**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

# KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI

**GÜLBEDEN ÇAKMAK**

**KOCAELİ 2015**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

# KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI

**GÜLBEDEN ÇAKMAK**

**Prof.Dr. H. Yüksel GÜNEY**
**Danışman, Kocaeli Üniv.** .....

**Prof.Dr. Serap GÜNEŞ**
**Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniv.** .....

**Prof.Dr. Selim KARA**
**Jüri Üyesi, Trakya Üniv.** .....

**Doç.Dr. Nalan TEKİN**
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.** .....

**Doç.Dr. Erdoğan TARCAN**
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 27.02.2015**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Fotovoltaik teknolojilerle güneş enerjisinden yararlanma, gelecekteki enerji üretiminin temeli olarak kabul edilmiştir. Son 25 yılda organik güneş pillerinde gerçekleştirilen ilerleme ile silisyum güneş pillerine bir alternatif getirilmiştir. İnorganik malzemelerle yapılan güneş pilleriyle kıyaslandığında, organik güneş pillerinin en önemli avantajları daha ucuz ve kolay yöntemlerle üretilebiliyor olmalarıdır. Organik güneş pillerinde 1986'da %1 verimin elde edilmesiyle başlayan yoğun çalışmalar üretim mimarisinin geliştirilmesiyle bugün %14'lere ulaşmıştır.

Organik güneş pillerinin verimi, "hacim heteroeklem" yapı biçimindeki üretim tekniği ile daha fazla geliştirilmiştir. Bir organik güneş pilinin temel çalışma adımları: 1- gelen fotonla eksitonların oluşması, 2- arayüzeyde oluşan elektrik alan yardımıyla eksitonların birbirinden ayrılarak serbest yük taşıyıcılarını oluşturması, 3- yük taşıyıcılarının ilgili kontaklara giderek akımı oluşturması olarak verilebilir.

Bu tez çalışmasında, hacim heteroeklem yapıda oluşturulan güneş pillerinde eksiton ayrılım yerleri ve elektrotlara kısa yollar oluşturması öngörüsü ile fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüp (CNT) kullanıldı. Üretilen CNT katkılı ve katkısız güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri incelendi.

Tez çalışmamda, öncelikle kendisinin danışmanım olmasını bir şans olarak gördüğüm, üstün deneyimlerinden ve bilgisinden her zaman her koşulda yararlandığım, yeri geldiğinde bir hoca, bir baba ve bir arkadaş olarak desteğini gördüğüm sevgili saygıdeğer hocam Prof.Dr. H. Yüksel GÜNEY'e teşekkürü bir borç bilirim. Güneş pillerini kendime doktora konusu seçmeme ve hala üzerinde çalışmaktan zevk aldığım bu alanı tercih etmeme sebep olan, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, samimiyetini benden esirgemeyen ve tez izleme komitesi üyesi olmasından gurur duyduğum sevgili hocam Prof.Dr. Serap GÜNEŞ'e çok teşekkür ederim.

Bana sonsuz destek ve güven veren, maddi manevi desteğini hiç bir zaman benden esirgemeyen, laboratuvarda beraber çalışmaktan her daim mutlu olduğum ve her koşulda yanımda olacağını bildiğim değerli bilim insanı Doç.Dr. Süreyya AYDIN YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Bana ayırdığı zaman ve ilgilerinden dolayı Fizik Bölüm Başkanımız hocam Prof.Dr. Elşen VELİ'ye ve desteklerinden dolayı tez izleme komitesi üyesi Doç.Dr. Nalan TEKİN'e teşekkür ederim.

KOÜ Katıhal Fiziği Araştırma Lab. ve YTÜ Organik Elektronik Araştırma Lab. çalışanlarına, teknisyenlerimize ve bana bu tez çalışmamda yardım eden bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca benimle birlikte ağlayan, gülen, dualarını ve sevgilerini esirgemeyen sevgili aileme her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Son olarak, bana tez çalışmam boyunca sabırla katlandığı ve huzurla çalışmamı sağladığı için sevgili eşim Sabri ÇAKMAK'a ve en önemlisi bana huzur ve mutluluk veren, varlıklarından güç aldığım güzel kızlarım Ayşe Defne ve Gökçe ÇAKMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Kocaeli Üniversitesi BAP fonu tarafından 2010/50 ve 2011/61 numaralı projeler tarafından desteklenmiştir.

