilinde sürekli akım elde etmek için bu redoks reaksiyonlarının sürekli tekrarlanması gerekmektedir (Grätzel, 2005).

- **Kuantum nanokristal güneş pilleri (Quantum-dot sensitized solar cell)**

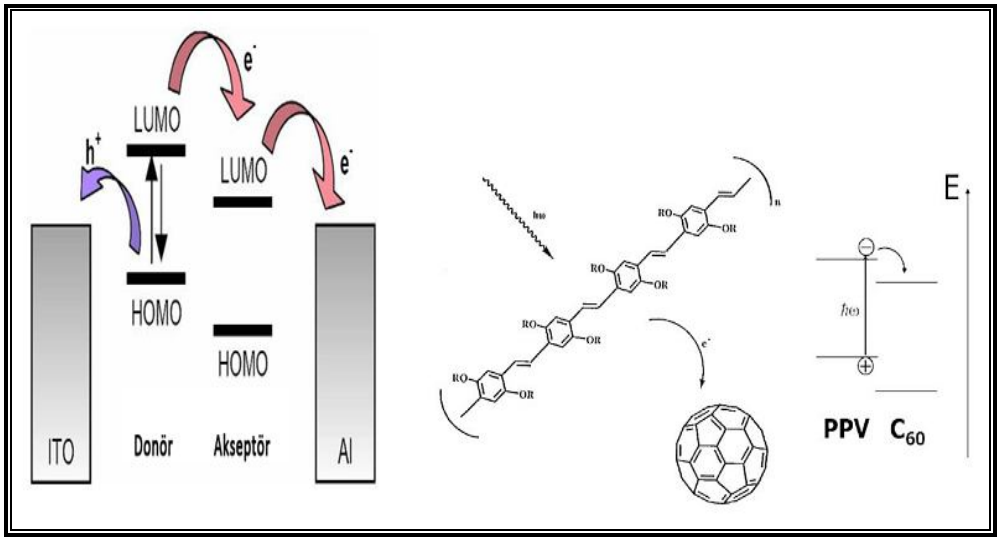
Boyaya duyarlı güneş pillerindeki hassaslaştırıcı boyanın yerine dar bant aralıklı yarıiletken (CdS, CdSe, PbS ve InAs gibi) kuantum nanokristallerin kullanıldığı pillerdir. Kuantum nanokristallerin bant aralıkları boyutlarının kontrolüyle ayarlanabilir ve böylece kuantum nanokristallerin absorpsiyon spektrumu güneş ışığının spektral dağılımına benzemek için ayarlanabilir. Yarıiletken kuantum nanokristaller kuantum sınırlama etkisinden dolayı geniş sönümleme katsayısına sahiptirler. Hızlı yük ayrışımını sağlayan kuantum nanokristaller çok geniş iç dipol momente sahiptirler. Bu üstünlükleri sayesinde kuantum nanokristallerle hassaslaştırılmış güneş pilleri üzerinde durulmuştur ve çalışmalar sürmektedir (Kongkanand ve ark., 2008).

- **Polimer güneş pilleri**

Organik güneş pili üretiminin potansiyel esin kaynağı düşük üretim maliyetleri, organik yarıiletkenlerin esnek yapılı (plastik) ve geniş yüzeylere kaplanabilir olmaları, kolay üretilebilmeleri ve istenilen yüzeye uygulanabilmeleri olmuştur. Bu teknolojinin temeli elektron verici ve elektron alıcı moleküller arasında meydana gelen etkin elektron transferinin gözlenmesiyle başlamış olup bu transfere günümüzde de duyulan ilgi artarak devam etmektedir. Organik güneş pilleri ile ilgili mevcut çalışmalarda kullanılan malzemeler, iletken polimerler, boyalar, pigmentler, sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içerisinde en çok ilgiyi çeken iletken polimerler ve sıvı kristallerdir (Wallace ve ark., 2000; Brabec ve ark., 2001). Polimer güneş pilleri, biri gelen ışığı geçirmeyi sağlayan geçirgen elektrot olmak üzere iki elektrot arasına aktif bir tabaka yerleştirerek yapılır. Aktif tabaka genellikle, farklı elektron ilgileri olan iki maddeden meydana gelir. Aktif tabaka bileşimi polimer/polimer veya polimer/ molekül olabilir. Burada maddelerden biri daha düşük elektron ilgisi ile elektron vericisi gibi;

diğer madde ise yüksek elektron ilgisi ile elektron alıcısı gibi davranır. Aktif tabakanın geometrisi ya tek karışım ya da ikili karışım şeklindedir. Polimer güneş pillerinde fotoakım jenerasyon prosesi ışık absorpsiyonu, eksiton difüzyonu, yük taşıyıcılarının içine eksitonların ayrışması, yüklerin toplanması olmak üzere 4 adımdan oluşur. İlk olarak gelen ışık emilerek uyarımlar aktif katman içinde oluşturulur. Sonra uyarımlar aktif tabakada yayılırlar ve serbest yük taşıyıcıları oluşturmak için farklı elektron ilgisine sahip iki madde arasındaki ara yüzde ayrışırlar. Son olarak yük taşıyıcıları kimyasal potansiyel farkla anot ve katoda taşınırlar (Brabec ve ark., 2001).

Tipik organik fotovoltaik bir aygıtta donör/akseptör arayüzeyindeki eksiton ayrışması ve boşluk ve elektronların kendi elektrotlarına gitmesi Şekil 1.25'te gösterilmiştir.



Şekil 1.25. Donör-akseptör ara yüzeyinde eksiton ayrışması (e^-'ler akseptöre giderken boşluklar donörde kalır) ve organik pillerde donör ve akseptör olarak sıkça kullanılan PPV ve C_{60} moleküllerinin yapısı (Hoppe ve Sariciftci, 2004)

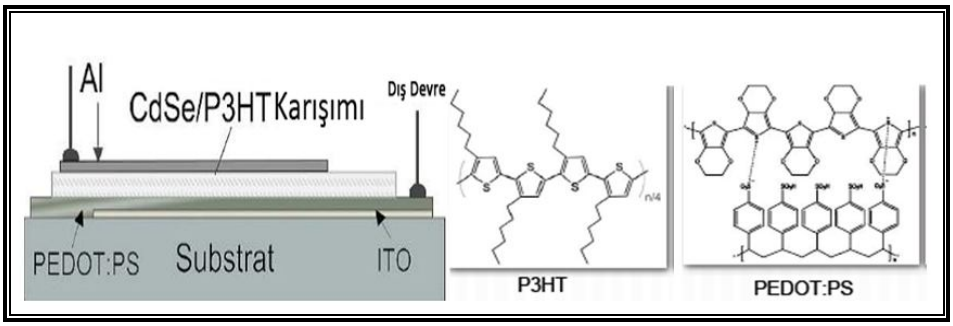
Yığın heteroeklem konseptiyle tanışılmasından sonra ortaya çıkan bu pillerde sıklıkla konjuge bir polimer ve yüksek elektron ilgisinden dolayı C_{60} (fluoren) ile çalışılmıştır. Fotouyarılma ile konjuge polimerden fluoerene elektron transferinin gerçekleşmesiyle % 5'e yakın bir güç dönüşüm etkisi (PCE) elde edilmiştir. Esnek, hafif, ucuz üretim maliyetleri (geleneksel Si güneş pili teknolojilerine göre 1/3 maliyet), çevreye olan zararsız etkileri ve geniş alanda üretim potansiyeline sahip olma özellikleri sayesinde günümüzde hala geniş bir şekilde çalışılmaktadır (Hoppe ve Sariçiftçi, 2004).

Üçüncü nesil güneş pilleri genel olarak düşük enerji gerektiren yüksek çıkışlı üretim teknolojilerine sahiptir. Organik piller çok düşük maliyetli malzemelerden

yapılır. Gräetzel pilleri, çatılardaki güneş kollektörleri gibi düşük yoğunluklu mevcut uygulamaların yerini cazip bir şekilde alır. Düşük ışık şartlarında bile çalışır. Potansiyel olarak yeniden şarj edilebilirler ve performansları artırılabilir. Ancak silikon bazlı güneş pilleriyle karşılaştırıldığında etkileri daha azdır. Polimer güneş pillerinin etkileri ise zamanla çevresel etkilerden dolayı azalır (Gourdin, 2007).

1.4.2.4. Dördüncü nesil güneş pilleri

Dördüncü nesil olarak bilinen, polimer matriks içinde kristallerin kullanıldığı hibrit-inorganik güneş pilleri, diğer nesillerdeki sorunlara alternatif çözüm olarak ortaya çıkmıştır ve büyük avantajlar sağlamaktadır. Hibrit güneş pilleri hem organik hem de inorganik malzemelerin nanoyapılarının bir karışımıdır. Bu nedenle, organik/polimerik malzemelerin özellikleri ile inorganik yarıiletken nanoparçacıkların eşsiz özelliklerini birleştirir. Düşük maliyetli sentezi, işlenebilirlik ve ince film cihazların çok yönlü üretimi bu pilleri cazip hale getirmiştir. Ayrıca, inorganik yarıiletken nanopartiküllerin yüksek soğurma katsayıları yanında parçacık büyüklüğüne bağlı olarak optik bant aralıklarının ayarlanabilir olması bu parçacıkları ilgi çekici hale getirmiştir (Güneş ve Sariçiftçi, 2008). İnorganik/organik hibrit güneş pillerindeki yığın heteroeklem konsepti organik/organik güneş pillerinde kullanılan ile benzerdir. Işıkla uyarma ile oluşturulan eksitonlar ara yüzeyde yük taşıyıcılarına ayrılıp elektronlar sonra yüksek elektron ilgisine sahip yarıiletken nanokristal tarafına; boşluklar ise daha düşük iyonlaşma potansiyeline sahip elektron verici organik polimer tarafına gitmektedir. Şimdiye kadar, çeşitli hibrit polimer güneş pilleri CdSe nanodotlar, nanorodlar (Huynh ve ark., 2002) ve tetrapodlar (Sun ve ark., 2005-2006) kullanarak ve TiO_2 (Kwong ve ark., 2004), ZnO (Beek ve ark., 2004-2005), PbS (McDonald ve ark., 2005; Watt ve ark., 2006), PbSe (Qi ve ark., 2005), $CuInS_2$ (Arıcı ve ark., 2003) ve $CuInSe_2$ (Arıcı ve ark., 2004) kullanarak rapor edilmiştir. Nanokristal polimer hibrit güneş pilleri için en yüksek verim CdSe nanoparçacık ve politiyofen ile elde edilmiştir (Zhou ve ark., 2011).



Şekil 1.26. Hibrit bir güneş pilinin şeması, P3HT ve PEDOT:PS'nin moleküler yapısı

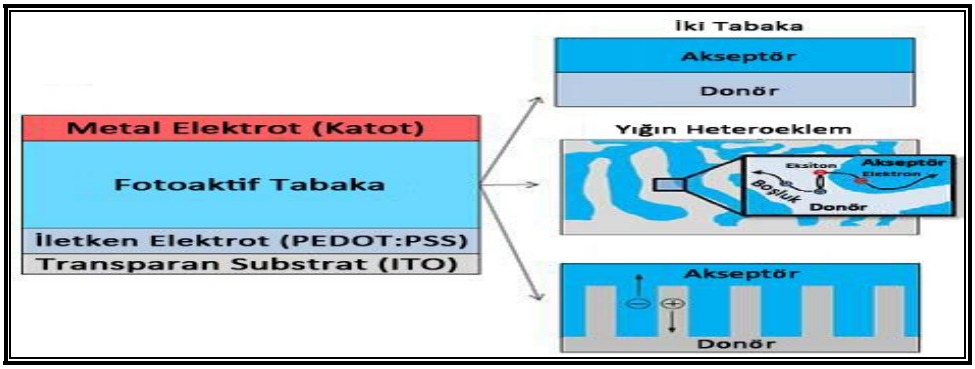
Bir hibrit güneş pilinin yapısında nanokristallerin (Si, In, $CuInS_2$, CdSe) ve ışık absorplayan bir polimer (P3HT) karışımının bulunduğu tabaka, sayaç elektroda boşluk taşıyan PEDOT:PS gibi bir polimerik iletken tabaka ve transparan yarı iletken oksit (ITO) tabaka bulunmaktadır. Fotonun polimer (P3HT) tarafından absorplandığı, CdSe'nin e^- taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığı, P3HT'nin ise düzensiz formu içinde etkili bir boşluk taşıyıcı malzeme olduğu böyle sistemlerde akım dış devrede görülmektedir. Çünkü elektrik alanı, P3HT içinde oluşan veya üretilen boşlukları PEDOT:PSS/ITO elektrodu boyunca yürütürken, CdSe nanopartikülleri içindeki elektronları ise Al elektrot boyunca yürütür (Şekil 1.26) (Huynh ve ark., 2002). Hibrit güneş pilleri, çözeltilerin işlenebilirliği, materyallerin düşük maliyeti, kendi başına oluşabilmesi, polimer filmi üzerine nanokristallerin basılabilir olması gibi pek çok avantaja sahip olması sebebiyle günümüzde ve gelecekte güneş enerjisi teknolojisine büyük katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Bu nedenle son dönemde nanokristal tabanlı hibrit güneş pilleri üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır.

1.5. Organik-İnorganik Hibrit Güneş Pilleri

1.5.1. Pil yapısı ve çalışma prensibi

Organik-inorganik hibrit güneş pilleri, tipik olarak farklı çalışma fonksiyonlu iki elektrot arasında fotoaktif tabakadan oluşan ince film yapılarıdır. Bu yapılarda esnek plastik veya cam üzerinde iletken ve şeffaf indiyum kalay oksit (ITO) sıklıkla anot olarak kullanılır. Fotoaktif ışık absorplayan ince film tabakası organik kısım olarak konjuge bir polimerden ve inorganik kısım olarak yarıiletken nanokristalden oluşur. En üstteki metal elektrot ise (Al, LiF/Al, Ca/Al vb.) fotoaktif tabaka üzerine vakumlu ortamda kaplanır. Tipik bir pil yapısının şematik gösterimi Şekil 1.27'deki gibidir.

Fotoaktif tabaka için ise genellikle 2 farklı yapı tipi vardır. Tek tabaka yapısı ve yığın-heteroeklem yapısı Şekil 1.27'de gösterilmiştir. Heteroeklem yapısı genellikle verici-alıcı (donör-akseptör) malzemelerin karışımının bir substrat üzerinde birikmesiyle meydana gelir. Yığın haldeki inorganik yarıiletkenlerin aksine, organik yarıiletken malzemeler ışığın absorpsiyonu sonucu serbest yük taşıyıcılarını direkt üretmez ancak eksiton adı verilen elekron-boşluk çiftlerini güçlü bir şekilde bağlar (Gledhill ve ark., 2005). Eksiton difüzyon uzunluğu konjuge polimerlerde tipik olarak 10-20 nm civarı olduğundan (Halls ve ark., 1996), yük transferinin gerçekleştiği ve eksitonların serbest yük taşıyıcıları içinde ayrıldığı donör-akseptör (D/A) ara yüzeyine eksitonun optimum uzaklığı da aynı uzaklık aralığında olmalıdır. Bu nedenle yığın-heteroeklem yapısına elektron verici ve alıcı malzemelerin birbirine içli dışlı bir şekilde karıştığı yerlerde rastlanır (Halls ve ark., 1995). Ara yüzey alanı büyük ölçüde artar ve eksitonların ara yüzeye ulaşmak için seyahat etmek zorunda oldukları uzaklık azalır. Serbest yük taşıyıcıları içindeki eksiton ayrışmasından sonra boşluklar ve elektronlar polimer ve nanokristal süzüntüsü yoluyla ilgili elektroda taşınır. İdeal bir donör-akseptör konfigürasyonu etkili bir eksiton ayrışması ve yük taşınması için kusursuz bir yapıda olmalıdır (Şekil 1.27). Böyle bir yapıda, donör veya akseptör fazının her ikisi için de, eksiton üreten bölgelerin donör/akseptör ara yüzeyine uzaklığı eksiton difüzyon uzunluğunun aralığında olmalıdır. Bu ideal yapı çeşitli nanoyapılanma yaklaşımlarıyla gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.27. Hibrit güneş pilleri için tipik pil yapılarının şematik gösterimi (Zhou ve ark., 2010a)

Hibrit güneş pillerinde, fotoışımanın üretimi çok adımlı bir süreçtir. Kısaca, bir foton absorplayıcı malzeme tarafından absorplandığında elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçerek eksiton oluşturmak için uyarılırlar. Daha sonra eksitonlar donör/akseptör ara yüzeyine yayılırlar ki burada serbest elektron ve boşlukların içinde

eksitonların ayrışmasını sağlamak için yük transferi meydana gelir. İç elektik alanı tarafından yürütülen bu taşıyıcılar, donör veya akseptör malzemenin nüfuz bölgesi boyunca taşınır ve sonunda ilgili elektrotta toplanırlar. Özetle 4 temel adım vardır: Foton absorpsiyonu, eksiton (elektron-boşluk çifti) difüzyonu, yük ayrılması, yüklerin elektrotlara taşınması (boşluklar anoda, elektronlar katoda taşınır) (Greenham, 2008; Saunders ve Turner, 2008).

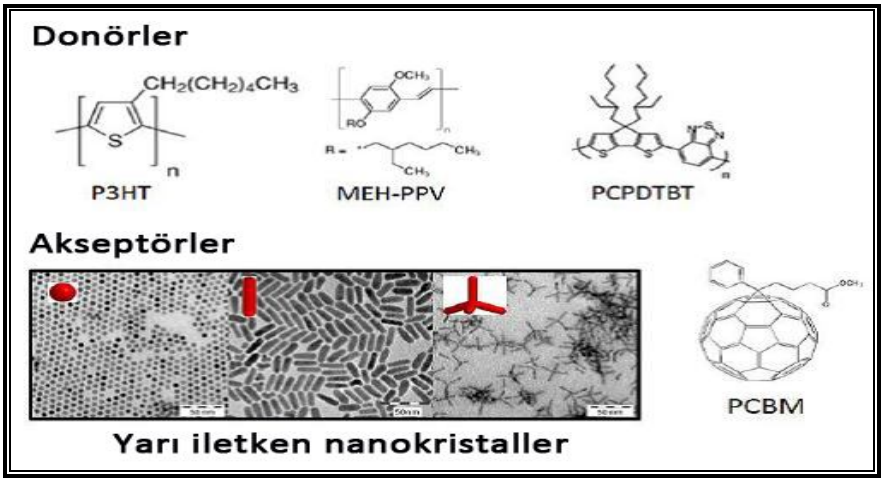
1.5.2. Donör-akseptör (verici-alıcı) malzemeler

Organik ortamda sentezlenen kolloidal nanokristaller genellikle organik çözücülerde çözünebildiğinden aynı çözücüler içinde çözünen konjuge polimerlerle karıştırılabilir. Bu özellik sayesinde uygun bant aralıkları ve enerji seviyeleriyle nanokristaller yığın-heteroeklemli hibrit güneş pili yapılarını oluşturmak için konjuge polimer karışımları içerisine karıştırılabilirler (Borchert, 2010; Xu ve Qiao, 2011; Zhou ve ark., 2010a). CdS, CdSe, CdTe, ZnO, SnO_2, TiO_2, Si, PbS, ve PbSe nanokristalleri şimdiye kadar elektron alıcıları olarak kullanılmıştır. Çizelge 1.1'de 3. nesil güneş pillerindeki farklı donör/akseptör kombinasyonlarının laboratuvar ortamında elde edilmiş en yüksek güç dönüşüm verimleri (PCE) gösterilmektedir. Yığın-heteroeklemli güneş pilleri, pil performansı bakımından fluoren türevi esaslı organik fotovoltaiklerin hala gerisindedir. Ancak yine de düşük maliyet, ince ve esneklik, üretim kolaylığı, yüksek elektron hareketi ve geliştirilebilen spektral kapsamda olma gibi özellikleriyle daha iyi bir pil performansına ulaşma potansiyeline sahiptirler. Organik pillere karşı en büyük avantajları ise inorganik yarıiletkenlerin yüksek içsel taşıyıcı hareketliliğinin olmasıdır. Dahası inorganik nanokristallerin elektriksel özellikleri kontrol edilebilir, ayarlanabilir ve bazı durumlarda kuantum boyut etkisi sayesinde nanokristallerin boyutlarının ayarlanmasıyla enerji seviyelerinin yanı sıra bant aralıklarının değiştirilebilmesi sayesinde tamamen değiştirilebilir. Kuantum sınırlaması yığın malzemelere göre nanokristalin absorpsiyon katsayısının gelişiminden dolayı üretilen pillerin daha ince yapılabilmelerine imkan sağlar (Alivisatos, 1996). Sonuç olarak, nanokristal-polimer sistemlerinde, fluorenin fotoakım üretimine çok az katkı sağladığı tipik polimer/fluoren sistemlerinin tersine ışık absorpsiyon yeteneği olan her iki bileşeniyle katılır (Diener ve Alford, 1998). Bunun yanı sıra nanokristaller arzu edilen eksiton ayrışma ve yük taşıma özellikleriyle 2-100 nm uzunluk skalasında kararlı uzamış yapılar sağlayabilir (Huynh ve ark., 2002).