Nisan – 2015 Gülbeden ÇAKMAK

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... iii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... vi
TABLOLAR DİZİNİ ..... ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... x
ÖZET ..... xii
ABSTRACT ..... xiii
GİRİŞ ..... 1
1. İNORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ ..... 5
2. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ ..... 8
2.1. Konjuge Polimerler ..... 8
2.2. Organik Güneş Pillerinin Genel Özellikleri ..... 10
2.1.1. Polaronlar ve polaron eksitonları ..... 10
2.1.2. P ve N tipli organik yarıiletkenler ..... 14
2.1.3. Organik yarıiletkenlerin yapısal özellikleri ..... 18
2.1.4. Fotonla serbest yüklerin oluşumu ..... 20
2.1.5. Elektrot / Yarıiletken arayüzeyleri ..... 23
2.1.6. Organik güneş pillerinin çalışma prensibi ..... 27
2.1.7. Organik güneş pillerinde kayıp mekanizması ..... 32
2.1.7.1. Işınımsal olmayan rekombinasyon ..... 33
2.1.7.2. Işınımsal rekombinasyon ..... 34
2.1.8. Güneş pillerinin eşdeğer devre diyagramı ..... 35
2.1.9. Fotovoltaik parametreler ..... 39
2.1.9.1. Açık devre gerilimi ($V_{OC}$) ..... 39
2.1.9.2. Kısa devre akımı $I_{SC}$ ..... 40
2.1.9.3. Dolgu faktörü (FF) ..... 40
2.1.9.4. Gelen fotonun akıma dönüşümü (Incident Photon to Current Efficiency - IPCE) ..... 41
2.1.9.5. Güç dönüşüm verimliliği (η) ..... 42
2.2. Polimer Güneş Pili Tipleri ..... 43
2.2.1. Konjuge polimer: Fuleren temelli güneş pilleri ..... 43
2.2.2. Polimer-polimer güneş pilleri ..... 44
2.2.3. Organik- inorganik (hibrid) güneş pilleri ..... 44
2.2.4. Karbon nanotüp içeren polimer güneş pilleri ..... 45
2.3. Organik Fotovoltaik Pil Yapıları ..... 47
2.3.1. Tek tabakalı pil ..... 47
2.3.2. Çift tabakalı pil ..... 48
2.3.3. Hacim heteroeklem ( Bulk Heterojunction - BHJ ) cihazlar ..... 48
2.3.4. Tandem ( çok katmanlı ) pil yapısı ..... 50
2.4. Organik Esaslı Güneş Pillerinin Yapımında Kullanılan Genel Materyaller ..... 50
2.4.1. Organik malzemeler ..... 50
2.4.2. Elektrot malzemeleri ..... 54

2.5. Organik Esaslı Güneş Pillerinin Genel Hazırlama Teknikleri ..... 56
2.5.1. Buharlaştırma yöntemi ..... 56
2.5.2. Islak işlem yöntemi ..... 56
3. KARBON NANOTÜPLER ..... 58
3.1. Karbon Nanotüpler: Yapısı ve Özellikleri ..... 58
3.2. Polimer Güneş Pillerinde Karbon Nanotüpler ..... 60
3.3. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması ..... 61
3.3.1. Kovalent fonksiyonlaştırma ..... 61
3.3.2. Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma ..... 62
3.4. Polimer/ CNT Kompozitleri ..... 63
3.5. 1999-2008 Arası Yapılan İlk Çalışmalar ..... 67
3.6. 2008- 2011 Arası Yapılan Son Çalışmalar ..... 68
3.7. Üç Bileşenli Sistemler ..... 70
4. DENEYSEL ÇALIŞMA ..... 72
4.1. Kullanılan Malzemeler ..... 72
4.1.1. ITO (Indium tin oxide - İndiyum kalay oksit) kaplı camlar ..... 72
4.1.2. P3HT ( Poly(3-hexylthiophene - poli-3-hegziltiyofen) ..... 72
4.1.3. PCBM ( [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester ) ( Metano Fuleren) ..... 73
4.1.4. Oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüp (Single-walled carbon nanotube-SWNT) (o-SWNT) ..... 74
4.1.5. PEDOT:PSS ( Polistiren katkılı polietilen dioksitiyofen) ..... 75
4.1.6. Alüminyum ( Al ) ..... 75
4.1.7. Kloroform ve klorobenzen ..... 75
4.2. Kullanılan Cihazlar ..... 76
4.2.1. Dönel kaplama cihazı ..... 76
4.2.2. Manyetik karıştırıcı ..... 78
4.2.3. Mor Ötesi ( UV ) - Görünür Bölge Spektrofotometresi ..... 78
4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope - AFM) ..... 81
4.2.5. Pikoampermetre ..... 84
4.2.6. IPCE ( Incident Photon to Current Efficiency- Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi ) cihazı ..... 88
4.2.7. Buharlaştırma sistemi ..... 91
4.3. Güneş Pillerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları ..... 93
4.3.1. Çift tabaka güneş pilleri ..... 94
4.3.1.1. Çift tabaka güneş pili için referans güneş pillerinin üretilmesi ..... 95
4.3.1.2. Çift tabaka yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin üretimi ..... 96
4.3.1.3. Çift tabaka yapıdaki karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin karakterizasyonu ..... 97
4.3.2 Hacim heteroeklem yapılı güneş pilleri ..... 102
4.3.2.1. Hacim heteroeklem yapılı referans güneş pilinin üretilmesi ..... 103
4.3.2.2. Hacim heteroeklem yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin üretilmesi ..... 104
4.3.2.3. Hacim heteroeklem yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pilinin karakterizasyonu ..... 115
SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 126