Çizelge 1.1. Çeşitli donör-akseptör kombinasyonları ve 3. nesil güneş pillerinin en iyi PCI değerleri

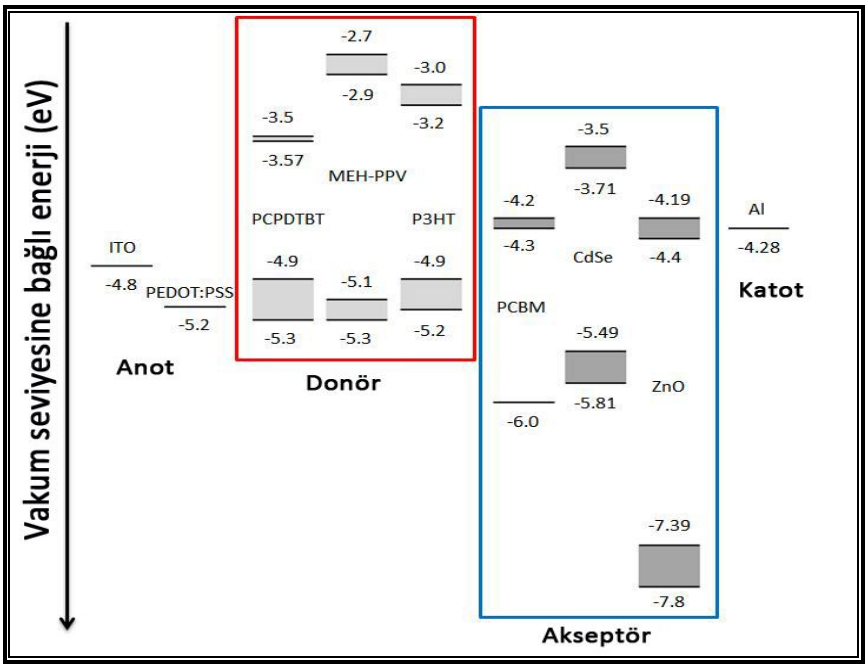
Donör	Akseptör	PCE(%)	Referans
Polimer	C_{60} Türevi	8.3	(Konarka, 2010)
Polimer	CdSe Tetrapodlar	3.19	(Dayal et al., 2010)
Polimer	Polimer	2.0	(Frechet et al., 2009)
Küçük Molekül	Küçük Molekül	8.3	(Heliatek, 2010)
Boya	TiO_2	11.2	(Han et al., 2006)

Şekil 1.28'de yığın-heteroeklemli hibrit güneş pillerinde yaygın olarak kullanılan donör ve akseptör malzemeleri gösterilmektedir. Konjuge polimerler genellikle elektron verici olarak rol oynarken küresel kuantum nanokristaller (QD'ler) nanoçubuk yapılar (NR'ler), tetrapodlar (TP'ler) gibi farklı şekilleriyle yarıiletken nanokristaller, C_{60} türevi PCBM'nin yanı sıra elektron alıcı malzemeler olarak görev alır.



Şekil 1.28. Yığın-heteroeklemli hibrit güneş pilleri için elektron vericisi olarak yaygın bir şekilde kullanılan konjuge polimerlerin kimyasal yapıları
Yukarıda; (P3HT), (MEH-PPV), (PCPDTBT). Aşağıda: Elektron alıcısı olarak kullanılan farklı şekillerdeki yarıiletken nanokristaller ve (PCBM)'nin kimyasal yapısı

Yığın-heteroeklemli güneş pillerinde verici olarak kullanılan konjuge polimerlerin ve alıcı olarak kullanılan nanokristallerin vakuma bağlı enerji seviyeleri (eV) Şekil 1.29'da özetlenip karşılaştırılmıştır. Ayrıca PCBM'nin enerji seviyeleri ve elektrotların fermi seviyesi gösterilmiştir.

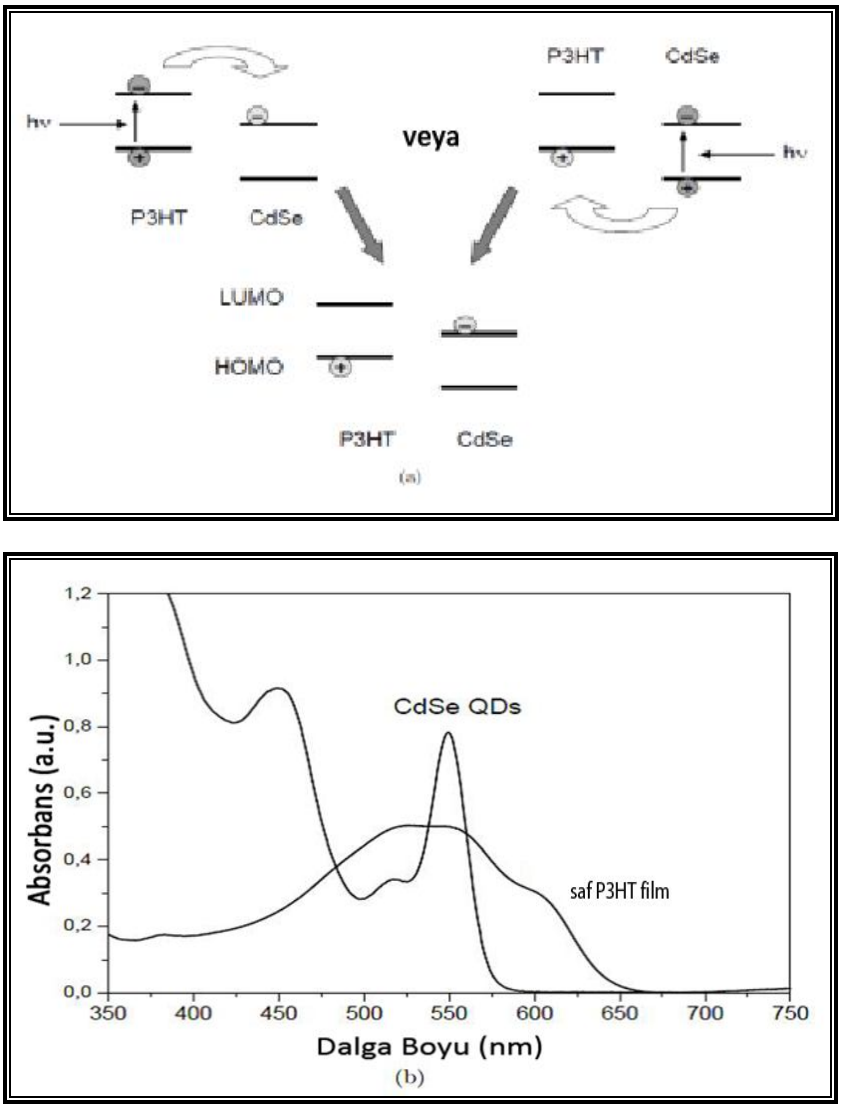


Şekil 1.29. Yığın-heteroeklemli hibrit güneş pilleri içinde yaygın olarak e^- vericileri olarak kullanılan konjuge polimerler ve e^- alıcıları olarak kullanılan nanokristallerin vakuma bağlı enerji seviyelerinin gösterimi

Enerji seviyelerindeki görülen çeşitlilik, farklı referanslardan ve HOMO-LUMO seviyelerinin ilgili değerlerini çıkarmak için uygulanan döngüsel voltametri (CV), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) gibi farklı ölçüm metotlarından kaynaklanmaktadır. Uygun HOMO-LUMO seviyeleri için veriler Zhou ve ark., (2010b)'nın yayınladıkları çalışmada referanslarıyla verilmiştir. Donör ve akseptör malzemelerin enerji seviyeleri D/A ara yüzeyinde etkili bir yük ayrışması için uyuşmalıdır. Fotolüminesans spektroskopisi malzeme kombinasyonunun uygun olup olmadığını belirlemek için kullanılan basit ve kullanışlı bir metottur (Greenham ve ark., 1996). Çünkü P3HT ve MEH-PPV gibi saf polimerler güçlü bir fotolüminesans davranışı gösterir. Fotolüminesans şiddeti, enerji seviyeleri eşleşen nanokristallerin eklenmesiyle sönümlenir. Bu durum polimerden nanokristale bir yük transferinin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ancak PL sönümlemesinin gözlenmesi D/A sistemi içinde yük ayrışmasının olduğu konusunda yeterli bir kanıt değildir. Çünkü Förster rezonans enerji transferi (FRET), güçlü PL sönümlemesine yol açmasının yanı sıra daha geniş bant aralıklı malzemeden daha düşük bant aralıklı malzemeye de olabilmektedir (Greenham ve ark., 1996). Bu yüzden PIA, LIA, L-ESR Spektroskopisi gibi ek metotlar yardımıyla FRET'den kaynaklı PL sönümlemesi hesaplanmaktadır (Borchert, 2010).

1.5.3. CdSe kuantum nanokristal esaslı hibrit güneş pili çalışmalarına dair literatür özeti

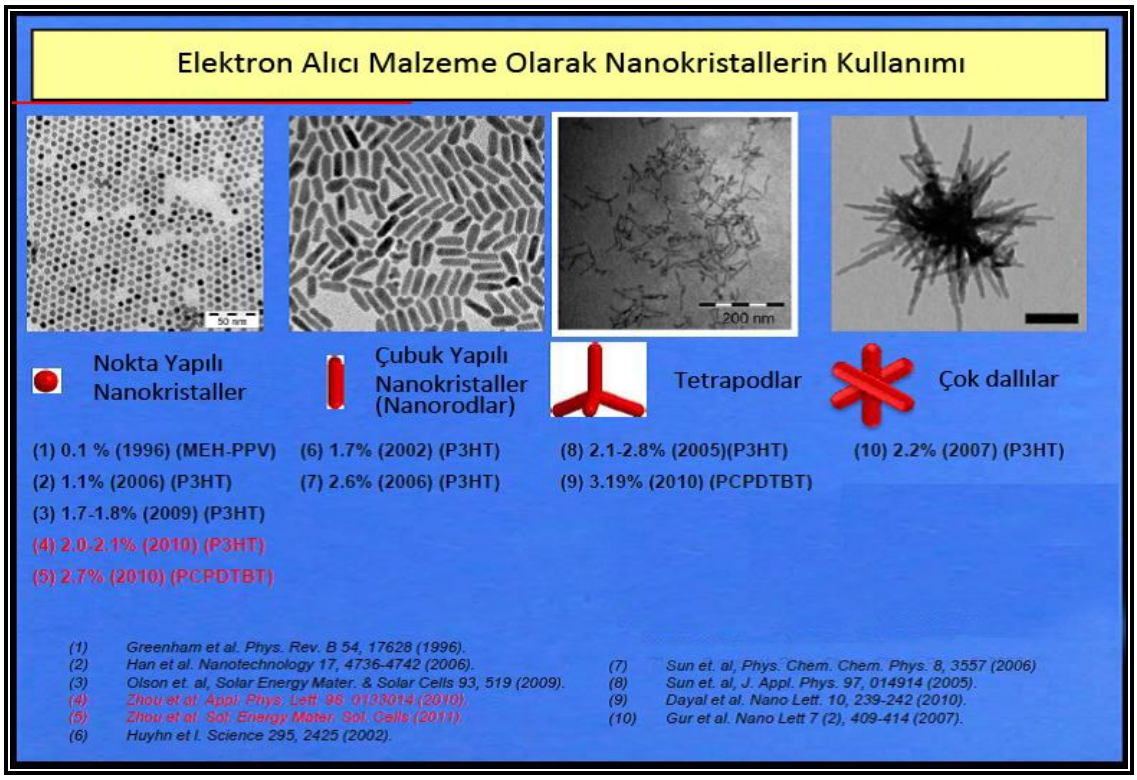
CdSe nanokristalleri, güneş pillerinde kullanılan ilk ve diğer malzemelerin kullanıldığı pillerle kıyaslandığında hala en yüksek güç dönüşüm verimine (PCE) sahip nanokristallerdir. Hibrit güneş pillerindeki kullanımları hala çok yaygındır. Ayarlanabilir bant aralığı ve yüksek iç yük taşıma hareketliliğiyle CdSe nanokristalleri, 300 nm'den 650 nm'ye kadar güneş emisyonu üretmek için uygun spektral aralıkta absorpsiyon yapabilmek, konjuge polimerlerle birleşiminde çok iyi birer elektron alıcısı olmak, sentezleri için iyi kurulmuş sentetik metotları olmak gibi bazı avantajlara sahiptirler. CdSe NC'lerinin MEH-PPV, P3HT gibi konjuge polimerlerle birleştirildiği bu sistemlerde yük transferi e^- alıcıları olan yüksek e^- ilgisine sahip inorganik yarıiletkenler ve e^- verici görevde olan düşük iyonlaşma potansiyeline sahip organik polimerler arasında meydana gelir. CdSe NC'leri ve P3HT için oluşturulan enerji seviyesi diyagram şemasından (Şekil 1.30a) CdSe'nin e^- taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığı P3HT'nin ise düzensiz formu içinde etkili bir boşluk taşıyıcı malzeme olduğu görülebilir. Böyle sistemlerde akım dış devrede görülür. Çünkü elektrik alanı, P3HT içinde oluşan veya üretilen boşlukları PEDOT:PSS/ITO elektrodu boyunca yürütürken, CdSe nanopartikülleri içindeki elektronları ise Al elektrot boyunca yürütür. Yüksek iletkenlikteki P3HT'nin mekanik özellikleri oda sıcaklığında tek biçimli ince filmlerin çözelti görünümüne izin verir. Ayrıca görünür bölgedeki CdSe ve P3HT'nin tamamlayıcı absorpsiyon spektrumundan dolayı böyle QD/polimer karışımlı piller 300 nm'den 650 nm'ye uzanan çok geniş bir foto akım spektrumuna sahiptirler (Şekil 1.30b).



Şekil 1.30. P3HT ve CdSe QD'lerinden oluşan hibrit sistemi
(a) CdSe nanokristalleri ve P3HT arasındaki yük transferinin şematik gösterimi
(b) Bir çözeltideki CdSe QD'lerinin ve saf P3HT filminin absorpsiyon spektrumu (Lokteva, 1985)

Polimerler içerisindeki küresel CdSe QD'lerinin kullanıldığı hibrit güneş pilleri ilk kez 1996'da rapor edilmiştir (Greenham ve ark., 1996). Ağırlıkça % 90 civarındaki yüksek bir nanokristal konsantrasyonuyla, dış kuantum veriminin (EQE) % 10'a çıktığı ve polimer/NC yüzeyinde etkili bir eksiton ayrışması olduğu görülmüştür. Ancak faz ayrımına rağmen polimer ve nanokristal arasındaki mesafenin 10-200 nm aralığında olduğu ve pilin PCE'sinin ise yaklaşık % 0.1 gibi çok düşük bir değerde olduğu gözlenmiştir. Bu durum nanokristallerin kendi aralarındaki etkisiz e^- transferiyle açıklanmıştır. NC'lerin farklı şekillerinin sentetik olarak elde edilebilmesinin ardından (Peng ve ark., 2000) küresel kuantum nokta yapılar, nanorodlar, tetrapodlar gibi çeşitli morfoloji ve yapılardaki CdSe NC'lerinin sentezi ve hibrit güneş pillerinde uygulamalarıyla ilgili sayısız yaklaşım yayınlanmıştır (Şekil 1.31). 2002 yılında CdSe

nanorodların ve P3HT'nin hibrit güneş pillerinde kullanılmasıyla önemli bir gelişme rapor edilmiştir (Huynh ve ark., 2002). Daha uzun olan nanorodlar etkili bir e^- transferi için gerekli olan uzun yolu sağlamak için kullanılmıştır. P3HT ise daha önceleri kullanılan MEH-PPV'nin yerine e^- verici malzeme olarak kullanılmıştır. P3HT'nin daha yüksek bir boşluk taşıma kapasitesine sahip olduğu ve PPV türevleri ile kıyaslandığında daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir (Schilinsky ve ark., 2002). Nanorod uzunluğunun artmasıyla e^- taşıma özelliği artmış ve bu durum EQE'nin gelişimiyle sonuçlanmıştır. 7 nm çapı ve 60 nm uzunluğundaki piridinle muamele edilmiş ağırlıkça % 90 ağırlığındaki nanorodlar ve P3HT ile hazırlanan pillerin % 54'ün üzerinde bir EQE ve % 1.7 PCE gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonraları yüksek kaynama noktalı 1,2,4 triklorbenzen (TCB), P3HT'nin çözücüsü olarak kullanılmaya başlamıştır. Çözücü olarak TCB kullanıldığında P3HT'nin ipliksi morfolojide olduğu bulunmuştur. Bu haliyle boşluk taşımak için daha geniş yol sağlaması nedeniyle pil performansının % 2.6'ya yükselmesi başarılmıştır (Sun ve Greenham, 2006). Daha fazla gelişme CdSe tetrapodlarının kullanılmasıyla sağlanmıştır. Piridin ile muamele edilmiş CdSe TP'leri ile % 2.8 verim elde edilmiştir (Sun ve ark., 2005). Tetrapodlar, elektroda paralel bir dizilim gösteren nanorodlara kıyasla daha etkili elektron taşınması için elektroda dikey bir yayılma göstermiştir (Hindson ve ark., 2011). Son zamanlarda, daha düşük bant aralıklı bir polimer olan ve güneş emisyonunun daha büyük bir kısmını absorplayabilen PCPDTBT'nin kullanılmasıyla % 3.19'luk bir verim rapor edilmiştir (Dayal ve ark., 2010). Bu değer kolloidal nanokristal esaslı yığın-heteroeklemli hibrit güneş pilleri için kaydedilen en yüksek verimdir. Çizelge 1.2'de literatürde rapor edilen çeşitli morfolojilerdeki CdSe nanokristallerinin farklı konjuge polimerlerle oluşturduğu hibrit güneş pillerindeki güç dönüşüm verimleri (PCE) özet şeklinde verilmiştir.



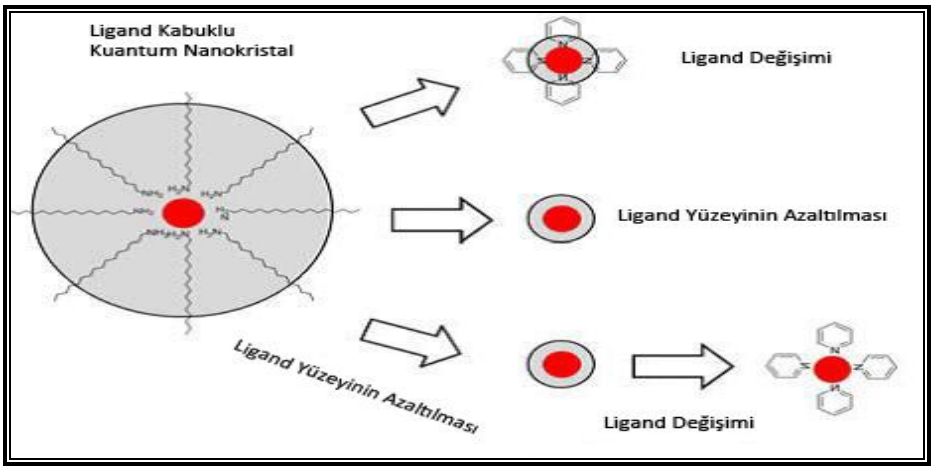
Şekil 1.31. Literatürde rapor edilen farklı morfolojideki kolloidal CdSe nanokristalleri ve çeşitli konjuge polimer esaslı hibrit güneş pillerinin PCE değerleri

Çizelge 1.2. Literatürde rapor edilen farklı morfolojideki kolloidal CdSe nanokristalleri ve çeşitli konjuge polimer esaslı hibrit güneş pillerinin PCE değerleri

NC	Şekil	Polimer	PCE(%)	Referans
CdSe	TP	PCPDTBT	3.19	(Dayal et al., 2010)
CdSe	TP	OC_1C_{10}-PPV	2.8	(Sun et al., 2005)
CdSe	QD	PCPDTBT	2.7	(Zhou et al., 2011)
CdSe	NR	P3HT	2.65	(Wu & Zhang, 2010)
CdSe	NR	P3HT	2.6	(Sun & Greenham, 2006)
CdSe	TP	APFO-3	2.4	(Wang et al., 2006)
CdSe	Çok Dallı	P3HT	2.2	(Gur et al., 2007)
CdSe	QD	P3HT	2.0	(Zhou, Riehle et al., 2010)
CdSe	QD	P3HT	1.8	(Olson et al., 2009)
CdSe	NR	P3HT	1.7	(Huynh et al., 2002)

Uzamış veya çok dallı nanokristaller temelde daha genişlemiş ve elektriksel olarak direkt iletim yolları sağlayabilir. Bu sayede elektrod boyunca çıkarılan elektronlar için ara partikül oluşum olayı azalmış olur. Ancak pil performansını sadece

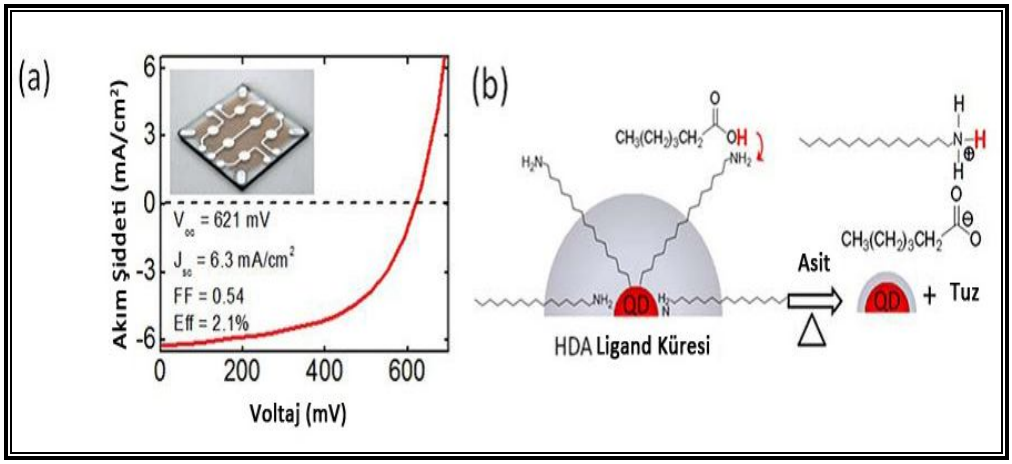
nanokristalin uzunluğu değil aynı zamanda çözünebilirliği ve yük transferini önemli ölçüde etkileyen yüzey modifikasyonu da etkiler. Nanokristallerin kendi aralarındaki yüksek iç iletimine rağmen hibrit güneş pilleri içerisindeki nanokristal ağı boyunca elektron hareketliliği çok düşüktür. Bu durum NC yüzeyindeki elektriksel olarak iletkenliği izole eden organik ligandlara atfedilir. Ginger ve Greenham, 2000 yılında 2 metal elektrot arasında yer alan TOPO ligandıyla çevrilmiş küresel CdSe NC'lerinin oluşturduğu ince filmdeki yük enjeksiyonu ve transferini incelediklerinde 10^{-5} $cm^2v^{-1}s^{-1}$ civarında çok düşük bir elektron hareketliliği ölçmüşlerdir. Oysaki tek başına yığın haldeki CdSe'nin elektron hareketliliği 1970 yılında Rode tarafından 10^2 $cm^2v^{-1}s^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çoğu zaman ligandların nanokristal büyümesi boyunca agregasyonu engellemek için kullanıldığı bilinmektedir. Uzun alkil zinciri içeren oleik asit (OA), trioktilfosfinoksit (TOPO) veya hegzadesilamin (HDA) gibi böyle ligandlar, NC'lerin kendi aralarındaki e^- taşınmasını sağlamasının yanı sıra polimer ve NC'lerin arasındaki etkili yük transferini önleyici, elektriksel olarak izole edici bir tabaka oluşturur (Greenham ve ark., 1996; Huynh ve ark., 2003). Bu problemin üstesinden gelmek için nanokristalin üzerinde bazı muamelelerle hibrit güneş pili performansının artırılması için uğraşılmıştır. Şekil 1.32'de bu iyileştirme için uygulanan 2 genel strateji gösterilmiştir. Öncelikle orijinal uzun alkil zinciri içeren ligandlar piridin gibi daha kısa moleküllerle değiştirilmiş ve sonra kuantum nokta yapılı nanokristalin ligand kabuğunu azaltmak için uygulanan yıkama prosedürü ile daha iyi bir pil performansı elde edilmiştir.