KAYNAKLAR ..... 130
EKLER ..... 145
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER ..... 150
ÖZGEÇMİŞ ..... 152

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. Si-Wafer (ince disk) güneş pillerinin kaynağı: foton absorpsiyonu wafer boyuncadır ve yük ayrımı için çoğunlukla foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının difüzyonu gereklidir ..... 5
Şekil 1.2. Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimliliklerinin gelişim grafiği (Kaynak: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), 2014) ..... 7
Şekil 1.3. Farklı güneş pili teknolojilerinin pazar paylaşımları ..... 7
Şekil 2.1. İki karbon atomunun $sp^2$ hibritleşmesi sonucu oluşan $\pi$ ve $\sigma$ bağları ..... 8
Şekil 2.2. Poliasetilenin kimyasal yapısı ..... 9
Şekil 2.3. İletken polimerlerde konjugasyonun band aralığına etkisi ..... 9
Şekil 2.4. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu ..... 11
Şekil 2.5. Polipirolün katkılama ile band yapısının şekillenmini a) düşük katkılama seviyesinde polaron oluşumu, b) orta katkılama seviyesinde bipolaron oluşumu ve c) yüksek katkılama ( %33) ile bipolaron bandların oluşumu ..... 11
Şekil 2.6. Pozitif polaron, negatif polaron ve polaron eksitonlarının enerji seviyeleri ..... 12
Şekil 2.7. Konjuge polimerlerin katkılama yöntemleri ..... 17
Şekil 2.8. Organik yarıiletkenler mekaniksel özelliklerine göre yani işleme özelliklerine göre (çözünmez, çözünür, sıvı kristal ) üç farklı kategoriye bölünebilir. Monomer (boya, pigment) ve polimerlere de bölünebilir ..... 19
Şekil 2.9. Temel yapının atomlarından daha çok yan zincirlerin özellikleri, sayısı ve konumundaki büyük boyutlara bağlı olarak perilen diimidler gibi düzlemsel bir yapının mekaniksel özellikleri. Genel çözülen yan gruplar ( R, R1, R2 ) genellikle lineerdir veya alkil / alkoxy gruplarla dallanmıştır ..... 20
Şekil 2.10. İki farklı organik yarıiletken arasındaki arayüzey, hem a) yük transferini (D/A arayüzeyinde), b) hem de enerji transferini (eksiton ayrılması yok) kolaylaştırabilir ..... 22
Şekil 2.11. Elektrot arayüzeyi ile D/A cihazların enerji band diyagramı. (a) temastan önceki durum. Temas sonrası Fermi seviyeleri (kesikli çizgiler) ve Wf eşitlenir ve band eğilmesi oluşur: b) holler (ITO/D) ve elektronlar (A/Al) için blocking kontağın şekillenimi. c) holler (Au/D) ve elektronlar (A/Ca) için non-blocking (ohmik) kontağın şekillenimi ..... 24
Şekil 2.12. Sıklıkla kullanılan malzeme filmlerinin absorpsiyon katsayıları (Standart AM 1.5 güneş spektrumuna göre) ..... 28
Şekil 2.13. DA arayüzeyinde eksiton ayrılımını tanımlayan şematik resim ..... 29
Şekil 2.14. ($C_{60}$)'ın kimyasal yapısı ..... 30
Şekil 2.15. Organik bir güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi ..... 31

Şekil 2.16. Organik güneş pillerinde foto akım oluşumunun (yeşil) farklı basamaklarını gösteren şematik resim. Yüksek performanslı bir güneş pili için, kayıp mekanizması (kırmızı) bütün basamaklar için minimize olmalıdır ..... 33
Şekil 2.17. Pilin kurulumunu ve ZnPc/C60 heteroeklem güneş pilinin sıralı taşımasını gösteren şematik bir resim ..... 34
Şekil 2.18. Bir diyot ile paralel bağlanan bir akım kaynağından (Iph) oluşan ideal bir güneş pili ..... 36
Şekil 2.19. Bir seri direnç (Rs) ile birlikte ek shunt direnci (Rp) içeren gerçek bir güneş pilinin şematik devresi ..... 37
Şekil 2.20. Rs nin artmasıyla ve Rsh ın azalmasıyla IV eğrisinde meydana gelen değişiklik ..... 38
Şekil 2.21. İdeal bir fotovoltaik pilin ışıkta ve karanlıktaki I-V eğrileri. $I_{sc}$ kısa devre akımı, $V_{oc}$ açık devre gerilim, MPP maksimum güç noktası ve $P_{max}$ güneş pilinin maksimum güç çıkışı ..... 40
Şekil 2.22. (a) Organik güneş pili için tabaka dizaynı. (b) DA arayüzeyindeki enerji seviye sırası: organik bir güneş pilinin $V_{oc}$ si, donor malzemenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'sunun arasındaki enerji farkına bağlıdır ..... 41
Şekil 2.23. Zenith noktası ve çeşitli hava kütle (AM) pozisyonlarının gösterimi ..... 42
Şekil 2.24. (a) MIM modeli ve (b) Schottky kontak ..... 47
Şekil 2.25. Organik güneş pillerinde (a) çift tabakalı yapı ve (b) enerji diyagramı ..... 48
Şekil 2.26. Organik güneş pillerinde (a) bulk heteroeklem yapı ve (b) enerji diyagramı ..... 49
Şekil 2.27. (a) Tandem güneş pili yapısı. (b) geniş band aralığına sahip polimerin ve düşük band aralığına sahip polimerin ( kırmızı ) absorpsiyonu ve güneş spektrumu ..... 50
Şekil 2.28. Organik güneş pillerinde kullanılan organik yarıiletkenlere örnekler ..... 53
Şekil 3.1. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT), (b) çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) yapısı ..... 58
Şekil 3.2. Nanotüp ve grafen arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (Armchair yapı metalik, Chiral ve zigzag yapı yarıiletken özellik gösterir ) ..... 60
Şekil 4.1. Poli(3-hegziltiyofen)'nin kimyasal yapısı ..... 73
Şekil 4.2. PCBM'in kimyasal yapısı ..... 74
Şekil 4.3. o-SWNT'nin kimyasal yapısı ..... 74
Şekil 4.4. PEDOT ve PSS'in kimyasal yapısı ..... 75
Şekil 4.5. Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli ..... 77
Şekil 4.6. (a)Dönel Kaplama Cihazı ( Spin Coater P6700) (b) GB içindeki Dönel kaplama cihazı (MTI / VTC-100) ..... 77
Şekil 4.7. Manyetik karıştırıcılar ..... 78
Şekil 4.8. Işığın madde ile etkileşimi ..... 79
Şekil 4.9. Uv-Vis Görünür Bölge Spektrofotometresi ( Agilent 8543 ) ..... 81
Şekil 4.10. Park System AFM XE-70 ..... 82
Şekil 4.11. Atomik kuvvet mikroskobunun temel elemanları ..... 83
Şekil 4.12. AFM Ölçüm sisteminin genel görüntüsü ..... 84

Şekil 4.13. Organik bir güneş pilinin elektriksel devre şeması ..... 85
Şekil 4.14. KEITHLEY 6487 Pikoampermetre..... 86
Şekil 4.15. I-V ölçüm sisteminin şematik gösterimi ..... 86
Şekil 4.16. Solar Light Marka Güneş Simülatörü ..... 87
Şekil 4.17. I-V ölçüm sisteminin genel görüntüsü ..... 87
Şekil 4.18. Glove-Box sistemi..... 88
Şekil 4.19. IPCE için eşdeğer devre diyagramı..... 89
Şekil 4.20. IPCE Ölçüm sisteminin şematik resmi..... 91
Şekil 4.21. IPCE Ölçüm sistemi ..... 91
Şekil 4.22. Al buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi ..... 92
Şekil 4.23. (a) UNİVEX 300 ve (b) UNIVEX 450 Buharlaştırma sistemleri ..... 92
Şekil 4.24. Dönel kaplama tekniği kullanılarak yapılan güneş pillerinde, MWNT'nin a) olmadığı (referans) b) %0,5 ve c) %1 oranlarında P3HT:PCBM çözeltisne katıldığı durumdaki I-V eğrileri ..... 98
Şekil 4.25. 150ºC'de 3 dakika boyunca ısıl işleme maruz bırakılan (a) referans, (b) %0,5 MWNT katkılı ve (c) %1 MWNT katkılı pillerin J-V Eğrileri ..... 100
Şekil 4.26. Farklı CNT konsantrasyonu ile hazırlanmış güneş pillerinin karanlıkta iletkenliklerinin konsantrasyona bağlı değişimleri ..... 105
Şekil 4.27. Kloroform çözücüsü içinde dağılan karbon nanotüpe ait absorpsiyon eğrisi..... 107
Şekil 4.28. Kloroform çözücüsü ile hazırlanan o-SWNT çözeltisinin (%1'lik) damlatarak (seri 2) ve dönel kaplama (seri 1) yöntemleriyle kaplanmış filmlerine ait 1'e normalize edilmiş absorpsiyon eğrisi ..... 108
Şekil 4.29. Konsantrasyona bağlı P3HT-PCBM güneş piline ait absorbans eğrileri ..... 109
Şekil 4.30. Konsant.rasyona bağlı P3HT-PCBM güneş piline ait enerjiye karşı soğurma katsayısı eğrisi ..... 110
Şekil 4.31. CNT katkısının (a) %0 , (b) %0,01, (c) %0,001 ve (d) %0,0001 olduğu P3HT-PCBM Güneş pillerinin aktif tabakalarına ait filmlerin AFM görüntüleri (Topografya) ..... 111
Şekil 4.32. Farklı o-SWNT konsantrasyonlarından oluşan P3HT-PCBM ve katkılı P3HT-PCBM filmlerinin X-ışını kırınım deseni ..... 113
Şekil 4.33. ITO'nun XRD Grafiği [187]..... 114
Şekil 4.34. Hacim heteroeklem yapıdaki a) referans pilin b) o-SWNT katkılı pilin şematik gösterimi ..... 115
Şekil 4.35. Farklı konsantrasyonda CNT içeren (a) %0 (referans), (b) %0,01katkılı, (c) %0,001 katkılı ve (d) %0,0001 katkılı P3HT-PCBM güneş pillerinin akım gerilim karakteristikleri ..... 116
Şekil 4.36. Işınım altında referans (mavi çizgi), %0,01 katkılı (kırmızı çizgi), %0,001 katkılı (yeşil çizgi) ve %0,0001 katkılı (mor çizgi) pillerin I-V Karektersitiği..... 118
Şekil 4.37. o-SWNT katkılı güneş pilini oluşturan malzemelerin enerji band diyagramları ..... 121
Şekil 4.38. Konsantrasyona bağlı üretilen örneklerin IPCE eğrileri ..... 122
Şekil 4.39. Referans (SWNT katılmadan) (mavi noktalar) ve SWNT katılmış (kırmızı noktalar)güneş pillerinin kararlılığı..... 124