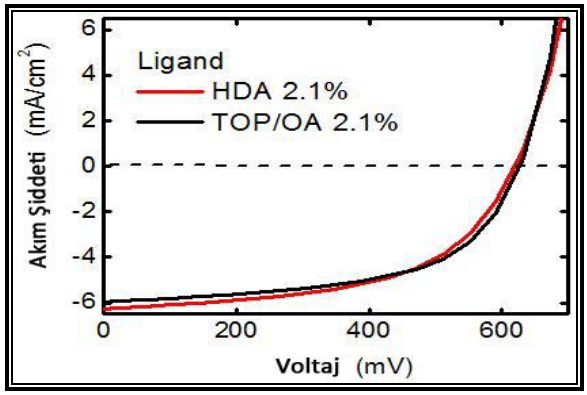
Şekil 1.32. Hibrit güneş pillerinde PCE'yi artırmak için QD'ye uygulanan stratejiler
Ligand değişimi (yukarıda), uygulanan yıkama prosedürüyle QD ligand yüzeyinin azaltılması (ortada), daha iyi bir pil performansı için iki yaklaşımın birleşimi (aşağıda)

Piridin ligand değişimi hibrit güneş pillerinin verimlerini artırmak için kullanılan şimdiye kadar bilinen en yaygın ve etkili prosedürdür (Huynh ve ark., 2002). Genel olarak, sentezlenen NC'ler metanolle birkaç kez yıkanır ve sonra gece boyunca inert atmosfer altında piridinin kaynama noktasında saf piridinle geri akışa bırakılır. Bu piridin muamelesiyle daha kısa ve daha iletken piridin moleküllerinin sentetik izole edici ligandların yerini aldığına inanılır. Nanokristaller klorür (Owen ve ark., 2008), amin (Olson ve ark., 2009), ve tiyol (Aldakov ve ark., 2006; Sih ve Wolf, 2007) gibi diğer malzemelerle muamele edilmiştir. Alkadov ve ark., hibrit pillerdeki verimlerinin düşük olmasına rağmen çeşitli küçük ligand molekülleriyle modifiye edilmiş CdSe nanokristallerini nükleer manyetik rezonans (NMR), optik spektroskopi ve elektrokimyasını sistematik olarak incelemiştir (Alkadov ve ark., 2006). Olson ve ark., NC için daha kısa bir kaplayıcı ligand olan bütilamini kullandığı CdSe/P3HT karışımlı pillerde PCE'yi % 1.77 bulmuştur (Olson ve ark., 2009). Alternatif bir yaklaşımla termal bozunma uygulanarak izole ligandların kısaltılmasıyla CdSe/P3HT esaslı hibrit güneş pillerinde PCE değeri artırılmıştır (Seo ve ark., 2009). Ancak NC'ler küçük moleküllerle ligand değişiminden sonra uzun alkil zincirli ligandların yerini aldıklarından dolayı organik çözücülerde çökmeme ve agregat oluşturma eğilimindedir (Huynh ve ark., 2002-2003). Bu durum nanokristal-polimer stabil karışımını elde etme zorluğunu doğurur. Son zamanlarda küresel CdSe QD'leri üzerinde farklı bir muamelenin yapıldığı yeni bir strateji belirlenmiştir (Zhou ve ark., 2010a). Buna göre NC'ler kolay ve hızlı olarak hekzanoik asit yardımıyla bir yıkamaya tabi tutulmuştur. Ligand değişiminden kaçınılan bu yöntemin bir avantajı asit iyileştirilmesinden sonra küresel CdSe nanokristallerinin çözünürlüğünün iyi düzeyde olmasıdır. Bu muamele sonrası CdSe/P3HT esaslı hibrit güneş pilleri için PCE' sinin şimdiye kadar rapor edilen en yüksek değer olan % 2.1'e, dolgu faktörünün (FF) iyi bir yük taşıma kapasitesine sahip olduğunu gösteren 0.54 değerine çıktığı tespit edilmiştir (Zhou ve ark., 2010a) (Şekil 1.32a). Asit muamelesinden sonra fotovoltaik veriminin artışının açıklanması için basit bir küçülmüş küre modeliyle Şekil 1.32b'de gösterilmiştir (Zhou ve ark., 2010a) Hekzaganoik asit yardımıyla HDA ligandları tuz oluşturur ve böylece kürelerin boyutu önemli ölçüde azalıp stabil bir küre haline gelmiş olur. Oluşan tuz ise kolayca çözülebilir ve son santrifüj sırasında kolayca uzaklaştırılabilir. Ayrıca hekzagonoik asit muamelesinde HDA yerine, trioktilfosfin/oleik asit (TOP/OA) karışımının kullanılmasının pil performansını artırmak için uygun bir ligand sistemi olduğu tespit edilmiştir. Farklı boyutlardaki HDA kaplı (5.5 nm) ve TOP/OA kaplı (4.7 nm) QD'lerin

farklı enerji seviyelerine bağlı olarak asit muamelesinden sonra her iki pilin de PCE'sinin % 2.1 olduğu bulunmuştur (Şekil 1.33). (Zhou ve ark., 2011). Daha düşük bant aralıklı bir polimer olan PCTDTBT'nin kullanıldığı asit muameleli TOP/OA kaplı CdSe QD'leri ile şu ana kadar ki CdSe küresel kuantum nanokristalleri esaslı hibrit güneş pillerinde görülen en yüksek verim olan % 2.7'ye ulaşılmıştır (Zhou ve ark., 2011).



Şekil 1.32. (a) 1.5G AM altında fotoaktif tabaka olarak ağırlıkça %87 CdSe QD ve P3HT içeren hibrit güneş pillerinin J-V karakteristiği (b)HDA ligandı ile kaplı QD küresinin asit ile muamelesinin şematik gösterimi (Zhou ve ark., 2010a)



Şekil 1.33. HDA veya OA ligandı kaplı CdSe QD'leri ve P3HT esaslı pil yapılarının I-V karakteristiğinin karşılaştırılması (İkisi de %2.1 PCE gösterir)

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar, kadmiyum oksit, klorobenzen, toluen, Merck (Almanya); toz selenyum (100 mesh % 99.5), sodyum borhidrit ($NaBH_4$), oleik asit (% 90), tiyoüre (> % 99), polifloren (PFO), tiyofen, piridin, etanol, propanol, aseton, Sigma-Aldrich (Almanya); miristik asit Acros organics (Belçika); polietilendioksitiyofen:polistirensülfonat (PEDOT:PSS), Clevios PVP AI4083; H.C.STARK, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeyler, P3HT, PCBM KINTEC Co. firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Elde edilen nanokristal yapıların analizinde Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları difraktometresi-Küçük Açı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS), Jeol Marka Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Optik absorpsiyon ve floresans çalışmaları ise Perkin Elmer marka UV-Görünür bölge ve floresans spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. Güneş pillerinin üretimi aşamasında ITO yüzeylerin aktifleştirilmesi için Jelight marka 42-220 model UVO temizleyici, çözelti filmlerinin kaplanması için Laurell marka WS-400BZ-GNPP/LITE model döngüsel kaplama cihazı kullanılmıştır. Devrelerin elektrod kaplamaları Nanovak marka Metal buharlaştırma sisteminde yapılmıştır. Pillerin ince film ve yüzey karakterizasyonları NT-MDT marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir. I-V karakteristiklerin eldesinde 500 watt lık halojen lamba altında Keithley marka akımölçer kullanılmıştır.

2.3. Yapısal Analiz Yöntemleri

2.3.1. UV-görünür bölge absorpsiyon tekniği

Reaksiyonlar devam ederken sürekli kullanılan analiz yöntemidir. Parçacığın büyümesi ile absorpsiyon bantları kırmızıya kayacağından bu teknik ile parçacık oluşumu ve büyümesi kontrol edilir. Bununla beraber nanokristallerin hava, ışık ve nem

hassasiyetlerinin tayininde de bu teknik kullanılır. Bu teknik temel olarak parçacığın şekli veya kristal yapısındaki bozukluklar hakkında kesin bilgi vermemekle beraber büyüme hızının kontrolü açısından kullanılması zorunludur. Kısaca nanokristallerin optik özellikleri, kristallerin büyüme hızlarının kontrolü işlemlerinde kullanılır.

2.3.2. Floresans tekniği

UV-Vis tekniğinden olduğu gibi burada da floresans olan nanokristallerin büyüme hızı kontrol edilebilir. Ancak floresans tekniğinde UV-Vis'ten farklı olarak kristal yüzeyinde bozukluk olup olmadığı hakkında bilgi verir. Ana floresans bandı yanında gelecek geniş ve şiddeti düşük bantlar kristal yüzeyinde bozukluk olduğunun bir göstergesidir. Floresans tekniği floresan kuantum verimleri hesaplanır. Bu hesaplama elde edilen nanokristallerin ne kadar yüksek kalitede olduğu hakkında bilgi verir.

2.3.3. X Işınları saçılması (XRD)

X ışınları tekniği ile maddenin kristal şekli belirlenmektedir. Bu tip çalışmalarda temel analiz yöntemlerinden biridir. Elde edilen alaşım yapıların çekirdek veya çekirdek/kabuk yapısı ile karşılaştırması yapılarak yapısal analizlerinin yapılabileceği en iyi tekniklerden biridir. Alaşım içindeki kompozisyon değişimi piklerdeki kaymalardan rahatlıkla takip edilebilir.

2.3.4. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu HR-TEM tekniği

Bu teknik, elde edilen kristalin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında kesin sonuç veren bir yöntemdir. Bu yöntemin uygulanması ile parçacıkların var ise kristal yapılarındaki bozukluklar da net bir şekilde belirlenmektedir.

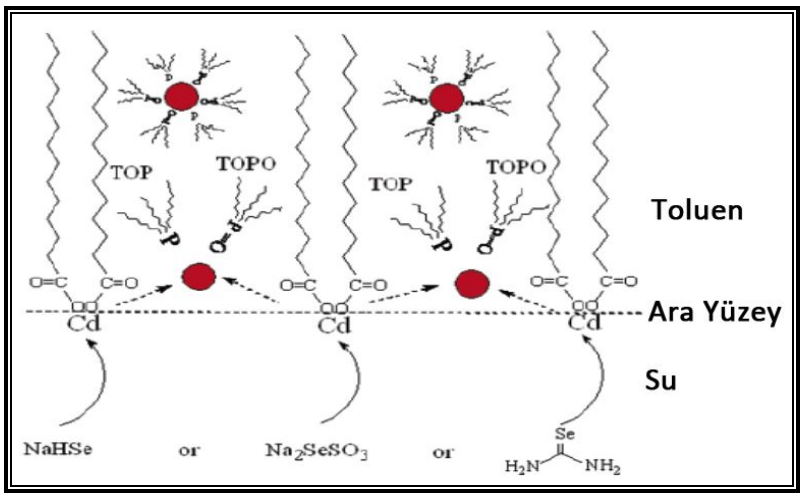
2.3.5. Atomik güç mikroskobu (AFM) tekniği

Nanokristallerin oluşturduğu filmlerin yüzey topolojisi ve faz farklılığı ölçümlerini belirlemede kullanılır. AFM'de nanokristalin büyüklüğü hakkında bilgi

edinilse de bu tamamen kullanılan uç (tip) çapına bağlıdır. Tip çapının nanokristallerden büyük olması durumunda parçacığın büyüklük analizinde elde edilen görüntünün X-Y eksenleri dikkate alınmaz. Ancak Z eksenine bakılarak kesin sonuca varılabilir. Bu yüzden AFM tekniği ile ölçümlerde en ince tipleri tercih edilir. Topolojinin belirlenmesinin yanında faz farkı analizinden malzemenin yüzey kaplamasının kalitesi hakkında da bilgiler elde edilmektedir.

2.4. Nokta Yapılı Kuantum Nanokristallerinin Eldesi

Nokta yapılı kuantum nanokristallerin sentezinde iki faz yönteminden yararlanılmıştır. Nanokristaller organik faz ve su fazı arasındaki ara yüzeyde elde edilmiştir.



Şekil 2.1. Toluen-su ara yüzeyinde CdSe nanokristallerinin oluşma mekanizması (Pan ve ark., 2007)

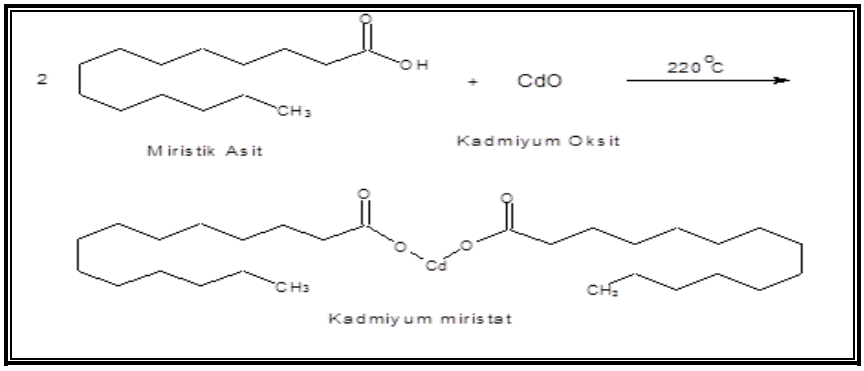
2.4.1. CdSe nanokristallerinin sentezi

Kullanılan CdSe nanokristalleri genelde organometalik sentez metoduyla sentezlenir. Fakat son zamanlarda Pan ve arkadaşları tarafından CdSe, CdSe/CdS nanokristalleri sentezlemek için çift faz metodu olarak bilinen alternatif bir metot tanımlanmıştır. Bu yöntem düşük sıcaklıkta uygulanabildiğinden ve yüksek kalitede nanokristal oluşumu sağladığından diğer tekniklere oranla çok avantajlıdır (Qiang ve ark., 2005; Pan ve ark., 2005). Bu çalışmada da bu metot kullanılarak CdSe çekirdek yapılı ve $CdSe_xS_{1-x}$ alaşım yapılı nanokristaller sentezlenmiştir. Nanokristal olarak

CdSe tercih edilmiştir. Çünkü CdSe nanokristalleri, bölüm 1.5.3'te de bahsedildiği üzere güneş pillerinde kullanılan ilk ve diğer malzemelerin kullanıldığı pillerle kıyaslandığında hala en yüksek güç dönüşüm verimine (PCE) sahip nanokristallerdir. Hibrit güneş pillerindeki kullanımları hala çok yaygındır. Ayarlanabilir bant aralığı ve yüksek iç yük taşıma hareketliliğiyle CdSe nanokristalleri, 300 nm'den 650 nm'ye kadar güneş emisyonu üretmek için uygun spektral aralıkta absorpsiyon yapabilmek, konjuge polimerlerle birleşiminde çok iyi birer elektron alıcısı olmak, sentezleri için iyi kurulmuş sentetik metotları olmak gibi bazı avantajlara sahiptirler.

2.4.1.1. Kadmiyum kaynağı olarak kullanılan kadmiyum miristatın (CdMA) sentezi

10 mmol CdO ve 20 mmol miristik asit 50 ml'lik reaksiyon balonuna alınıp 200 °C'de 10 dk ısıtılır. Çözelti şeffaf olunca CdMA (Şekil 2.2) elde edilmiş olur. Daha sonra reaksiyon balonu çeşme altında yavaşça soğutulur ve elde edilen beyaz çökelti kullanılır. Daha sonraki kullanımlar için buzlukta saklanır. Sonraki kullanımlarda CdMA toluen ile yeniden kristallendirilir.



Şekil 2.2. Kadmiyum miristatın elde edilmesi

2.4.1.2. Selenyum kaynağı olarak kullanılan NaHSe'nin sentezi

0.4 mmol toz Se (10 mg) ve 1 mmol $NaBH_4$ (12 mg) bir tüpe konulup N_2 atmosferi altında tutulur. Tüpe bir O_2 çıkışı verilir. Azot altında şeffaflaşması beklendikten sonra ortama 3 mL saf su ilave edilir. Gaz çıkışı sona erdiğinde reaksiyon tamamlanmış olur ve hedeflenen NaHSe elde edilmiş olur. Daha sonra bu çözeltinin 1

mililitresi alınıp oksijene maruz kalmadan ana reaksiyon kabına aktarılır. Reaksiyonun aşağıdaki gibi gerçekleştiği düşünülür.

$$4NaBH_4(aq) + 2Se(s) + 7H_2O \longrightarrow 2NaHSe(aq) + Na_2B_4O_7(s) + 14H_2(g)$$

Çift faz metodu ile sentezlenen CdSe nanokristallerinde öncelikle kadmiyum kaynağı olarak kullanılacak olan 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asit, TOPO, piridin veya tiyofen 80 °C'de 80 mL toluende çözülür ve diğer adım için bir kenarda tutulur. Diğer yanda ise 80 mL saf su azot altında 100 °C'ye kadar ısıtılır ve daha önceden elde edilen NaHSe'nin 1 ml'si (3 mg) reaksiyon balonuna enjekte edilir. Azota doyurulduktan ve sıcaklık 100 °C'de sabitlendikten sonra kenarda tutulan toluen fazındaki çözelti su fazına karıştırıcı eşliğinde eklenir. Yarım saat içerisinde ara yüzeyde CdSe kuantum nanokristalleri oluşmaya başlar. Optik özellikleri incelenmek üzere farklı zamanlarda çözeltiden alınan numuneler UV-Vis kullanılarak analiz edilir. Analiz sonuçlarına göre istenen boyuta ulaşıldığı düşünüldüğü zaman sıcaklık kapatılıp reaksiyon durdurulur. Daha sonra ana reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayırma hunisinde ayrılır ve oluşan nanokristalleri içeren organik faz üzerine eklenen etanolle çöktürülür. Daha sonra santrifüjlenip çökelti aseton ile yıkanıp kurumaya bırakılır.