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Elementlerin iş fonksiyonları. Sayılar, poli kristalin haldeki elementlerin eV olarak iş fonksiyonlarını ifade eder ..... 55
Tablo 2.2. Organik güneş pilleri için elektrot malzemeleri ..... 56
Tablo 4.1. P3HT ile MWCNT kullanılarak hazırlanan aktif tabaka çözeltileri ..... 96
Tablo 4.2. Çift tabaka güneş pillerine ait fotovoltaik parametreler ..... 99
Tablo 4.3. Tavlanan çift tabaka pillerin fotovoltaik parametreleri ..... 101
Tablo 4.4. P3HT:PCBM ve o-SWNT çözeltileri kullanılarak hazırlanan aktif tabaka çözeltileri ..... 106
Tablo 4.5. Konsantrasyona bağlı üretilen Güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri ..... 118
Tablo 4.6. Güneş pillerinin tekrarlanabilirliliği ..... 119
Tablo 4.7. Güneş pillerine ait fotovoltaik parametrelerin ilk değerleri ..... 124
Tablo 4.8. Güneş pillerine ait fotovoltaik parametrelerin 817 gün sonraki değerleri ..... 124
Tablo 4.9. Alınan bütün zamanlardaki verim değerleri ..... 125

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$A^*$ : Etkin Richardson sabiti ($Am^{-2}.K^{-2}$)
$\alpha$ : Absorpsiyon sabiti ($cm^{-1}$)
c : Işık hızı (m/s)
E : Uygulanan elektrik alan (V/m)
$E_A$ : Elektron afinitesi (eV)
$E_B$ : Bağlanma enerjisi (eV)
$E_C$ : İletim bandının enerjisi (eV)
$E_F$ : Fermi enerjisi (eV)
$E_V$ : Valans bandının enerjisi (eV)
$\varepsilon_o$ : Boşluğun dielektrik sabiti (F/m)
h : Planck sabiti (J.s)
$I_{ph}$ : Foto akımı (mA)
$I_{SC}$ : Kısa devre akımı (mA)
J : Akım yoğunluğu ($mA/cm^2$)
K : Malzeme sabiti (N/m)
n : Kırılma indisi (sabit)
q : Birim yük (C)
$R_S$ : Seri direnç (ohm)
$R_P$ : Paralel direnç (ohm)
T : Mutlak sıcaklık (ºC)
$V_{OC}$ : Açık devre gerilimi (V)
$W_f$ : İş fonksiyonu (eV)
$\xi$ : Diyotun idealite faktörü (sabit)
$\lambda$ : Dalga boyu (nm)

### Kısaltmalar

a-Si : Amorf Silisyum
AgCl : Gümüş Klorür
Al : Alüminyum
Au : Altın
AFM : Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
BHJ : Bulk Heterojunction (Hacim Heteroeklem)
$Br_2$ : Bromür
C6 : Karbon Atomu
C60 : Fulerene
Ca : Kalsiyum
CdTe : Kadminyumtelure
CNT : Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp )
CV : Cylic Voltamety (Döngüsel Voltametri)
D/A : Donor/Acceptor (Donor/Akseptör)
EQE : External Quantum Efficiency (Dış Kuantum Verimliliği)
GaxIn1-xAs : GaliyumIndium Arsenat