2.4.2. $CdSe_xS_{(1-x)}$ (Alaşım) nanokristallerinin sentezi

Çekirdek/kabuk yapılarında genellikle bir reaksiyon kabında önce çekirdek (örneğin CdSe) oluşumu sağlanmakta, ardından bu madde ortamdan alınıp yüzeyinde kabuk (örneğin CdSe/CdS) oluşturmak üzere yeni bir reaksiyon ortamına katılmaktadır. Bu çalışmada ise farklı bir yöntemle bir reaksiyon kabı içerisinde alaşım yapısının tek seferde sentezlenmesi ve kontrol edilmesi sağlanmıştır. Bunun için önce su fazında tam çözünememiş kadmiyum miristat partikülleri yüzeyinde CdSe çekirdeklerinin oluşturulması, ardından yine aynı ortama ilave edilecek kükürt kaynağı ile alaşım yapısının oluşturulması sağlanmıştır. Selenyum ve kükürt kaynaklarının da seçimine dikkat edilmiştir. Şöyle ki; selenyum kaynağı olarak NaHSe gibi suda çözünebilen ve çok hızlı reaksiyona giren bir çıkış kaynağı, kükürt kaynağı olarak ise tiyoüre gibi kükürtü, hidroliz yolu ile yavaş ve kontrollü bırakan bir çıkış maddesi kaynağı tercih

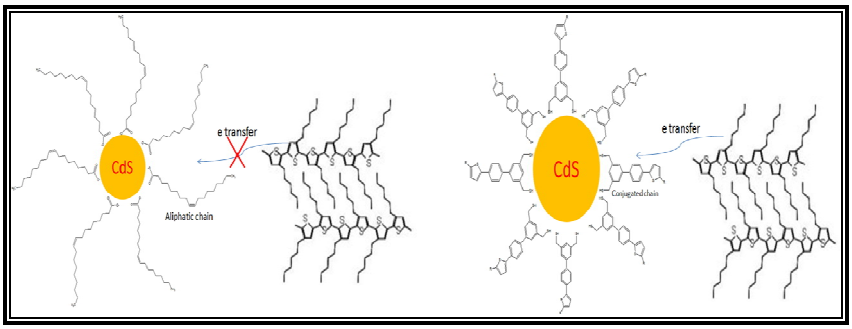
edilmiştir. Bu şekilde oluşturulacak reaksiyon ortamında öncelikle selenyum hızlı bir şekilde çekirdekleri (CdSe) oluşturacak ardından ortama kontrollü olarak salınan kükürt alaşım yapısını ($CdSe_xS_{(1-x)}$) oluşturacaktır. Selenyum ve kükürt kaynaklarının reaksiyona girebilme hızları sayesinde sadece tek büyüklükte bir parçacık değil, zaman ve konsantrasyona bağlı olarak arayüzeyde parçacığın çok yavaş ve kontrollü büyümesi sağlanmıştır. Uygulanan sentez yöntemi aşağıda verilmiştir.

Kadmiyum miristat parçacıkları yüzeyinde, kristal oluşumunu başlatıp sonrasında ara yüzeyde büyüme sağlanması yaklaşımı sergilenmiştir. Reaksiyonda Se kaynağı olarak kullanılan NaHSe çok aktif ve hızlı reaksiyona girebilmektedir. Ortama ilavesi ile birlikte kadmiyum miristat partikülleri yüzeyinde hemen CdSe çekirdekleri oluşacaktır. Ardından ilave edilen kükürt kaynağı tiyoüre kontrollü bir şekilde (hidroliz yolu ile) ortama kükürt sağlayacağından oluşan CdSe çekirdeklerinin yüzeyinde $CdSe_xS_{(1-x)}$ alaşım yapısını oluşacaktır. Burada özetle reaktivite hızlarına bağımlı olarak reaksiyonların süreceği düşünülmüştür. Oluşan alaşım yapıları toluen fazının ilavesi ile toluen içinde bulunan yüzey aktif madde yardımı ile ara yüzeyden alınarak organik faza geçmesi sağlanacaktır. Bu geçiş sırasında ara yüzeyde de büyüme devam edecektir. Kadmiyum miristatın reaksiyona girmiş kısımlarının partiküllerin yüzeyinden ayrılması ile geriye kalan kadmiyum miristat hızla selenyum ile reaksiyona girerek aynı sistem üzerinden alaşım yapısının oluşumu devam edecektir.

0.4 g kadmiyum miristat 80 mL su içinde süspanse edilir ve 100 °C'de argon altında 15 dakika karıştırılır. Karışmakta olan reaksiyon kabına 6 mg/mL NaHSe ihtiva eden sulu çözeltiden şırınga yardımı ile 1 mL ilave edilir ve argon altında karıştırılmaya devam edilir. CdSe çekirdeklerinin oluşumu ile renk turuncu kiremit rengine dönmelidir. Bu aşamada ortama 0.060 gr tiyoürenin 5 mL sudaki çözeltisi şırınga yardımı ile ilave edilir. Hemen ardından içinde 1 mL oleik asit ihtiva eden 80 mL toluen ilave edilerek 100 °C'de karıştırılmaya devam edilir. Her 30 dakikada bir toluen fazından 2 ml'lik örnekleme yapılarak UV ve floresans yardımı ile büyüme kontrol edilir. Reaksiyon sonunda nanoparçacıklar organik fazdan etanol yardımı ile çöktürülerek ayrılır ve analiz için saklanır. Reaksiyon sırasında alınan örnekler de etanol ile çöktürülüp saklanır.

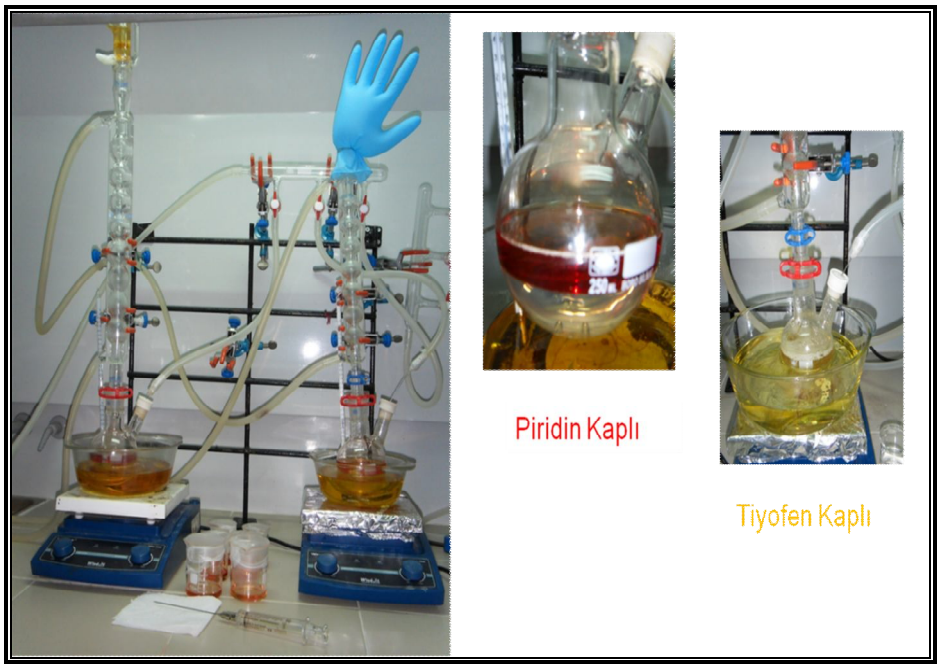
2.5. Nanokristallerin Sentezi Sırasında Kullanılacak Yüzeyaktif Maddenin Belirlenmesi

Elektronca fakir olan ***oleik asit, TOPO*** gibi yüzey aktif malzemelerle kaplı nanokristallerle üretilen pillerde elektron akışı düşüktür. Elektronca zengin olan ***tiyofen, piridin*** gibi yüzey aktif malzemelerle kaplı nanokristallerle üretilen pillerde ise konjuge bağlardan dolayı elektron akışı yüksektir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Farklı yüzey aktif maddelerin elektron transferine etkisi

Bu yüzden çalışmalar boyunca piridin gibi elektronca zengin yüzey aktif malzemelerden yararlanılmıştır. Aşağıda bu yüzey aktif maddeler kullanılarak yapılan nanokristal sentezlerine dair çalışma ortamında çekilmiş fotoğraflar verilmiştir.



Şekil 2.4. Düşük sıcaklıkta çift faz metoduna göre farklı yüzey aktif maddelerin kullanıldığı nanokristallerin sentezi

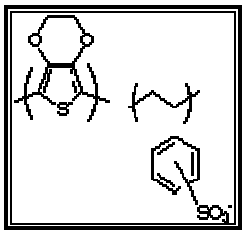
Nanokristallerin sentezi sırasında düşük sıcaklıkta çift faz metodu uygulanmış ve yüzey aktif madde olarak oleik asit gibi elektronca fakir bir yüzey aktif yerine pil yapısı için elverişli elektronca zengin piridin ve tiyofen maddeleri kullanılmıştır. Önceden oleik asit gibi yüzey aktif maddelerle yapılan deneylere kıyasla UV lamba altında floresans özellik göstermediği ve parçacığın istenilen büyüklüğe daha kısa bir zaman diliminde ulaştığı gözlemlenmiştir.

2.6. Hibrit güneş pillerinin hazırlanması ve karakterizasyonu

2.6.1. Kullanılan organik yarıiletkenler

2.6.1.1. PEDOT:PSS [Poli (3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)]

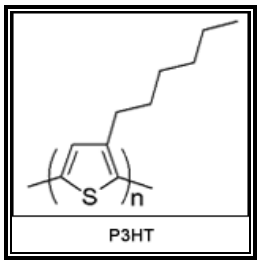
Organik elektronik aygıtlarda en çok kullanılan iletken polimerlerden biridir. PEDOT yani poli 3,4-etilendioksitiyofen hali çözünmez ancak PSS ilavesi ile suda dispersiyonu hazırlanarak kolaylıkla filmleri yapılabilir. Moleküler yapısı şekilde verilmiştir.



Şekil 2.5. PEDOT:PSS'in moleküler yapısı

2.6.1.2. P3HT (Poli-3-hekzil tiyofen)

P3HT daha önceleri kullanılan MEH-PPV'nin yerine e^- verici malzeme olarak kullanılmaktadır. Oda şartlarında çalışmaya uygun ve çok düzgün film oluşturma eğiliminde olan P3HT'nin daha yüksek bir boşluk taşıma kapasitesine sahip olduğu ve PPV türevleri ile kıyaslandığında daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı belirlenmiştir Bu yönüyle güneş ışığını absorblaması açısından çok uygun bir malzeme olduğu düşünülmektedir (Schilinsky ve ark., 2002).



Şekil 2.6. P3HT'nin moleküler yapısı

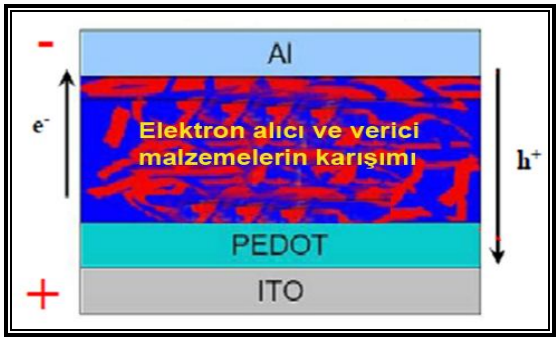
2.6.2. Camların temizlenmesi

Bir yüzeyi indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar 1.5 x 1.5 cm ölçütlerinde kesilir. ITO kaplı yüzeyin 3 ila 5 mm arasındaki bir bölümü asit ile temizlenir. Bu işlem etching olarak bilinir ve derişik hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı kullanılarak gerçekleşir. Karışım oranı 9:1'dir. Belirlenen kısımları asit ile ITO'dan temizlenen camlar yüzeyleri herhangi bir yere temas etmeyecek şekilde bir aparata dik oturtularak, ultrasonik banyo içinde sırasıyla aseton, etanol, izopropil alkol ve saf su ile 20'şer dakika yıkanır. ITO kaplı yüzeyler azot püskürtülerek kurutulur ve tozlardan temizlenir.

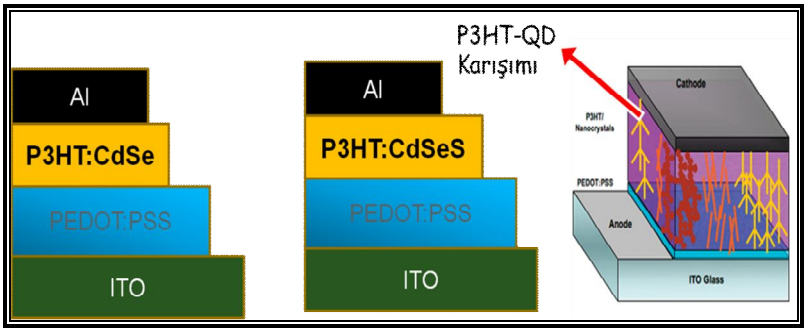
2.6.3. Filmlerin kaplanması

Hazırlanacak hibrit güneş pilleri değişik katmanlar içerdiğinden bazı katmanlar döngüsel (spin) kaplama ile bazıları ise vakum buharlaştırma ile elde edilmektedir. İlk katman olan PEDOT:PSS katmanı döngüsel kaplama ile hazırlanırken organik çözücülerde çözünen diğer malzemeler bu katman üzerine rahatlıkla döngüsel kaplama ile kaplanabilmektedir. Genel olarak, gerek nanokristallerin gerekse organik materyallerin 10 mg/ml'lik çözeltileri kullanılırken, malzemelerin çözünürlük değerlerine göre gerektiğinde bu oran değiştirilmiştir. Piller iletken ve saydam ITO camlar üzerinde yapılır. İlk aşamada ITO tabaka üzerine suda çözünebilen PEDOT:PSS iletken polimerinin %3-4'lük (HCSTARK) çözeltisi dögüsel kaplama yöntemi ile kademeli olarak 500 rpm'de 15 sn ve 2500 rpm'de 45 sn kaplanıp sonra asit ile etch işlemi yapılmış kısmın tam karşısı kulak çubuğu yardımıyla su ile silinir. Sulu çözeltide PEDOT:PSS arasındaki su molekülleri arada mesafe yaratarak iletkenliği azaltır ve ortamdan uzaklaşırken delikli bir yapının oluşmasına neden olur. Bunu önlemek için kaplamadan sonra 120 °C'de 20 dk tavlanır. Bu katman üzerine nanokristal-polimer karışımının (CdSe-P3HT veya $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT) klorbenzen-toluen veya piridin-toluen

karışımında hazırlanmış 10 mg/ml'lik çözeltileri (9:1) oranında karıştırılarak gene döngüsel kaplama yöntemiyle 1000 rpm'de kaplanıp ve sonra yine asit ile etch işlemi yapılmış kısmın tam karşısı kulak çubuğu yardımıyla toluen ile silinir. Kaplama sonunda nanokristal-polimer (CdSe-P3HT veya $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT) tabaka üzerinde aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi karışım halinde bulunur. Karışım 120 °C'de 30 dk tavlanır. Mikrofaz ayrımı olarak bilinen bu uygulama sayesinde fazların birbirinden ayrılması sağlanır. Bu işlem sonunda CdSe veya $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristalleri üst kısımda P3HT ise alt kısımda toplanır. Bu işlem sırasında sıcaklık çok artarsa yüzeyler birbirinden iyice ayrılıp yüzey temasının azalmasıyla verim düşeceğinden sıcaklık kontrolüne dikkat edilmelidir. Al elektrotlar metal buharlaştırıcı ile en üst katmana kaplandıktan sonra ise pil performansı belirlenir.

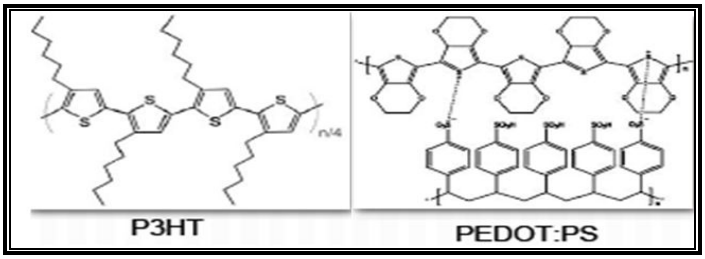


Şekil 2.7. Hibrit bir güneş pilinin katmanları



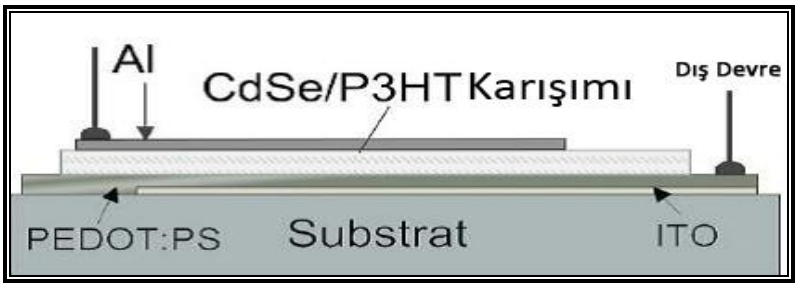
Şekil 2.8. Farklı büyüklüklerde sentezlenen çekirdek ve alaşımların kullanıldığı farklı oranlarda P3HT-QD karışımı içeren hibrit piller

Bu çalışmada üretilen hibrit güneş pilinin yapısında CdSe, $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin bulunduğu katı tabaka, ışık absorplayan bir polimer tabaka (P3HT), sayıcı elektroda boşluk taşıyan PEDOT:PSS gibi bir polimerik iletken tabaka ve transparan yarı iletken oksit (ITO) tabaka kullanılmıştır.



Şekil 2.9. Kullanılan polimer malzemelerin yapısı

Foton polimer (P3HT) tarafından absorplanır ve foton nanokristaldeki elektronları uyarır. Uyarılan elektron elektroda iletilir. Polimer (PEDOT:PS) boşlukları sayaç elektroda iletir. Yükleme için akım kullanılır. Sonra elektron boşluklarla yeniden birleşir ve döngü bu şekilde devam eder. Bu şekilde oluşturulmuş hibrit güneş pillerinde tek tabaka üzerinde nanokristallerle karıştırılmış polimerlerin kullanılmasıyla daha etkili yük transferi sağlanır.

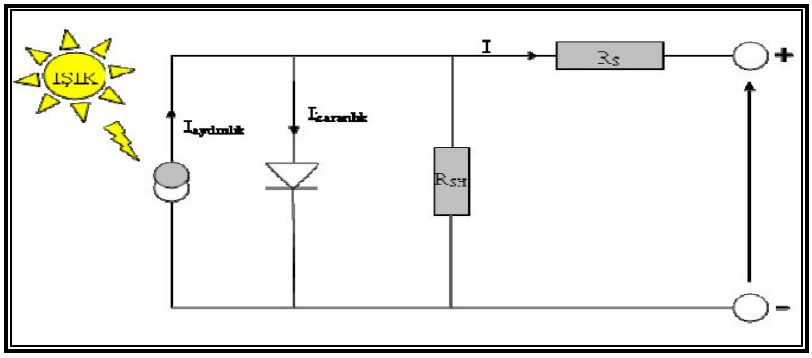


Şekil 2.10. Hibrit bir güneş pilinin şeması

Fotovoltaik sistemler genellikle, karanlık da dahil olmak üzere farklı ışınım şiddetlerinde uygulanan gerilime göre değişen akım yoğunluğunun ölçülmesi ile karakterize edilirler. Aynı zamanda, düşük ışınım şiddetindeki monokromatik ışık altında gelen fotonun, elektrik akımına dönüşüm verimi olarak nitelendirilen IPCE de (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) özellikle organik fotovoltaik sistemlerde çok sık ölçülen ve sistemin çalışması hakkında çok önemli bilgiler veren bir tekniktir.

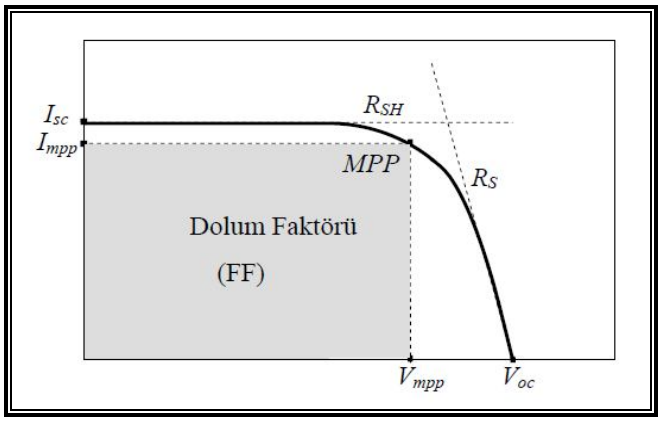
2.6.4. Tanımlamalar

Işınım altında güneş pili, elektriksel bir devre gibi değerlendirilmektedir. Akım kaynağına paralel olarak, diyot ve paralel direnç (R_{SH}) bulunmaktadır. Ayrıca, güneş pili üretiminde kullanılan malzemelerin tümünden kaynaklanan seri direnç (R_S) bulunmaktadır.



Şekil 2.11. Hibrit güneş pillerindeki elektriksel devre şeması

Şekilde hibrit güneş pilinin basitleştirilmiş, tek diyotlu sistemde karanlık akımı modelidir. Gerçek pil yapısı ise çok daha karışıktır ve farklı yük taşıma süreçlerini içeren çoklu diyot modeli ile açıklanabilir. $I_{aydınlık}$, soğurulan fotonlardan kaynaklanan akımı göstermektedir, $I_{karanlık}$ ise karanlıkta yük oluşum bölgeleri üzerinden ters yönde akan akımı göstermektedir (diyot akımı).



Şekil 2.12. Güneş pilinin akım-gerilim (I-V) grafiği

Kısa Devre Akımı: Pil üzerine uygulanan gerilim Va=0 V iken ölçülen akım, kısa devre akımıdır (I_{sc}). Bu durumda,

$$I_{sc} = I_{aydınlık} \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Kısa devre akımı, ışınımın bir fonksiyonudur. Kısa devre akımı yoğunluğu ise (I_{sc}), kısa devre akımının, fotoaktif yüzey alanına bölümüdür.

Açık Devre Gerilimi: Devre üzerinden hiç akım geçmiyor iken (I=0),

$$V_a = V_{oc} \quad (2.2)$$

Maksimum Güç Noktası (MPP): Güneş piline Va gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin (Va) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya Maksimum Güç Noktası (MPP) denir ve bu noktadaki akım ve gerilim de güneş pilinin maksimum akımı (Impp) ve maksimum gerilimi (Vmpp) olarak ifade edilir.

$$P = V_a \,.\, I \qquad [\mathrm{mW}] \quad (2.3)$$

$$MPP = V_{mpp} \,.\, I_{mpp} \qquad [\mathrm{mW}] \quad (2.4)$$

Dolum Faktörü(FF): Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsü olup maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = \frac{V_{mpp} . I_{mpp}}{V_{oc} . I_{sc}} = \frac{MPP}{V_{oc} . I_{sc}} \quad (2.5)$$

Güneş pilinin "iyi" olarak nitelendirilmesi için, dolum faktörünün (FF)=0.75-0.8 aralığında olması gerekmektedir. FF değeri, hem seri hem paralel dirençler tarafından etkilenmektedir. Kullanılan malzemelerin ve elektrotlarla kontakların direncinden kaynaklanan iç direnç mümkün olduğu kadar küçük, paralel direnç olarak tanımlanan pilin kabuğuna ulaşma direnci ise mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır.

Verim (η): Pilin verimi, η, güneş pilinin performansının ifadesidir ve elde edilen maksimum gücün (MPP), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ($P_{ışık}$) oranıdır.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc}.V_{oc}.FF}{P_{ışık}} \tag{2.6}$$

Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (IPCE): Monokromatik ışınım altında foto-akım ölçümü ile gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) hesaplanabilmektedir. IPCE, belirli bir dalga boyunda (λ), güneş pilinin aktif yüzeyi üzerine gelen foton sayısına (n_{foton} (λ)) karşılık, oluşan elektron/boşluk çifti sayısı ($n_{elektron}$ (λ)) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{e}}{\frac{P_{ışık}(\lambda)}{h.\nu}} = \frac{I(\lambda)}{\lambda.P_{ışık}(\lambda)}.\frac{hc}{\nu} \tag{2.7}$$

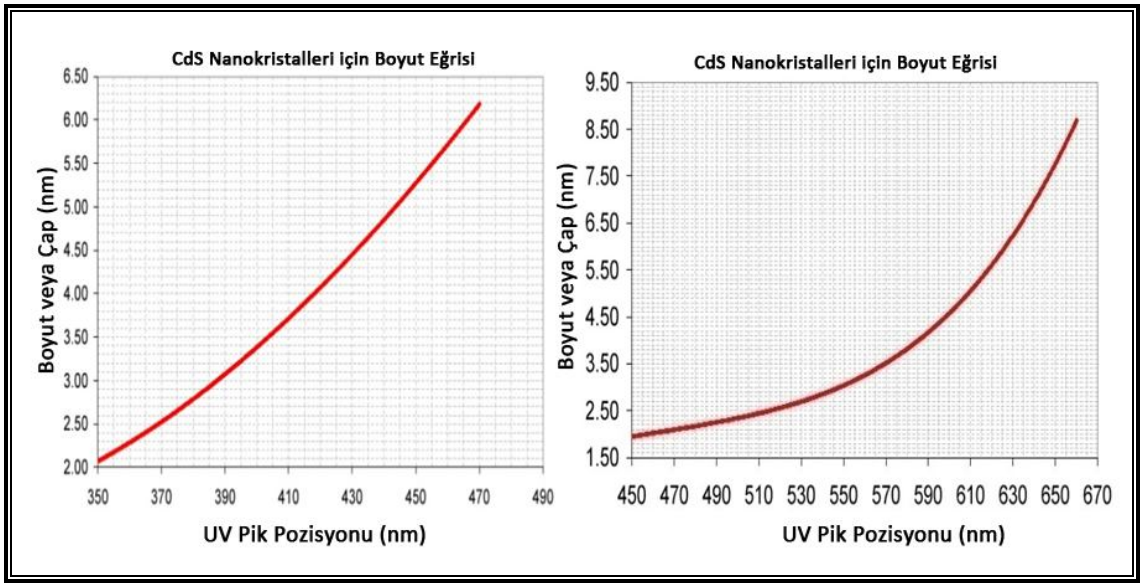
I(λ), güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında vermiş olduğu akım, $P_{ışık}$(λ) ise, λ dalga boyunda elde edilen güçtür. Genellikle, IPCE, kısa devre şartlarında ölçülmektedir.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Yapısal Analizler

3.1.1. UV-görünür bölge ve floresans analizleri

Kuantum nanokristal yapıların kolloidal sentezleri sırasında kristallerin büyümesini kontrol etmek için en kolay yöntem optik absorpsiyon ve floresans spektrumlarının takibidir. Bölüm 1.1.2 de bahsedildiği gibi, nanokristaller boyutlarına göre farklı dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Kristal yapısı büyüdükçe optik bant aralığı küçüleceğinden absorpsiyon ve floresans spektrumları kırmızıya kayar. Şekil 3.1'de CdS ve CdSe nanokristallerine ait büyüklüğe göre absorpsiyon dalga boylarındaki değişim verilmiştir.

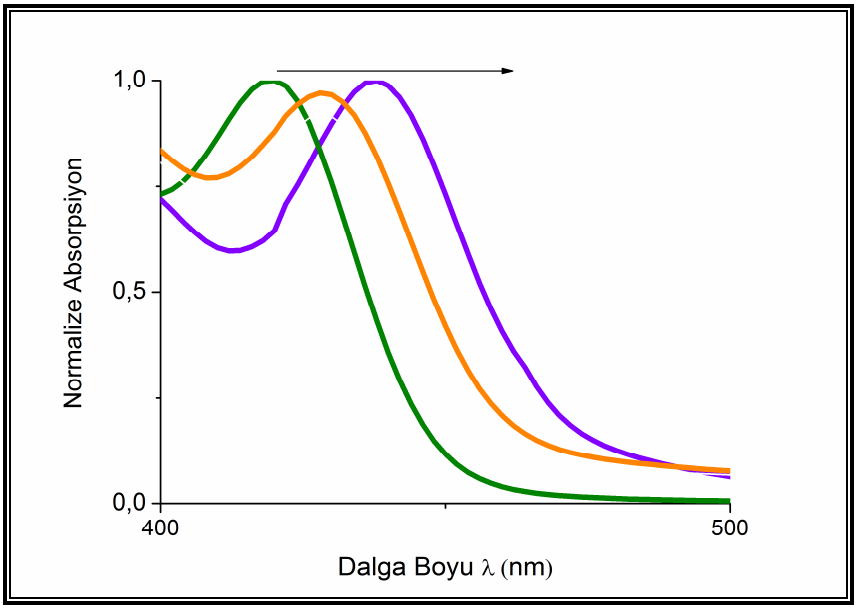


Şekil 3.1. CdS ve CdSe nanokristallerinin büyüklüğe bağlı olarak optik absorpsiyon bantları (www.nn-labs.com)

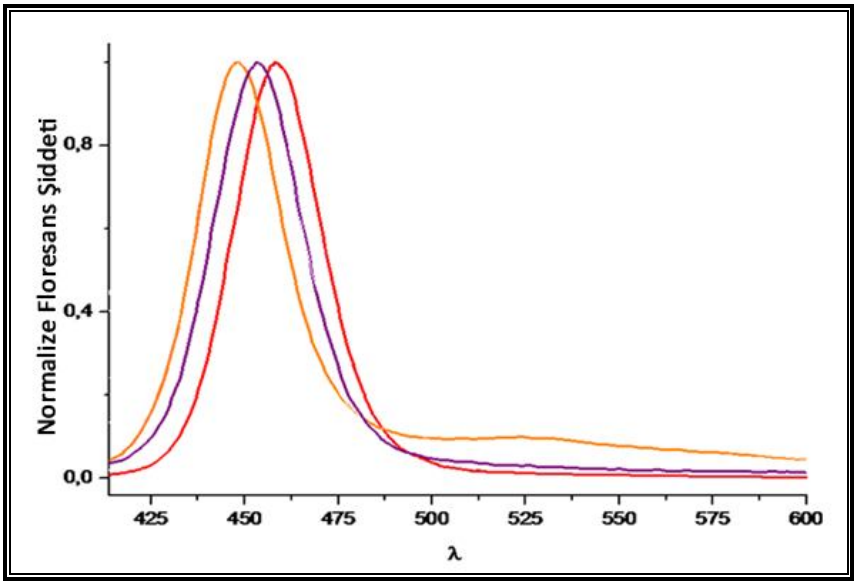
Bu çalışmada da sentezler sırasında ara örnekler alınarak absorpsiyon ve bunun yanında floresan olanların floresans spektrumları alınarak reaksiyonun gidişatı ve kristallerin büyüklüğü takip edilmiştir.

$CdSe_xS_{(1-x)}$ alaşım nanokristal yapıların optik özelliklerinin kristal içerisindeki Se ve S oranına bağlı olarak değişiklik gösterdiği daha önceden rapor edilmiştir. Buna göre $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristalleri önce Se:S mol oranı 1:20 seçilerek elde edilmiş; daha sonra reaksiyon 1:30 oranı seçilerek tekrarlanmıştır. Aynı saat aralıklarındaki

absorpsiyon dalga boyları kıyaslandığında Se:S mol oranı 1:30 olan nanokristalin daha hızlı büyüdüğü görülmüştür. Bu da mol oranının büyüme için önemli bir parametre olduğunu göstermektedir (Ünlü, 2008). Bu bilgiler ışığında bu çalışmada sentezler yapılırken floresans şiddeti en yüksek olan Se:S oranı seçilmiştir. Oleik asit kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerine ait optik absorpsiyon ve floresans spektrumları Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.

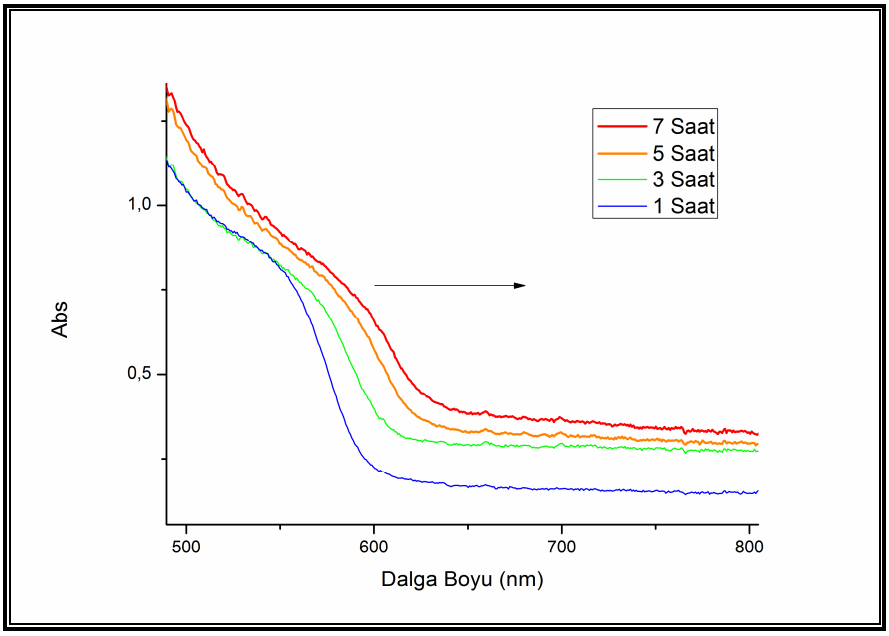


Şekil 3.2a. Oleik asit kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin absorpsiyonu

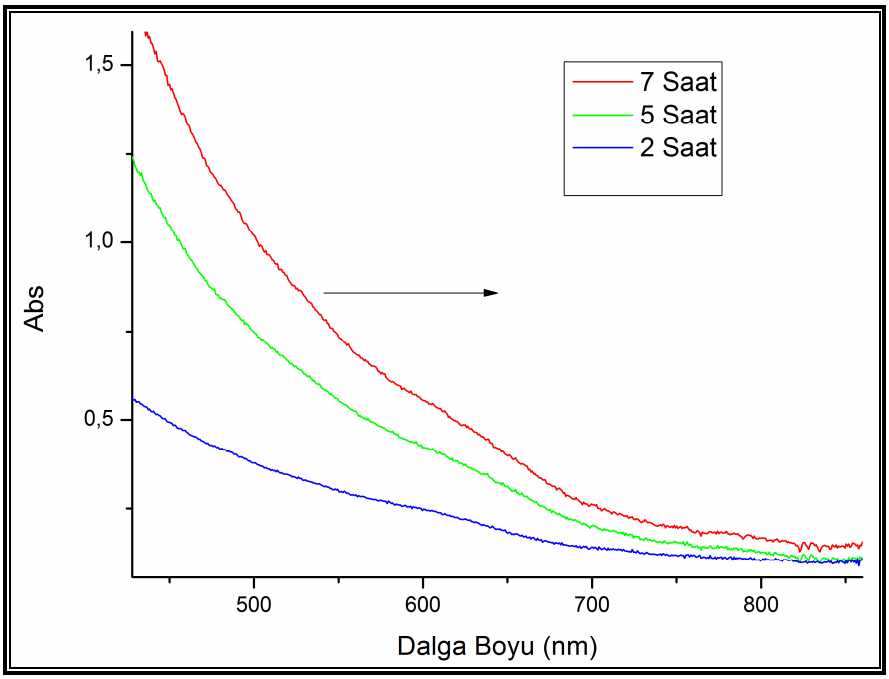


Şekil 3.2b. Oleik asit kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin floresansı

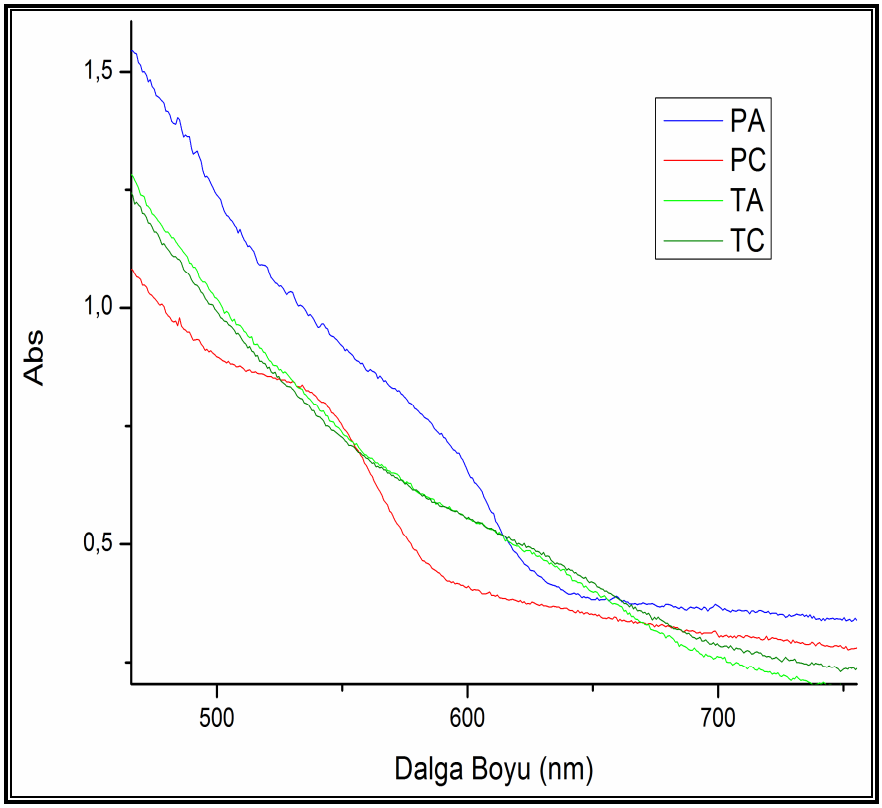
Spektrumların kırmızıya kaymasından kristalin büyümesi net bir şekilde gözlemlenmektedir. Öte yandan floresans spektrumları incelendiğinde ilk oluşan kristallerin uzun dalga boyuna kayan geniş bir bant verdiği görülmektedir. Bu tip geniş bantların nedeninin kristal yüzeyindeki atom boşlukları olduğu bilinmektedir (Corrillo-Corrion ve ark., 2009). Yüzeyde oluşan bu atom boşlukları optik absorpsiyonda fark edilemezken floresans spektrumlarında kolaylıkla göz çarpmaktadır. Kristal yüzeyinde oluşan bu atom boşlukları kristalin kendi bant aralığı arasında yeni enerji düzeyleri oluşturmakta ve uyarılan elektronlar bu yeni düzeylere dönüş yaparak kırmızıya kayan geniş bir bant vermektedir. Çalışmamızda bu yüzey bozukluklarının başlangıçta oluşan kristallerde belirgin olduğu ancak sonradan bu bandın kaybolduğu görülmüştür. Çok küçük olan kristallerde bu yüzey boşluklarının etkisi çok daha belirgin ortaya çıkarken kristal büyüdükçe bu bozukluklar kaybolmuş ve kristal yüzeyi düzgün hale gelmiştir. Alaşım kristallerin floresans spektrumlarına bakıldığında yüzey bozukluklarına dair herhangi bir bant görülmemektedir. Bu da nanokristal yüzeyinin gayet düzgün olduğunu göstermektedir. Oleik asit kaplanmış nanokristaller şiddetli floresans ışınımı verirken tiyofen ve piridin kaplı nanokristallerin floresans emisyonu vermediği gözlenmiştir. Tiyofen ve piridin kaplı nanokristallerin floresans emisyonu vermemesinin nedeni yüzey aktif madde olarak kullanılan piridin ve tiyofen moleküllerinin elektronca zengin olmaları nedeni ile elektron verici olmaları; bu özelliğinden dolayı da nanokristallerin floresans ışınımını sönümlemeleridir. Piridin ve tiyofen kaplı nanokristallere ait optik absorpsiyon spektrumları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında tiyofen kaplı yapıların piridin kaplı olanlarda daha hızlı büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 3.3. Piridin kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerine ait optik absorpsiyon spektrumları



Şekil 3.4. Tiyofen kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerine ait optik absorpsiyon spektrumları



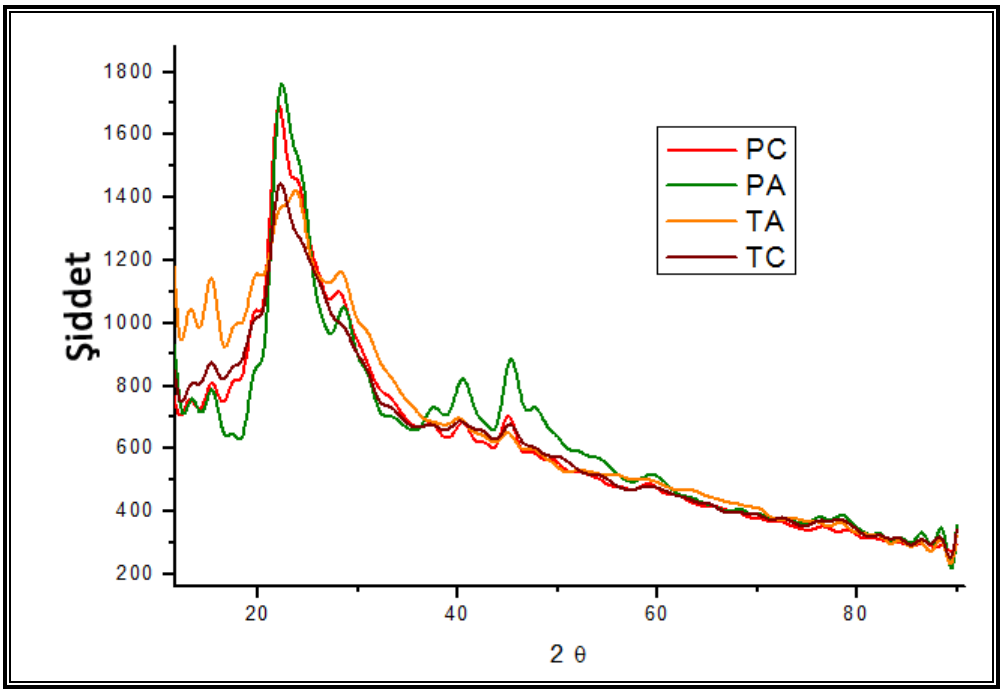
Şekil 3.5. Piridin ve tiyofen kaplı çekirdek (CdSe) ve alaşım yapılı ($CdSe_xS_{(1-x)}$) nanokristallere ait optik absorpsiyon spektrumlarının toplu halde gösterimi

Piridin ve tiyofen kaplı nanokristallerin 5'er saatlik alınan numunelerinin absorpsiyonu Şekil 3.5'te kıyaslandığında tiyofen içeren nanokristallerin daha uzun dalga boyuna daha kısa sürede ulaştıkları yani daha hızlı büyüdüğü görülmüştür. Ayrıca tiyofen kaplı çekirdek yapılı ve alaşım yapılı nanokristal karşılaştırıldığında ise aynı saat itibariyle hemen hemen aynı dalga boyuna ulaştıkları gözlemlenmiştir. Bu durumdan tiyofen kaplı nanokristalinde çekirdek oluşumu ile alaşım oluşumunun benzer şekilde ve çok hızlı olduğu kanaatine varılmıştır. Yüzey aktif madde olarak oleik asit, tiyofen ve piridin kullanımları sonucu oluşan nanokristallerin aynı saatte vermiş oldukları absorpsiyonları kıyaslandığında tiyofenli olandaki partikül büyümesinin en hızlı, oleik asittekinin ise en yavaş olduğu görülmüş olup bu durumun nedeni şu şekilde açıklanmıştır: Oleik asitli ortamda Cd ve kalgojenit iyonlarının tepkime hızı piridin ve tiyofenli ortama göre daha yavaştır. Bunun nedeni oleik asidin uzun zincirli yapısından dolayı ortamın akışkanlığını azaltması ve iyon mobilitelerini düşürmesi yani oluşan kristale yeni Cd ve kalgojenit iyonlarının yaklaşmasını zorlaştırması ve büyümeyi yavaşlatması olarak düşünülebilir. Oleik asit, piridin ve tiyofenli ortamda moleküller çok küçük ve polar olduklarından iyonlar rahatlıkla oluşan kristalle tepkimeye girerek

hızlı büyümeye neden olabilir. Piridin ve tiyofenin karşılaştırılmasında da tiyofenin piridine göre polarize olması daha kolay dolayısıyla iyonlar ile daha rahat ilişkiye girebilmesi mümkündür. Dolayısıyla tiyofenli ortam piridinliye oranla daha mobil olup büyüme daha hızlıdır.