| | |
|---|---|
| HOMO | :Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital) |
| $I_2$ | : Iyodür |
| ITO | : Indıum Doped Tin Oxide (İndiyum Katkılı Kalay Oksit) |
| IP | : İyonizasyon Potansiyeli |
| IPCE | : Incident Photon to Current Efficiency (Gelen Fotonun Akıma DönüşümVerimliliği |
| IQE | : Internal Quantum Efficiency (İç Kuantum Verimliliği) |
| LED | : Light Emitted Diode (Işık Yayan Diyot) |
| LUMO | : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük İşgal Edilmiş Moleküler Orbital |
| m-CNT | : Metalic Carbon Nanotube (Metalik Karbon Nanotüp) |
| MWNT | : Multi-Walled NanoTube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp) |
| OPV | : Organic Photovoltaic (Organik Fotovoltaik) |
| PA | : Polyasetilen |
| PANI | : Polyanilin |
| PCBM | : [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (Metanofuleren) |
| PEDOT:PSS | : Polistiren Katkılı Polietilen Dioksitiyofen |
| P3HT | : Poly(3-hexylthiophene) (Poli-3-hegziltiyofen) |
| PPV | : Poly(p-phenylenevinylene) (Poli p-fenilinvinil) |
| QE | : Quantum Efficiency (Kuantum Verimi) |
| s-CNT | : Semiconducting Carbon Nanotube (Yarıiletken Karbon Nanotüp) |
| Se | : Selenyum |
| Si | : Silisyum |
| SWNT | : Single-Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp) |
| $TiO_x$ | : Titanyum(x)oksit |
| XRD | : X-ray Diffraction ( X-ışını Kırınımı ) |

## KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI


## ÖZET

40 yılı aşkın süredir, inorganiklere kıyasla daha büyük alanlara uygulanabilen, ucuz ve çevreye duyarlı olan güneş pilleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle 1990'lardan günümüze, çözünen iletken polimerlere dayalı hafif, esnek organik ince film fotovoltaikler çok büyük ilgi çekmişlerdir.

Çalışmada, farklı yapılarda karbon nanotüpler kullanılarak çift tabaka ve hacim heteroeklem yapıda güneş pilleri üretildi. Çift tabaka güneş pilleri MWNT kullanılarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT-MWNT/$C_{60}$/Al konfigürasyonunda üretildi. Düşük düzeyde, MWNT katkılanmış çift tabaka güneş pilinde verimin referans güneş piline göre arttığı ancak yüksek katkılarda ise oluşan kirlilik tuzakları nedeniyle verimin sınırlandığı görülmüştür. Çift tabaka yapıda MWNT'nin çözünür olmamasından dolayı aktif tabaka içinde düzgün dağıtılamaması tekrarlanabilirliliği zorlaştırmaktadır. Çift tabaka organik güneş pillerinde verimin çok düşük olmasına karşın, %0,5 katkılı çift tabaka yapılı güneş pilinde verim referans piline göre %85 düzeyinde artmıştır.

Hacim heteroeklem yapılı organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği çift tabaka yapılı organik güneş pillerininkine göre daha yüksek olmaktadır. Bu nedenle hacim heteroeklem yapılı organik güneş pilleri üretildi. Katkılama için, fonksiyonlaştırılmış olmaları nedeni ile ortak çözücüde çözünme özelliğinden dolayı oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüp (o-SWNT) kullanıldı. Böylece farklı o-SWNT konsantrasyonuna sahip hacim heteroeklem yapıda güneş pilleri üretildi. Çift tabaka yapılı güneş pillerine göre bu pillerde tekrarlanabilirliliğin çok daha iyi olduğu ve daha yüksek verime sahip olduğu gözlendi. En iyi verim ağırlıkça %0,001 oranında o-SWNT içeren güneş pillerinden elde edildi ve her tekrarda bu konsantrasyonda en yüksek verim elde edildiği deneysel olarak gösterildi. Katkılı hacim heteroeklem yapılı güneş pillerinde akım yoğunluğu referans güneş pillerine göre %23,8, güç dönüşüm verimliliği ise %31,8 oranında artmıştır.



**Anahtar Kelimeler:** Fonksiyonlaştırılmış Karbon Nanotüpler, Oktadeklamin, Organik Güneş Pilleri, P3HT:PCBM.

## APPLICATION OF ORGANIC SOLAR CELLS OF CARBON NANOTUBES


## ABSTRACT

For more than 40 years, intensive experimental studies have been conducted on solar cells, which when compared to inorganic solar cells not only have a larger field of application but also are cheaper and environmentally friendly. Particularly, since 1990s, the light, flexible thin film photovoltaics based on soluble conductive polymers have drawn a lot of interest.

In this study, by using different carbon nanotube concentrations bulk heterojunction (BHJ) and bilayer solar cells were fabricated. MWNT was used in the construction of the bilayer solar cells with a configuration ITO/PEDOT:PSS/P3HT-MWNT/$C_{60}$/Al. It was observed that, compared to the reference solar cells, the efficiency of the bilayer solar cells doped MWNT with low concentrations has increased. However, the impurity traps that emerged at high concentration have limited the efficiency. Because in the bilayer architecture MWNT is not soluble, the distribution in the active layer of carbon nanotube can not to be uniform; thus it makes the reproducibility of the experiments highly difficult. Although the efficiency is typically very low in bilayer organic solar cells, the efficiency in the bilayer solar cells fabricated with 0.5 wt% concentration of MWNT has increased by 85%.