3.1.2. X ışınları analizleri

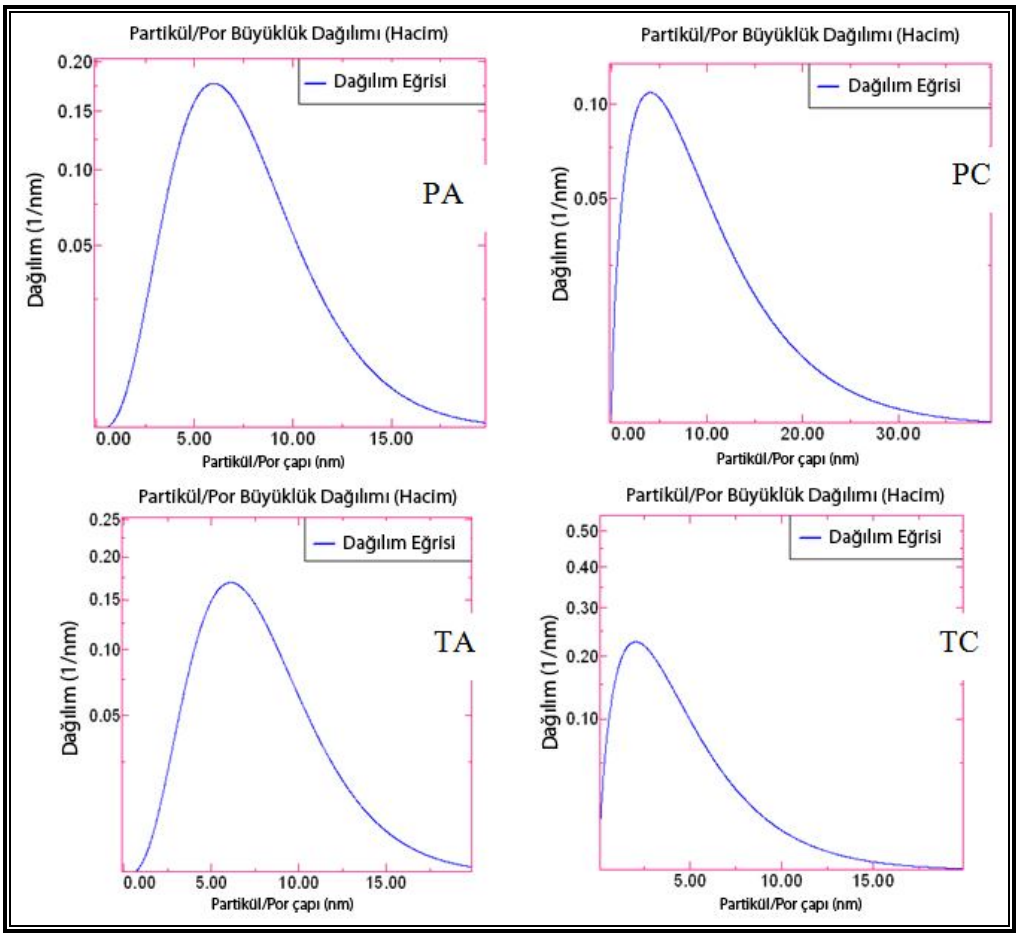
Öte yandan elde edilen alaşım ve çekirdek yapıların X ışınları difraksiyonu Şekil 3.6'da verilmiştir. Alaşım veya çekirdek kabuk yapılarında karşılaştırma yapıldığında CdSe yapı içine S girdikçe saçılmalar daha büyük açılara kayacaktır. Zira CdS ye ait saçılma piklerinin CdSe'ye oranla daha büyük açılarda geldiği bilinmektedir. Tez çalışmamızdan elde edilen çekirdek ve alaşım yapılarında, bu saçılmalar beklendiği gibi kristalin Se ve S kompozisyonuna bağlı olarak verilen iki pik arasına karşılık gelmektedir. Özellikle alaşım yapılarda reaksiyon süresi boyunca takip edilen X ışınları difraksiyonunda S karakterinin artması ile saçılma sağa doğru (daha geniş açıya) kaymıştır.



Şekil 3.6. Elde edilen alaşım ve çekirdek yapıların X ışınları difraksiyonu

Elde edilen nanokristal yapıların Küçük açı X ışınları saçılması tekniği ile kristal büyüklüğü dağılımı (SAXS) analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.7'de verilmiştir. SAXS

analizleri nanokristallerin toluen veya toluen piridin karışımı içindeki çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre nanokristallerin boyutları 3 nm den başlayarak 10 nm ye kadar değişmektedir. Partikül büyüklüğü dağılım aralığına bakıldığında dağılımın oldukça dar olduğu açıkça görülmektedir. Ancak partikül boyutunun büyümesi ile bu aralık genişlemektedir. Bu sonuç doğaldır. Çünkü nanokristallerin büyümesi ile büyüklük dağılımının daha geniş bir aralığa sahip olması normaldir.

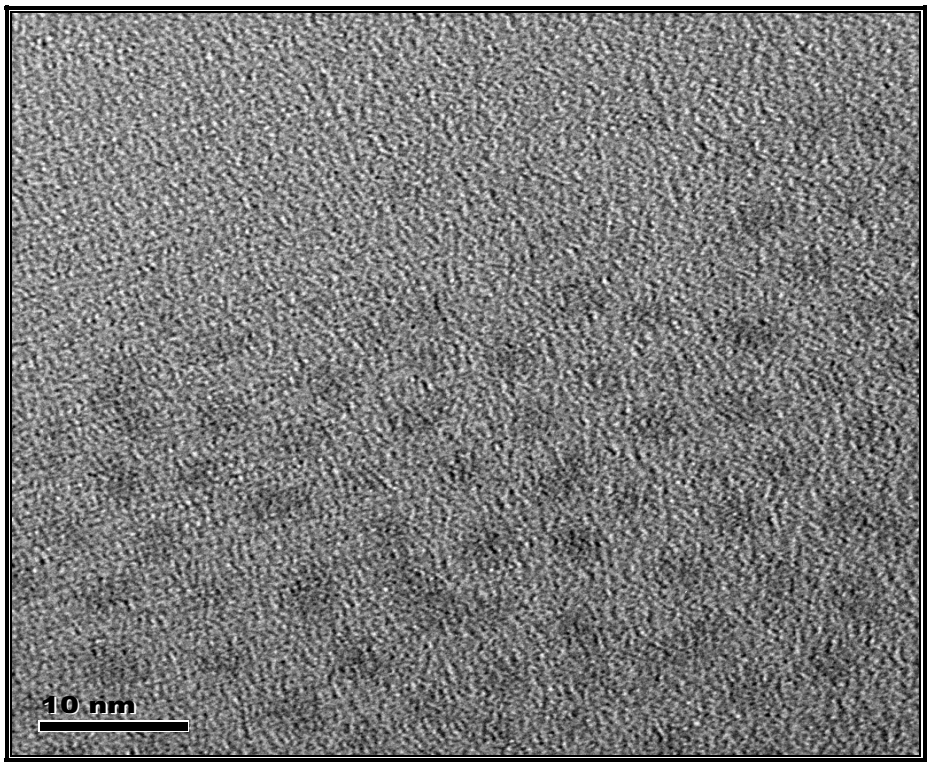


Şekil 3.7. Elde edilen nanokristal yapıların küçük açı X ışınları saçılması tekniği ile kristal büyüklüğü dağılımı (SAXS) analizi

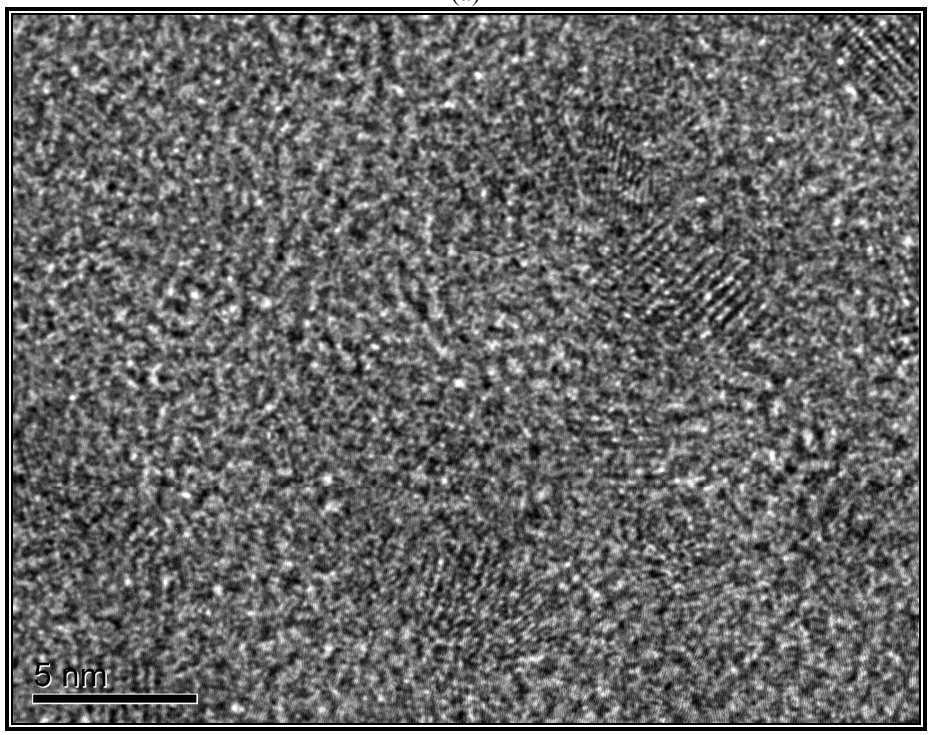
3.1.3. HR-Tem analizleri

Nanokristal yapıların yapısal analizleri açısından bir diğer önemli yöntem geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizidir. Bu yöntem kristal yapının düzenliliği ve kristalin şekli hakkında ciddi bilgi vermektedir. Yöntemin çok maliyetli ve pahalı olması nedeni ile her örnek yerine belli başlı örnekler TEM tekniği ile analiz edilmiştir.

Oleik asit kaplı (a), piridin kaplı (b) $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin TEM görüntüleri Şekil 3.8'de verilmiştir. SAXS sonuçlarının da doğruladığı şekilde kristal büyüklüğü dağılımı oldukça dar bir aralıkta olan nanokristallerin başarı ile elde edildiği görülmektedir.



(a)

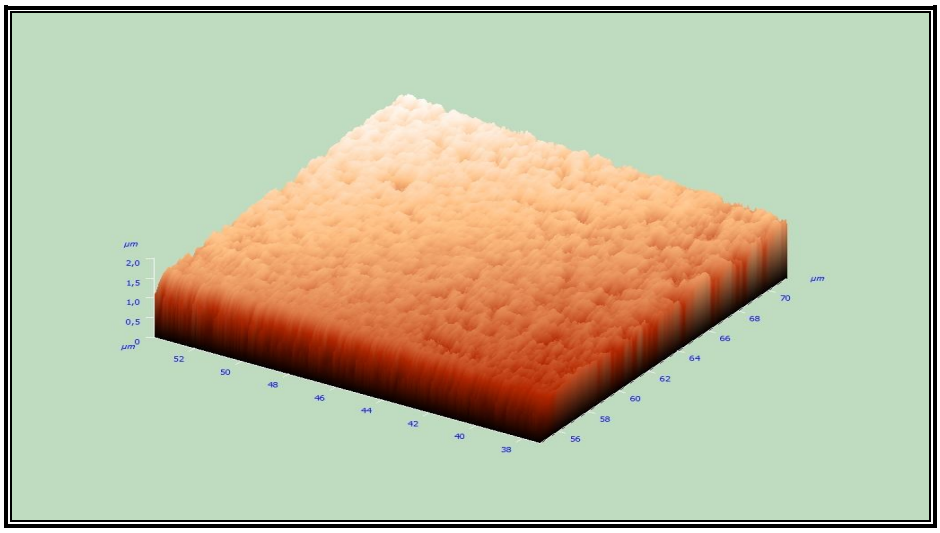


(b)

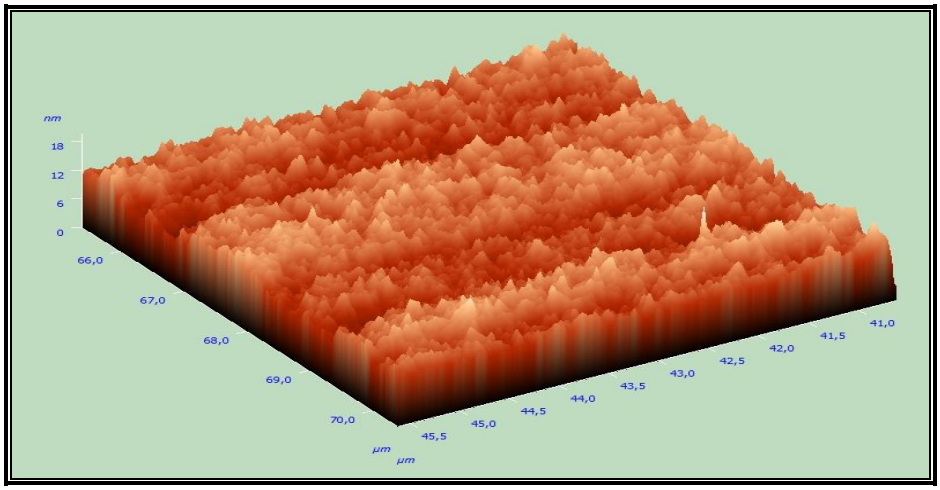
Şekil 3.8. Oleik asit kaplı (a), piridin kaplı (b) $CdSe_xS_{(1-x)}$ nanokristallerinin TEM görüntüleri

3.1.4. AFM analizleri

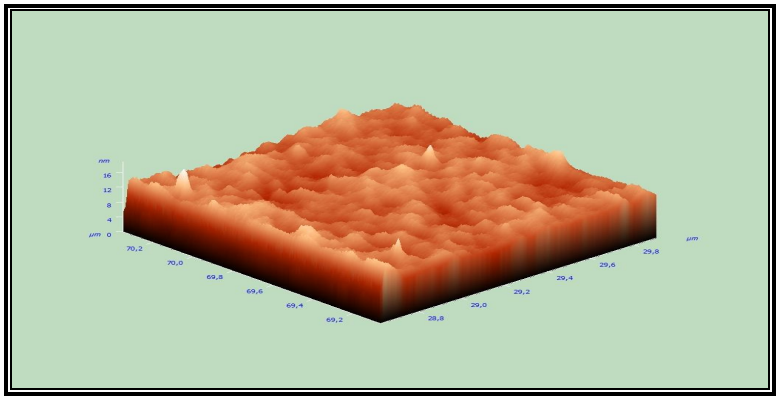
AFM analizleri ile nanokristallerin ve nanokristallerle oluşturulmuş pillerin yüzey topografisi belirlenmiştir. İlk olarak kaplamanın yapılacağı yüzey olan ITO ve ITO-PEDOT filmlerinin AFM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.9 ve Şekil 3.10). Daha sonra sulu çözeltide PEDOT:PSS'nin arasındaki su moleküllerinin arada mesafe yaratarak iletkenliğin azalmasına ve ortamdan uzaklaşırken delikli bir yapının oluşmasına neden olmasını önlemek için kaplama sonrası 120 °C'de tavlanmasının ardından bu halinin de AFM görüntüsü alınmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.9. ITO yüzeyinin AFM görüntüsü

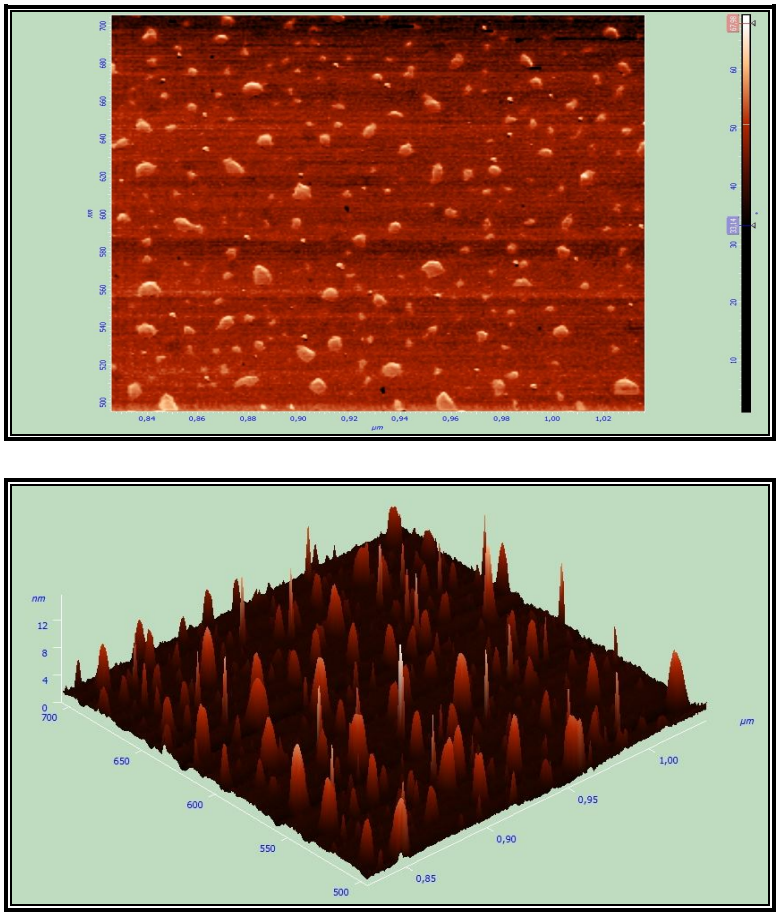


Şekil 3.10. ITO-PEDOT yüzeyinin AFM görüntüsü

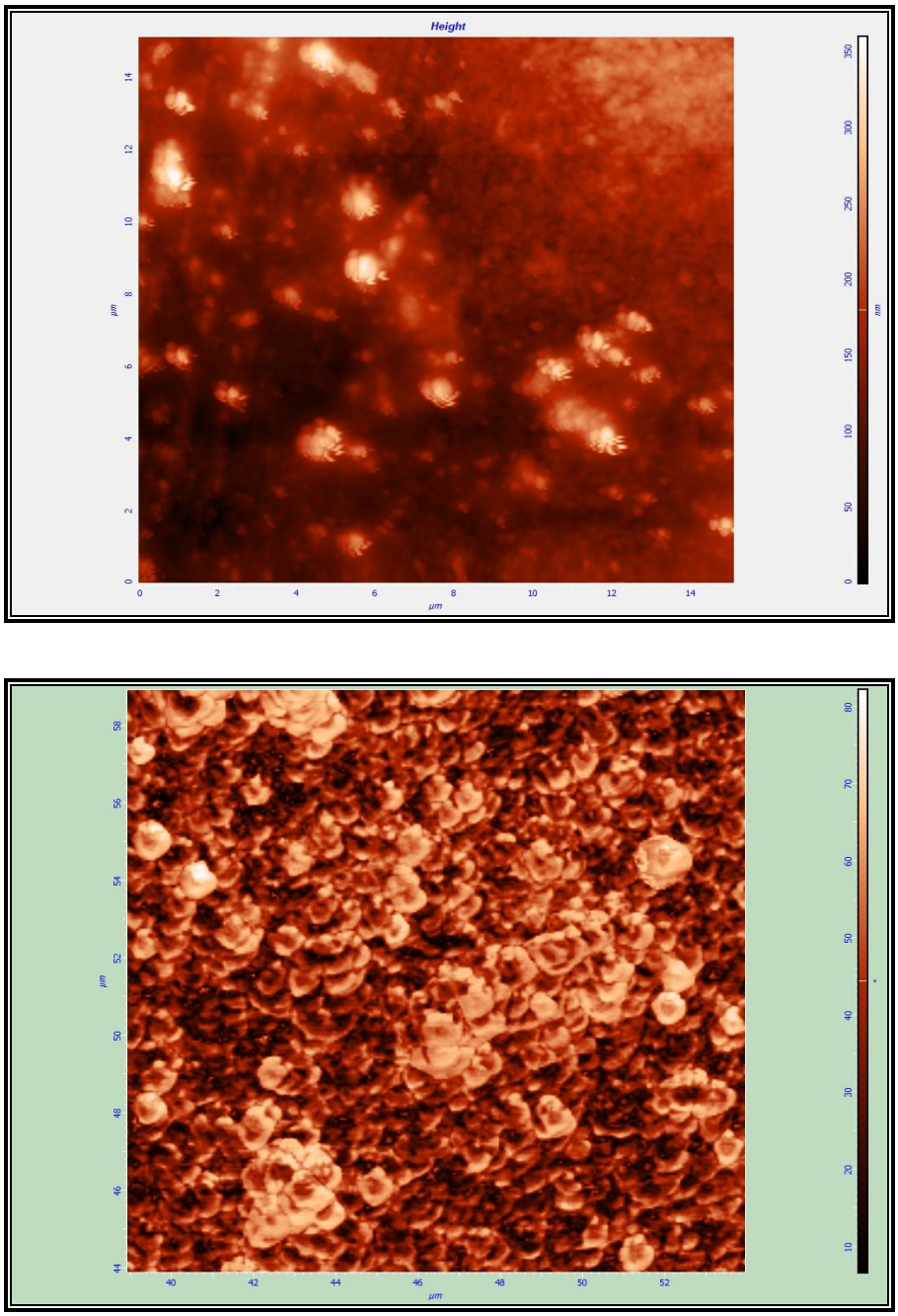


Şekil 3.11. Tavlama işleminden sonra ITO-PEDOT yüzeyinden alınan AFM görüntüsü

Ardından piridin ve tiyofen kaplı nanokristallerin alınan AFM görüntülerinde TEM sonuçlarıyla partiküllerin uyumlu boyutta oldukları ve yüzeye homojen bir şekilde dağıldıkları görülmüştür. Ayrıca yapılan faz taramasıyla nanokristal ve polimer fazının nanofaz ayrımının kalitesi belirgin bir şekilde ortaya konmuştur (Şekil 3.12, Şekil 3.13)