The PCE of BHJ architecture in the solar cells is higher than the ones in the bilayer solar cells. Consequently, BHJ solar cells which consisted of different o-SWNT concentrations were characterized. It was observed that compared to the bilayer devices, the reproducibility in these solar cells is much better and they have higher efficiency. The solar cells that consisted of 0.001%wt concentration of o-SWNT demonstrated the best performance. It was experimentally proven that, at each iteration, the highest efficiency was obtained from the solar cells including 0.001%wt contribution. When compared to solar cells without o-SWNT, $J_{SC}$ has increased by 23.8% in solar cells that are fabricated with o-SWNT concentrations of 0.001 wt%. In addition to this, the power conversion efficiency has also increased by 31.8%.



**Keywords:** Functionalized Carbon Nanaotubes, Octadecylamine, Organic Solar Cells, P3HT:PCBM.

## GİRİŞ

Güneş canlı yaşamın olmazsa olmaz bir yaşam kaynağıdır. İnsanlık güneş enerjisinden çok farklı şekillerde yararlanmaktadır. Bu kullanım şekillerini ısısal ve ışınımsal olarak iki dalda toplayabiliriz. Işınımsal kullanımda daha çok güneş pili veya fotovoltaik pil olarak adlandırılan cihazlar kullanılır. Genelde güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren cihazlar olarak bilinirler. İlk kez 1954 yılında literatüre geçen p-n eklemli silisyum esaslı güneş pillerinin keşfinden günümüze değin bu alanda büyük gelişmeler olmuştur ve teknolojinin hemen hemen her alanında kullanılır hale gelmiştir [1-4]. p-n eklemli inorganik güneş pillerinin verimi % 24'lere ulaşmıştır (Teorik limit % 30) [5-7]. Farklı mimari teknikler ve katkı malzemeleri kullanılarak inorganik esaslı güneş pillerinde %44,7'lik bir verime ulaşılmıştır [8]. Geleneksel güneş pillerinin üretim süreci çok pahalı malzemeler ve oldukça pahalı işlem teknikleri gerektirmektedir. İletken polimerlerin sentezi ve farklı iletkenlik özelliklere sahip organik malzemelerin geliştirilmesi ile birlikte 1986 yılından beri organik güneş pilleri araştırıcıların hayallerini süslemiş ve süslemeye de devam etmektedir. Bilinen organik güneş pilleri, geleneksel inorganik güneş pillerine göre daha ucuz ve kolay tekniklerle üretilebilme kolaylığı , esnek altlıklara ve büyük yüzeylere kaplanabilme olanağı gibi üstün özelliklere sahiplerdir. Ancak organik güneş pilleri için şu ana kadar elde edilen verim, inorganik güneş pilinden elde edilen verimin oldukça altındadır [7,9]. Organik güneş pillerindeki iki temel sorun (düşük güç dönüşüm verimliliği ve kısa ömürleri) çözüldüğünde, elektronik pazarda düşük fiyatları nedeniyle önemli bir pazar oluşturacaktır. Daha önceden dakika olarak ölçülen organik fotovoltaik pillerin (OPV) ömrü bugünlerde binlerce saati aşmıştır [10]. Bu gelişmelere son on yılda gerçekleştirilen bilimsel ve teknolojik çabalarla ulaşılmıştır. Bununla birlikte inorganik ve organik materyaller birlikte kullanılarak hibrid güneş pilleri geliştirilmeye çalışılmakta ve bu konudaki araştırmalar büyük bir hızla devam etmektedir [11].

Organik fotovoltaik hücrelerin oluşturulmasında iki yapı kullanılır: çift katmanlı tabaka ve hacim heteroeklem yapı (Bulk heterojunction - BHJ) [12]. Hacim

heteroeklem yapı, çok sayıda donor/akseptör arayüzeyi içerdiğinden çift katmanlı yapıya göre daha fazla yük oluşturmada avantaja sahiptir [6,12]. Dolayısıyla bu yapıyla hazırlanan güneş pillerinden daha yüksek verim elde edildiği deneysel olarak gösterilmiştir [13]. Yarıiletken polimerler kullanılarak yapılan organik güneş pillerindeki hacim heteroeklem yapısı, 1995 yılında keşfedildiğinden beri bir çok araştırmacının araştırma konusu olmuştur [14,15]. BHJ yapıdaki farklı aktif tabakalı, organik güneş pillerinden 1995 yılında % 0,04, 2000 yılında % 2,5, 2003'te % 3, 2007'de % 5, 2009'da % 6 ve 2010'da %7,4'lük verimler elde edilmiştir [16-18]. Yakın zamanda da Konarka ve Solarmer Inc.'de patentli malzemelerle verimi % 8,3 ve % 8,41 olan organik güneş pilleri üretmişlerdir [19,20]. Polimer esaslı güneş pilleri için hesaplanan teorik limit ise % 23'tür [21]. BHJ yapıda en çok kullanılan ve iyi bilinen yarıiletken polimerler P3HT [poly-(3-hexylthiophene )] ve PCBM [(6,6)-phenyl- $C_{61}$-butyric acid methyl ester]'dir [22-25].