Şekil 3.12. Piridin kaplı CdSe nanokristalinin normal ve üç boyutlu AFM görüntüleri



Şekil 3.13. Tiyofen kaplı CdSe nanokristalinin normal ve faz taraması yapılmış halinin AFM görüntüleri

3.2. Güneş Pili Performansları

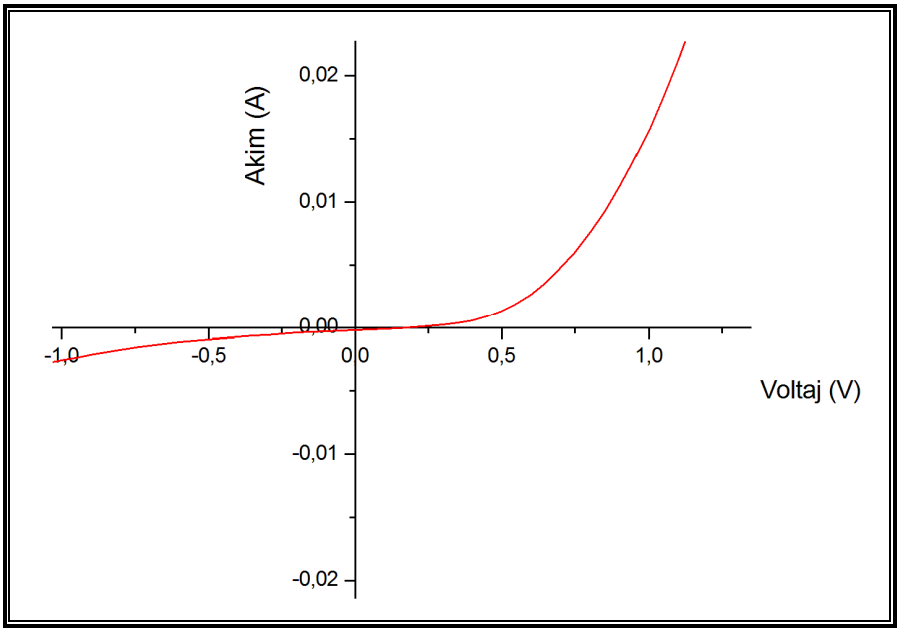
Bölüm 2.3'te anlatılan yöntemlerle hazırlanan güneş pillerinin akım-voltaj karakteristikleri, bir bilgisayar kontrollü potansiyostat (Keithley 2400 Source- Meter) ile 500 watt'lık ışık altında Lab View ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler karanlıkta ve ışık altında gerçekleşmiştir. Aşağıda verilen tabloda (Çizelge 3.1) tüm pillerin ölçüm sonuçları toplu halde verilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan tüm pillerin ölçüm sonuçları

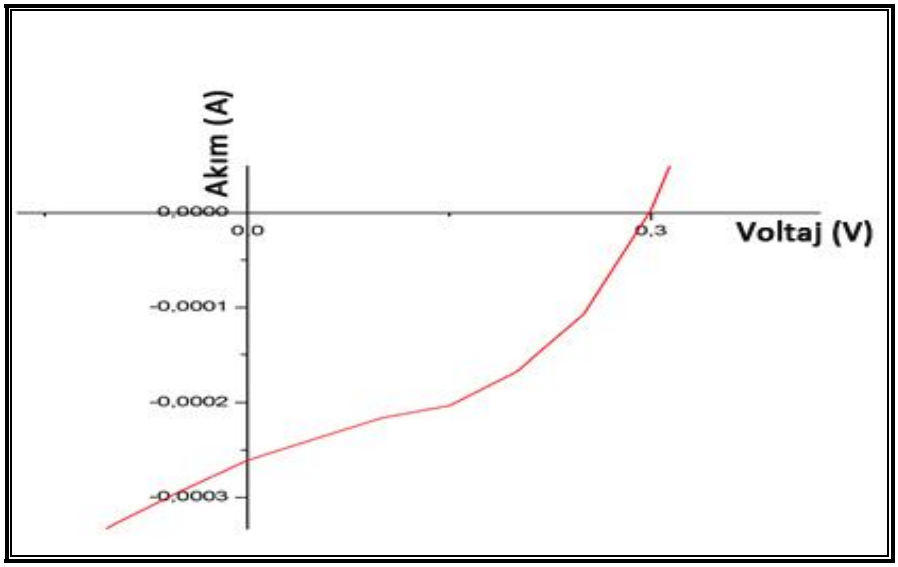
	CdSe-P3HT (Piridin Kaplı)	**$CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT (Piridin Kaplı)**	**CdSe-P3HT (Tiyofen Kaplı)**	**$CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT (Tiyofen Kaplı)**
I_{SC}[mA/cm^2]	0.009426	0.000404	0.004775	0.002375
V_{OC} [V]	170.000000	850.000000	1120.000000	1000.000000
FF	0.949650	0.988622	0.411076	0.686861
MPP[mW/cm^2]	0.001522	0.000340	0.002198	0.001631
Vmpp [mV]	170.000000	280.000000	850.000000	760.000000
Imp [mA/cm^2]	0.008952	0.001213	0.002586	0.002146
Verim[%]	0.001522	0.000340	0.002198	0.001631

3.2.1.Güneş pilleri için I-V ölçümleri

3.2.1.1.Piridin kaplı CdSe-P3HT içerikli pillerin I-V grafikleri



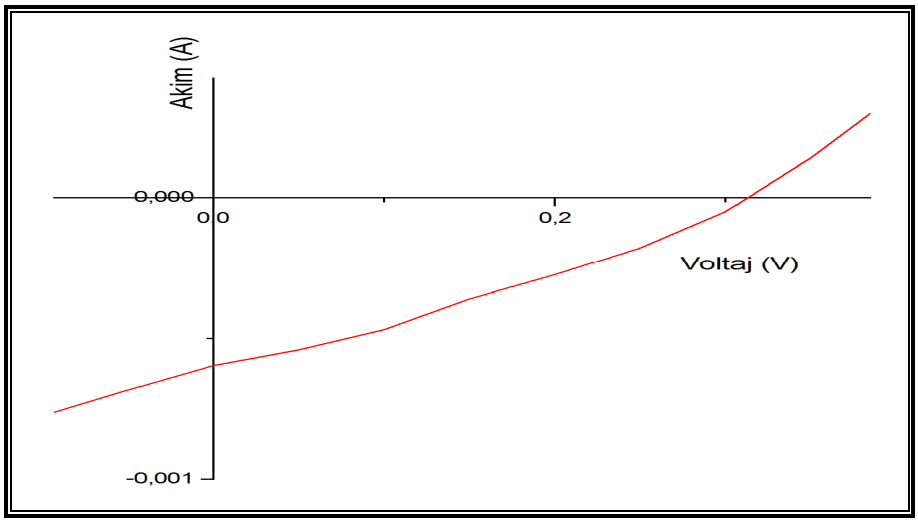
Şekil 3.14. Ölçülen tüm güneş pillerinin karanlıktaki akım voltaj (I-V) grafiği



Şekil 3.15. Piridin kaplı CdSe-P3HT içerikli pilin I-V grafiği

Tüm pillerin diyot karakteristiği verdiği gözlendiği pil ölçümlerinde piridin kaplı CdSe-P3HT pillerinden 0.009426 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.949650 FF ile % 0.001522 verim sağlanmıştır.

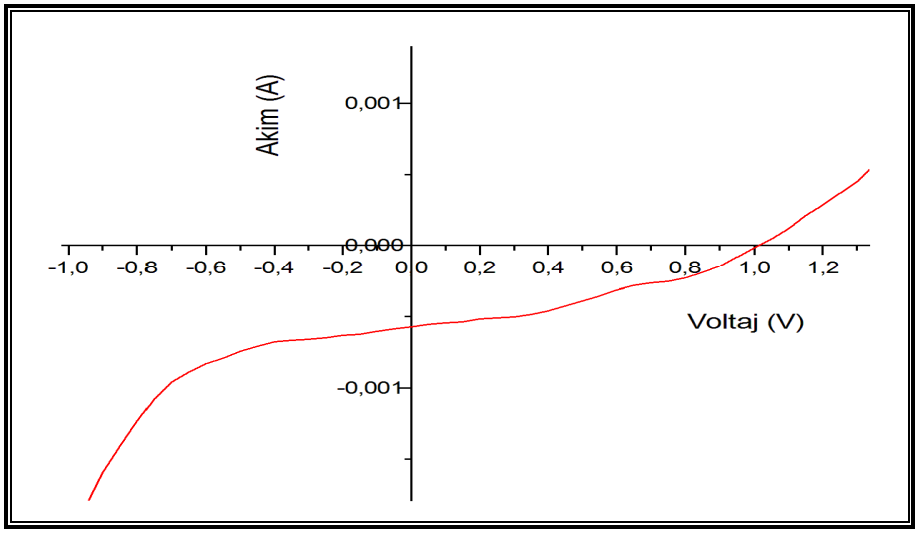
3.2.1.2.Piridin kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği



Şekil 3.16. Piridin kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pilin I-V grafiği

Piridin kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pillerde ise 0.000404 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.988622 FF ile % 0.000340 verim sağlanmıştır.

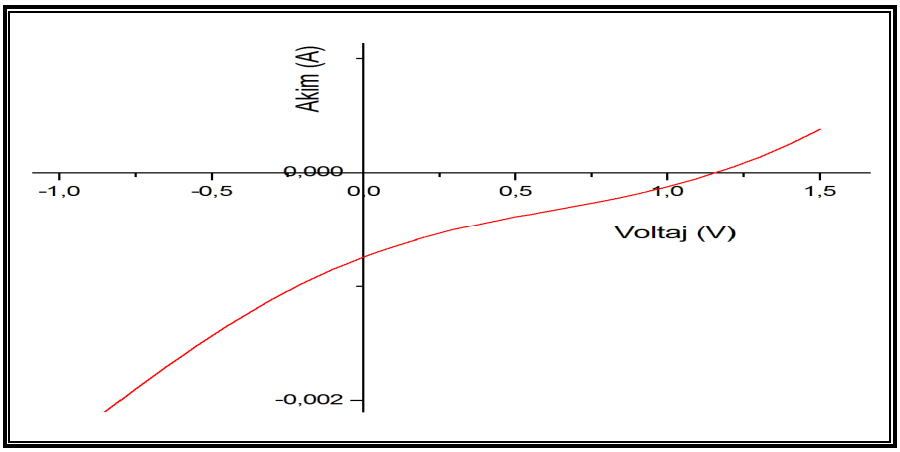
3.2.1.3.Tiyofen kaplı CdSe-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği



Şekil 3.17. Tiyofen kaplı CdSe-P3HT içerikli pilin I-V grafiği

Tiyofen kaplı CdSe-P3HT pillerinde 0.004775 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.411076 FF ile % 0.002198 verim gözlenmiştir.

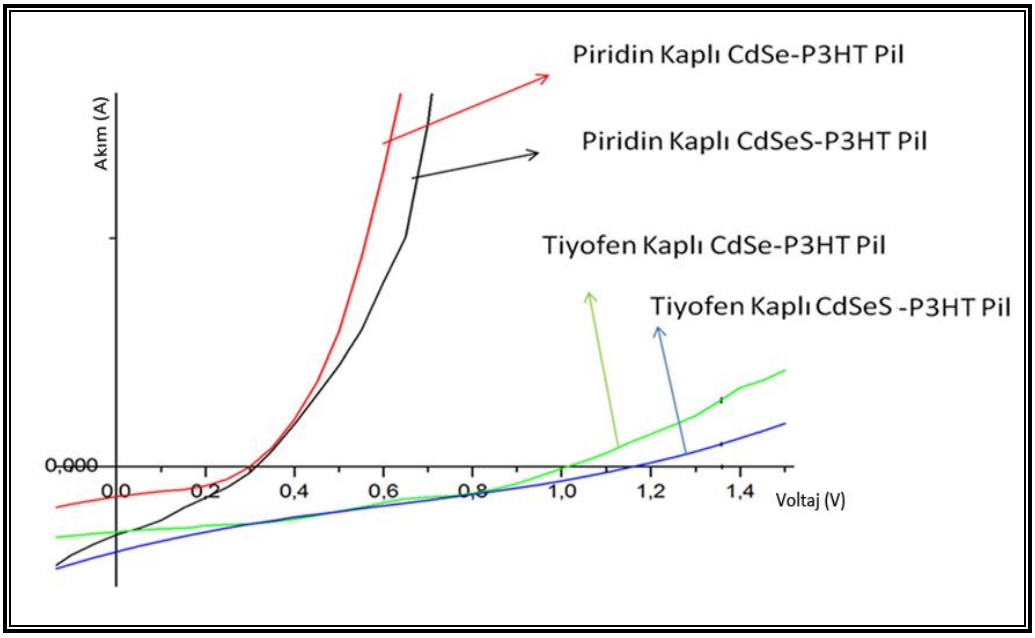
3.2.1.4. Tiyofen kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pillerin I-V grafiği



Şekil 3.18. Tiyofen kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT içerikli pilin I-V grafiği

Tiyofen kaplı $CdSe_xS_{(1-x)}$-P3HT pillerinde ise 0.002375 mA/cm^2 I_{sc} ve 0.686861 FF ile % 0.001631 verim gözlenmiştir.

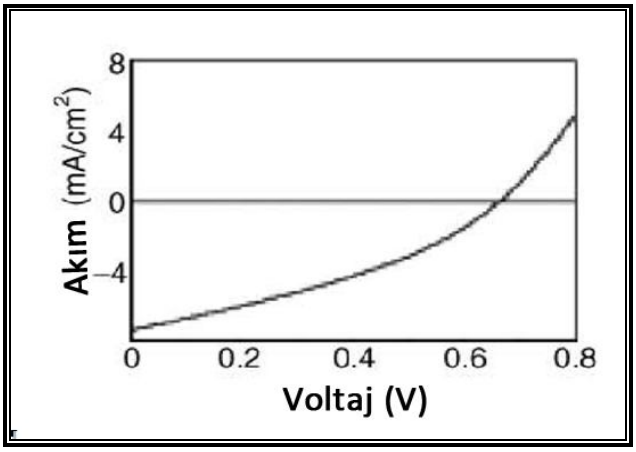
3.2.1.5. Işık altında tüm pillerin karşılaştırılması



Şekil 3.19. Işık altında tüm pillerin I-V grafiklerinin kıyaslanması

Öncelikle belirtilmelidir ki bu çalışmada amaç güneş pillerinde kullanılabilecek alaşım nanokristallerin eldesine yönelik çalışma yapmak idi. Elde edilecek nanokristallerin bir örnek pil üzerinde denemesi ve daha detaylı pil çalışmaları için yol göstermesi amaçlanmıştı. Bu yüzden pil çalışmalarında detaya inilmemiş sadece kıyaslama amaçlı piller yapılmıştır. Piridin ve tiyofen kaplı nanokristallerin kullanıldığı pillerin performansına bakıldığında piridin kaplı yapılarda kısa devre akımı yüksek iken tiyofenlerde ise açık devre gerilimi yüksek çıkmıştır (Şekil 3.19). Gerçekte istenen her ikisinin de yüksek olmasıdır. Ancak toplamda elde edilen verimliliğe göz atıldığında tiyofen kaplanmış alaşım yapının daha iyi olduğu göze batmaktadır. Bu gözlem alaşım yapıların hibrit güneş pillerinde uygun yüzey aktif seçilerek kullanılabilecek umut veren malzemeler olduğuna işarettir.

CdSe-P3HT yapısını pillerde ilk kez deneyen Alivisatos ve ark., 2002 yılında yayınladığı çalışmasında 7nm den 60nm ye kadar olan nanorodlardan yapılmış pillerin ışık altında 0.084 mW/cm^2 ışık altında 0.019mA/cm^2 I_{sc} verdiğini gözlemişlerdir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Boyutları 7-60 nm arasındaki nanorod içerikli CdSe-P3HT pilinin I-V grafiği

Bu bağlamda çalışmamızdaki pillerle kıyaslandığında nanorod yapılı pillerin daha yüksek bir değer olduğu görülmektedir. Nanorod-polimer pillerinin yüksek verimli olması nanorodlar üzerindeki yük transferine bağlanmaktadır. Dış kuantum verimi (EQE) yük transferinin bazı nitelikler ölçülmesine dayanır. a) gelen ışık şiddeti b) absorplanan ışık miktarı c) elektrotlara yük toplanma etkisi d) fotolüminesans sönümlemesinden kaynaklanan yük transfer etkisi. Bu maddelerdeki şartları büyük ölçüde sağlaması nedeniyle nanorodların pillerdeki kullanımıyla daha yüksek verim sağlanmaktadır. Kısa nanopartiküllerden oluşan kuantum nokta yapılarında elektron taşınmasında sıçrama baskınken rod yapılı böyle uzun partiküllerde bant iletimi yaygındır. Ayrıca literatür verileri incelendiğinde I_{sc} değerinin düşük olması temelde; geniş bant aralığına karşın üretilen yük taşıyıcılarının çok az sayıda olması ve fotoaktif malzemenin çok düşük absorpsiyon katsayısına sahip olması, yük taşıyıcılarının rekombinasyonunun eksiton difüzyon uzunluğundan daha büyük uzaklıkta gerçekleşmesi, polimer/yarıiletken ara yüzeyinde faz ayrımından dolayı ve/veya nanokristal çevresindeki yüzey aktif maddenin bariyerinden dolayı eksitonların etkisiz bir şekilde ayrışması, geri rekombinasyondan dolayı yük taşıyıcılarının toplayıcı elektrotlara yavaş transferi ve yarıiletken yüzeyindeki bozuklukların oluşumu, iletken polimerdeki boşlukların oluşumu, yarıiletken fazdaki elektronlar için süzüntü yolunun sürekli olmaması nedenlerinden kaynaklanmaktadır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1.Sonuçlar

Çalışmamızın sonucunda çok yüksek sıcaklık gerektiren metotların aksine çift faz metoduyla düşük sıcaklıkta eldesinin ilk kez denendiği alaşım yapılı nanokristallerin, yüksek oranda tek dağılımlı olarak başarılı bir şekilde elde edildiği TEM sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. Böylece piridin ve tiyofen gibi yüzey aktif maddelerle kaplı bu nanokristallerin, yüzeylerinin işlevsel hale getirme metotlarına gerek duyulmaksızın doğrudan sentezinin mümkün olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra bu nanokristallerin hibrit pillerde uygulaması yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde kolloidal alaşım yapılı nanokristallerin de çekirdek yapılılar gibi hibrit pillerde kullanılabilmesinin mümkün olduğu kanaatine varılmıştır. Geleneksel inorganik güneş pilleriyle kıyaslandığında hibrit pillerin güç dönüşüm verimlerinin düşük olduğu ancak nanokristallerin sentez yöntemi, yüzey aktif maddenin seçimi gibi parametrelerin değiştirilmesiyle bu verimin artırılabileceği düşünülmektedir. Özellikle yüzey aktif madde seçiminin partikülün daha çok büyümesini önlemesinin yanı sıra nanopartiküllerin arasındaki elektriksel transferini engelleyici izole bir tabaka oluşturması açısından önemli olduğu görülmektedir. Bu yüzden de bu tür hibrit güneş pillerin gelişimi için yüzey aktif maddelerin duyulan gereksinime göre iyi ayarlanmış olması gerekmektedir.

4.2. Öneriler

Araştırma sonuç bölümünde anlatıldığı gibi daha bir elektron transferini sağlaması açısından rod yapılı nanokristallerin hibrit pil uygulamalarında daha iyi sonuçlar vereceği anlaşılmaktadır. Önerilere gelecek olursak hibrit pillerde kullanılacak yeni polimerlerin sentezinde düşük bant aralıklı, yüksek absorpsiyon katsayılı ve yüksek boşluk mobilitesi olan bileşiklere odaklanılmalıdır. Hibrit pillerde iyi bir sonucun alınması için dikey yönlendirilmiş dizilimdeki yarıiletken nanorodlarla (100, 150 nm), düşük bant aralıklı iletken polimerler birleştirilmelidir. Donör-akseptör (yarıiletken-polimer) ara yüzeyindeki yük ayrışmasını engelleyici faz ayrımı ara yüzeyin modifikasyonu ile azaltılmalıdır. Bunun için alternatif yol sonlandırıcı gruplarla ara yüzeydeki moleküler düzenin geliştirilmesi ve böylece eksitonların ayrışmasının

kolaylaştırılmasıdır. İletken polimerden boşlukların, yarıiletkenden elektronların rekombinasyonu, ara yüzeyden yük taşıyıcılarının etkili bir şekilde ayrılmasıyla azaltılabilir. Yarıiletkendeki elektron hareketi nispeten hızlı olduğundan asıl amaç konjuge polimerdeki boşlukların hareketinin geliştirilmesidir. Bunun için önemli ölçüde daha yüksek boşluk hareketine sahip polimerler sentezlenmeli veya daha yüksek kristalli bölgelerin genişletilmesi ile yük taşınmasının gelişmesi sağlanmalıdır.

5. KAYNAKLAR

Adams, W.G. and Day, R. E., 1876, On the action of light on selenium, *Proceedings of the Royal Society of London,* 25, 113-117.

Aldakov, D., Chandezon, F., De Bettignies, R., Firon, M., Reiss, P. & Pron, A. 2006, Hybrid organic-inorganic nanomaterials: ligand effects, *European Physical Journal-Applied Physics*, 36, 261-265.

Alivisatos, A.P., 1996, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271, 933-937.

Arici, E., Hoppe, H., Schaffler, F., Meissner, D., Malik, M.A., Sariciftci, N.S., 2004, Morphology effects in nanocrystalline $CuInSe_2$ – conjugated polymer hybrid systems, *Appl Phys A Mater Sci Process,* 79, 59–64.

Arici, E., Sariciftci, N.S., Meissner, D., 2003, Hybrid solar cell based on nano particles of $CuInS_2$ in organic matrices, *Adv Funct Mater,* 13, 165–71.

Bae, W.K.; Kwak, J., Park, J.W., Char, K., Lee, C., Lee, S., 2009, Highly efficient green-light-emitting diodes based on CdSe@ZnS quantum dots with a chemical-composition gradient, *Adv. Mater.*, 21, 1690–1694.

Bailey, R.E., Nie, S., 2003, Alloyed semiconductor quantum dots: tuning the optical properties without changing the particle size, *J Am Chem Soc*, 125, 7100–7106.

Becquerél E., 1839, Mémoire sure les effets électriques produits ous influence des rayons solaires, *Comptes Rendues,* 6, 561.

Beek, W.J.E., Wienk, M.M., Janssen, R.A.J., 2004, Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer, *Adv Mater,*16, 1009–13.

Beek, W.J.E., Wienk, M.M., Kemerink, M., Yang, X., Janssen, R.A.J., 2005, Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells, *J Phys Chem,* 109, 9505–16.

Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K. and Holloway, P.H., 2010, Quantum dots and their multimodal applications: a review, *Materials*, 3, 2260-2345.

Betty, Y.S., Kim S., Jiang, W., Oreopoulos, J., Yip, C.M., Rutka, C.T., and Chan,W.C.W., 2008, *Nano Lett.*, 8 (11), 3887–3892.

Borchert, H., 2010, Elementary processes and limiting factors in hybrid polymer/nanoparticle solar cells, *Energ Environ Sci*, 3, 1682-1694.

Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. and Hummelen, J.C., 2001, Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15-26.

Brus, L.E., 1984, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, J Chem Phys, 80, 4403–4409.

Carter, S.A., Scott, J.C., Brock, P.J., 1997, Enhanced luminance in polymer composite light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1145.

Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.,* 25, 676-677.

Chaudhary, S., Ozkan, M., Chan, W.C.W., 2004, Optical microscopy visualization of single-walled carbon nanotubes using fluorescent nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.,* 84: 2925.

Corrillo-Corrion, C., Cardenas, S., Simonet, B.M., Valcarcel, M., 2009, Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light, *Chem Commun*, 21, 5214–5226.

Crouch, D., Norager, S., O'Brien, P., Park, J.H., Pickett, N., 2003, New synthetic routes for quantum dots, *Philos Trans R Soc Lond A*, 361, 297–310.

Dayal, S., Kopidakis, N., Olson, D.C., Ginley, D.S. & Rumbles, G., 2010, Photovoltaic devices with a low band gap polymer and CdSe nanostructures exceeding 3% efficiency, *Nano Lett Nano Lett*, 10: 239-242.

Diener, M.D. & Alford, J.M., 1998, Isolation and properties of small-bandgap fullerenes*, Nature Nature*, 393, 668-671.

Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R., Hubalek, J., 2009, Quantum dots-characterization, preparation and usage in biological systems, *Int J Mol Sci*, 10, 656–673.

Efros, A.L., Rosen, M., 1997, Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot, *Phys Rev Lett*, 78, 1110–1113.

Frechet, J. M.J., Holcombe, T. W., Woo, C.H., Kavulak, D. F.J. & Thompson, B.C., 2009, All-polymer photovoltaic devices of poly(3-(4-n-octyl)-phenylthiophene) from grignard metathesis (GRIM) polymerization, *J Am Chem Soc*, Vol. 131 (40), 14160-14161.

Gao, X., Cui, Y., Levenson, R.M., Chung L.W.K. and Nie1, S.N., 2004, In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots, *Nat. Biotechnol.*, 22, 969.

Gerion, D., Pinaud, F., Williams, S.C., Parak, W.J., Zanchet, D., Weiss, S. and Alivisatos, A.P., 2001, Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots*, Journal Physical Chemistry,* 105, 8861-8871.

Ginger, D.S. and Greenham, N.C., 2000, Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 87, 1361.

Gledhill, S.E., Scott, B., & Gregg, B.A., 2005, Organic and nano-structured composite photovoltaics: an overview, *J Mater Res J Mater Res*, 20(12), 3167-3179.

Goetzbergera, A., Heblinga, C., Schock H.-W., 2003, Photovoltaic materials, history, status and outlook, *Materials Science and Engineering R,* 40, 1–46.

Gourdin, G., 2007, Solar cell technology, *Current State of the Art*.

Grätzel, M., 2005, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, *Inorganic Chemistry*.

Greenham, N.C., 2008, Hybrid polymer/nanocrystal photovoltaic devices, in organic photovoltaics (eds C. Brabec, V. Dyakonov and U. Scherf), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

Greenham, N.C., Peng, X.G., Alivisatos, A.P. 1996, Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, *Physical Review B,* 54 (24), 17628-17637.

Guo-Yu, L., Yang-Wei, L., Yu-Fen, H., Huan-Tsung, C., 2007, A simple strategy for improving the energy conversion of multilayered CdTe quantum dot-sensitized solar cell, *J. Mater. Chem.*, 17, 2661–2666.

Gur, I., Fromer, N.A., Chen, C.-P., Kanaras, A.G. and Alivisatos, A.P. 2007, Hybrid solar cells with prescribed nanoscale morphologies based on hyperbranched semiconductor nanocrystals, *Nano Lett.*, 7(2), 409–414.

Güneş, S. and Sariciftci, N.S., 2008, Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta,* 361, 581–588.

Halls, J.J.M., Pichler, K., Friend, R.H., Moratti, S.C. & Holmes, A.B., 1996, Exciton diffusion and dissociation in a poly (p-phenylenevinylene)/C-60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl Phys Lett*, 68 (22), 3120-3122.

Halls, J.J.M., Walsh, C.A., Greenham, N.C., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Moratti, S.C. & Holmes, A.B., 1995, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature Nature*, 376, 498-500.

Halme, J., 2002, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, in Department of engineering physics and mathematics, *Helsinki University of Technology*, 115.

Han, L., Fukui, A., Fuke, N., Koide, N., & Yamanaka, R., 2006,. 4th World conference on photovoltaic energy conversion (WCEP-4), Hawai, USA.

Heliatek, 2010, Heliatek and IAPP achieve production-relevant efficiency record for organic photovoltaic cells, http://www.heliatek.com/news-19 [Ziyaret Tarihi: 11 Ekim 2010].

Hindson, J.C., Saghi, Z., Hernandez-Garrido, J.C., Midgley, P.A. & Greenham, N.C., 2011, Morphological study of nanoparticle-polymer solar cells using high-angle annular dark-field electron tomography, *Nano Letters*, 11, 904-909.

Hoppe, H. and Sariciftci, N.S., 2004, Organic solar cells: an overview, *Journal of Materials Research*, 19(7), 22.

Huynh, W.U., Dittmer, J.J,. Alivisatos, A.P., 2002, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science*, 295, 2425–7.

Huynh, W.U., Dittmer, J.J., Libby, W.C., Whiting, G.L., & Alivisatos, A.P., 2003, Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells, *Advanced Functional Materials*, 13, 73-79.

Jaiswal, J.K., Mattoussi, H., Mauro, J.M., Simon, S.M., 2003, Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates, *Nature Biotechnology*, 21, 47–51.

Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomateryals*, 28, 4717-4732.

Jose, R., Zhanpeisov, N.U., Fukumura, H., Baba, Y. and Ishikawa, M., 2006, Structure−Property Correlation of CdSe Clusters Using Experimental Results and First-Principles DFT Calculations, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(2), 629–636.

Kongkanand,A., Tvrdy, K., Takechi, K., Kuno, M. and Kamat, P.V., 2008, Quantum dot solar cells. tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO_2 architecture, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 4007-4015.

Konarka Technologies, 2010, Konarka's power plastic achieves world record 8.3% efficiency certification from national energy renewable laboratory (NREL), http://www.konarka.com/index.php/site/pressreleasedetail/konarkas_power_plastic_achieves_world_record_83_efficiency_certification_fr [Ziyaret Tarihi: 29 Kasım 2010].

Kwong, C.Y., Djurisic, A.B., Chui, P.C., Cheng, K.W., Chan, W.K., 2004, Influence of solvent on film morphology and device performance of poly (3-hexylthiophene): TiO_2 nanocomposite solar cells, *Chem Phys Lett*, 384, 372–5.

Larson, S., Krasnik, M., Vilmann, P., Jacobsen, G., Pedersen, J., Faurschou, P. and Folke, K., 2002, Endoscopic ultrasound guided biopsy of mediastinal lesions has a major impact on patient management, *Thorax*, 57, 98–103.

Li, J., Zhang, J.Z., 2009, Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3015–3041.

Li, Y.D., Liao, H.W., Ding, Y., Fan, Y., Zhang, Y., Qian, Y.T., 1999, Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanorod, *Inorg. Chem.*, 38, 1382–1387.

Lokteva, I., 1985, Synthesis and surface characterization of semiconductor nanocrystals for photovoltaic application, PhD Thesis, *Von der Fakultat für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universitat Oldenburg*, 122.

Mansur, H.S., 2010, Quantum dots and nanocomposites, *John Wiley & Sons, Inc.,* 2, 113-129.

Mansur, H.S., Grieser, F., Urquhart, R.S., Furlong, D.N., 1995, Photoelectrochemical behaviour of Q-state CdSxSe1-x particles in arachidic acid LB films, *J Chem Soc*, 91, 3399–3404.

Mansur, H.S., Vasconcelos, W.L., Grieser, F., Caruso, F., 1999, Photoelectrochemical behaviour of CdS Q-state semiconductor particles in 10,12 nonacosadiynoic acid polymer LB film, *J Mater Sci*, 34, 5285–5291.

McDonald, S.A., Konstantatos, G., Zhang, S., Cyr, P.W., Klem, E.J.D., Levina, L., Sargen, E.H., 2005, Solution-processed PbS quantum dot infrared photo detectors and photovoltaics, *Nat Mater*, 4, 138–42.

Mekis, I., Talapin, D.V., Kornowski, A., Haase, M. and Weller, H., 2003, One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and "greener" chemical approaches, J*ournal Physical Chemistry,* 107, 7454-7462.

Murray, C.B., Kagan, C.R. and Bawendi, M.G., 2000, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Materials Science*, 30, 545–610.

Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., 1993, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J Am Chem Soc*, 115, 8706–8715.

Nanobiotechnology Forum, 2003, Quantum dot corporation, shinae, *J. Nanotechnology.* 17, 3892.

Nikhil, R.J., Christopher, E. and Jackie, Y.Y., 2007, *Chem. Mater.*, 19, 5074-5082.

O'Regan, B., Grätzel, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised colloidal TiO_2 films, *Nature*, 353, 737-740.

Ohl, R.S., 1941, Light-sensitive electric device, *U.S. Patent No*., 2,402,662.

Olson, J.D., Gray, G.P. & Carter, S.A., 2009, Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice, *Sol Energ Mat Sol C Sol Energ Mat Sol C*, 93, 519-523.

Owen, J.S., Park, J., Trudeau, P.E. & Alivisatos, A.P., 2008, Reaction chemistry and ligand exchange at cadmium-selenide nanocrystal surfaces, *J Am Chem Soc J Am Chem Soc*, 130, 12279-12281.

Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2005, Facile synthesis and characterization of luminescent TiO_2 nanocrystals, *Adv. Mat.*, 17, 2.

Pan, F., Malmberg, R., Momany, M., 2007, Evolution of the septins: orthology across kingdoms and identification of new motifs, *BMC Evolutionary Biology,* 7, 103.

Park, B., 2009, Solar Cell, Department of Materials Science and Engineering Seoul National University, http://bp snu ac http://bp.snu.ac.kr, [Ziyaret Tarihi: 24 Temmuz 2012].

Peng, X.G.; Manna, L., Yang, W.D., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. & Alivisatos, A.P., 2000, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature Nature*, 404, 59-61.

Pileni, M.P., 1993, Reverse micelles as microreactors, *J. Phys. Chem.*, 97, 6961–6973.

Pinna, N., Weiss, K., Kongehl, H., Vogel, S.W., Urban, J., Pileni, M. P., 2001, Triangular CdS nanocrystals: synthesis, characterization, and stability *Langmuir*, 17, 7982–7987.

Qi, D., Fischben, M., Drndic, M., Selmic, S., 2005, Efficient polymer-nanocrystal quantum dot photo detectors, *Appl Phys Lett,* 86, 093103.

Qiang, W., Daocheng, P., Shichun, J., Xiangling, J., Lijia, A., and Bingzheng, J., 2005, A new two-phase route to high-quality CdS nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, 11, 3843–3848.

Qu, L.H., Peng, Z.A., Peng, X., 2001, Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals, *Nano Lett*, 1, 333–337.

Quinlan, F.T., Koether, J., Tremel, W., Knoll, W., Rishbud, S., Stroeve, P., 2000, Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles, *Langmuir,* 16, 4049–4051.

Rode, D.L., 1970, Electron mobility in II-VI semiconductors, *Phys Rev B-Solid St*, 2, 4036-4044.

Saunders, B.R. & Turner, M.L., 2008, Nanoparticle-polymer photovoltaic cells, *Advances in Colloid and Interface Science*, 138, 1-23.

Schilinsky, P., Waldauf, C. & Brabec, C.J., 2002, Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, *Appl Phys Lett Appl Phys Lett*, 81, 3885-3887.

Seo, J., Kim, W.J., Kim, S.J., Lee, K.S., Cartwright, A.N. & Prasad, P.N., 2009, Polymer nanocomposite photovoltaics utilizing CdSe nanocrystals capped with a thermally cleavable solubilizing ligand, *Appl Phys Lett Appl Phys Lett*, 94, 133302.

Sih, B.C. & Wolf, M., 2007, CdSe nanorods functionalized with thiol-anchored oligothiophenes, *J Phys Chem C J Phys Chem C*, 111, 17184-17192.

Sun, B., Marx, E., Greenham, N.C., 2006, Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers, *Nano Lett*, 3, 961–3.

Sun, B., Snaith, H.J., Dhoot, A.S., Westenhoof, S., Greenham, N.C., 2005, Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency, *J Appl Phys,* 97, 14914.

Sun, B.Q. & Greenham, N.C., 2006, Improved effciency of photovoltaics based on CdSe nanorods and poly (3-hexylthiophene) nanofibers, *Physical Chemistry Chemical Physic*s, 8, 3557-3560.

Talapin, D.V., Mekis, I., Goltzinger, S., Kornowski, A., Benson, O. and Weller, H., 2004, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals, *Journal Physical Chemistry*, 108, 18826-18831.

Tang, K.B., Qian, Y.T., Zeng, J.H., Yang, X.G., 2003, Solvothermal route to semiconductor nanowires, *Adv. Mater.*, 15, 448–450.

Teresa, P., Liberato, M., Stefan, K., Tim, L., Dmitry, K., Andrey, L.R., Simon, K., Joachim, R., Giovanni, N., Wolfgang, J.P., 2004, *Nano Lett.,* 4, 703-707.

Tierui, Z., Jianping, G., Yongxing, H. and Yadong, Y., 2007, A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water, *Nano Lett.*, 7, 10.

Ünlü, C., 2008, Development of semiconductor nanocrystals for biotechnological applications, Doktora Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 1-3.

Wallace, G.G., Dastoor, P.C., Officer, D.L., Too, C.O., 2000, Conjugated polymers: new materials for photovoltaics, *Chemical Innovation*, 30, 14-22.

Wang, P., Abrusci, A., Wong, H.M.P., Svensson, M., Anderson, M.R., Greenham, N.C., 2006, Photoinduced charge transfer and efficientsolar energy conversion in a blend of a red polyfluorene copolymerwith CdSe nanoparticles, *Nano Lett.,* 6, 1789–1793.

Wang, Y., Herron, N., 1996, X-Ray Photoconductive nanocomposites, *Science,* 273, 632-634.

Watt, A.A.R., Blake, D., Warner, J.H., Thomson, E.A., Tavenner, E.L., Rubinsztein-Dunlop, H., Meredith, P., 2004, Lead sulfide nanocrystal: conducting polymer solar cells, *J Phys D Appl Phys,* 38, 2006–12.

Wu, H., Dittmer, J.J., Alivisatos, A.P., 2002, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science,* 295, 2425–7.

Wu, X., Liu, H., Liu, J., Haley, K.N., Treadway, J.A., Larson, J.P., Ge, N., Peale, F, Bruchez, M.P., 2003, ımmunofluorescent labeling of cancer marker her2 with semiconductor Qds, *Nature Biotechnology* 21, 41.

Xu, T. & Qiao, Q., 2011, Conjugated polymer-inorganic semiconductor hybrid solar cells, *Energy & Environmental Science*, DOI: 10.1039/c0ee00632g.

Yu, W.W., Chang, E., Drezek, R., Colvin, V.L., 2006, Water-soluble quantum dots for biomedical applications, *Biomedical and Biophysical Research Communications*, 348, 5.

Yuan, Z. Kardynal, B.E., Stevenson, R.M., Shields, A.J., Lobo, C.J., Cooper, K., Beattie, N.S., Ritchie, D.A., Pepper, M., 2002, Electrically driven single-photon source, *Science*, 295, 102.

Zafer, C., 2006, Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İzmir.

Zhivko, Z., Rumiana, B., Hideki, O., Rajan, J., Yusuke, I., Yoshinobu, B., 2006, Uncoated, broad fluorescent, and size-homogeneous CdSe quantum dots for bioanalyses, *Anal. Chem.*, 78, 321-330.

Zhou, Y., Riehle, F.S., Yuan, Y., Schleiermacher, H.-F., Niggemann, M., Urban, G.A. and Krauger, M., 2010 (a), The improved eficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly (3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.*, 96, 013304.

Zhou, Y.F., Eck, M. & Krüger, M., 2010 (b), Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers, *Energy & Environmental Science,* 3(12), 1851-1864.

Zhou, Y., Eck, M., Veit, C., Zimmermann, B., Rauscher, F., Niyamakom, P., Yilmaz, S., Dumsch, I., Allard, S., Scherf, U. & Krueger, M., 2011, Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1232-1237.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esma Yenel
Doğum Yeri ve Tarihi : Şişli / 27.10.1986
Telefon : 05313200260
e-mail : esmayenel@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Edremit Anadolu Lisesi, Edremit, Balıkesir	2004
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2009
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2012

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009	Ataköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtım Tesisi / İstanbul	Stajyer

YABANCI DİLLER İngilizce

BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

1- "**Inkjet printing and low temperature sintering of CuO and CdS as functional electronic layers and Schottky diodes**" Nenad Marjanovic, Jens Hammerschmidt, Jolke Perelaer, Stan Farnsworth, Ian Rawson, Mahmut Kus, Esma Yenel, Serhad Tilki, Ulrich S. Schubert, Reinhard R. Baumann, **J. Mat. Chem**. 21-13634, 2011 (Tez harici).

2- "**A detailed analysis of current-voltage characteristics of Au/perylene-monoimide/n-Si Schottky barrier diodes over a wide temperature range**" O. F. Yuksel, M. Kus**,** N. Simsir, H. Safak, M. Sahin, and E. Yenel, **J. Applied Physics**, 110, 024507, 2011 (Tez harici).