Organik güneş pilleri üzerine yapılan son zamanlardaki çalışmalar, hemen hemen çözünebilen iletken polimerlere dayalı ince film fotovoltaik cihazlar üzerinedir. Konjuge polimerlerle (donor olarak) ve $C_{60}$/ türevleri (akseptör olarak) arasındaki fotouyarılmayla oluşan yük transferinin keşfinden sonra, polimer ve fuleren birleşimiyle yapılan birçok verimli fotovoltaik sistem geliştirilmiştir [26].

Kralitelerine bağlı olarak yarıiletken ya da metalik özellik gösteren karbon nanotüplerin bu ilginç yapıları onları elektronik ve optoelektronik alanında ilgi çekici kılmaktadır [27,28]. Karbon nanotüpler (Carbon nanotubes - CNT) ilk kez 1976'da gözlenmesine rağmen, Iijima'nın 1991'lerin başında öncülük ettiği çalışmadan sonra büyük ilgi uyandırmıştır [29]. CNT ler bir ya da daha fazla grafen sayfasının silindir şeklinde sarılmasından oluşurlar. Çapları 1 nm, uzunlukları yaklaşık 3 mm olan karbon nanotüpler yapı bakımından tek duvarlı (single wall carbon nanotube - SWNT) ve çok duvarlı (multiwall carbon nanotube - MWNT) olmak üzere iki şekilde üretilebilirler [27].

Güneş pillerinden yüksek güç dönüşüm verimliliği elde edebilmek için arayüzeyde oluşan yüklerin kayıp olmadan ve hızlı bir şekilde ilgili elektrotlara taşınmaları gerekir. Bu bağlamda, karbon nanotüpler hem yük oluşum yerleri olarak hem de

elektronların taşınmasında daha kısa iletim yolları oluşturması nedeniyle organik güneş pillerinde zaman zaman uygulamaya dönük çalışmalar yapılmıştır [21,28,30].

CNT'ler ilk kez organik güneş pillerine çift katmanlı yapıyla (PPV[Poly(p-phenylene vinylene]-CNT), 1999 yılında Ago ve ark. tarafından uygulanmıştır [31]. CNT-konjuge polimer güneş pillerinin verimi %0,1 gibi çok düşük değerlerde kalmıştır. Ago ve ark. MWNT'yi hol toplayan elektrot gibi düşünerek yaptığı deneylerde elektron transferinin sağlanmadığı sonucuna vardı. Ju Min Lee ve ark. boron katkılı CNT'ler ile hacim heteroeklem yapısında %4,1'lik bir verime ulaştılar [32]. Yarıiletken karbon nanotüpler (semiconducting carbon nanotube (s-CNT)) doğrudan yük ayrımında rol alırken, metalik karbon nanotüpler (m-CNT ) ve s-CNT'nin her ikisi yük toplanmasında ve taşınımında etkilidir [21].

Hacim heteroeklem yapıdaki güneş pillerinde, CNT ilk olarak elektron akseptör malzeme gibi düşünülmüştür [33,34]. Ancak, fuleren ve türevleri kullanılarak yapılanlara göre çok düşük verim elde edilmiştir. 2006'da CNT ile yapılan BHJ yapıdaki pilde Kymakis ve ark. %0,2'lik (tavlama sonrası) bir verim elde etmişlerdir [35]. BHJ yapıda bugüne kadar ki en iyi verim (%0,52) olmuştur [36]. Bu çalışmada Lanzi ve ark. yeni bir polimeri ( poly[3,3’’’-di-(6-methoxyhexyl)-2,2’:5’,2’’:5’’,2’’’-qua-terthiophene) %3 SWNT ile karıştırarak pil üretmişlerdir. Bu deneyimlerden sonra, CNT'ler bu kez üçlü yapıda eksiton ayrılım yerleri ve yük taşınımına yardımcı olması bakımından BHJ'de 3.bileşen olarak kullanılmaya başlanmıştır. Farklı çalışma grupları farklı teknikler deneyerek verim artışı için çalışmalar yapmışlardır [37-39]. 2007 yılında Berson ve ark. yaptıkları çalışmayla akım yoğunluğunda %0,1'lik CNT katkısı ile artış yakalamışlardır [40]. 2008'de Kymakis ve ark. P3HT-PCBM:SWNT'yi (ağırlıkça 1:1:0.5) oranında karıştırırak BHJ yapıda güneş pili üreterek verimi %1'den %1,4'e çıkarmayı başarmışlardır [41]. Daha sonra Derbal 2011’de P3HT:PCBM'i (1:0,8-1ml klorobenzen içinde) ağırlıkça % 0,2'lik SWNT ile karıştırarak yaptığı BHJ yapıdaki pille, verimi %1,89'dan %2,85'e artırmışlardır [42].

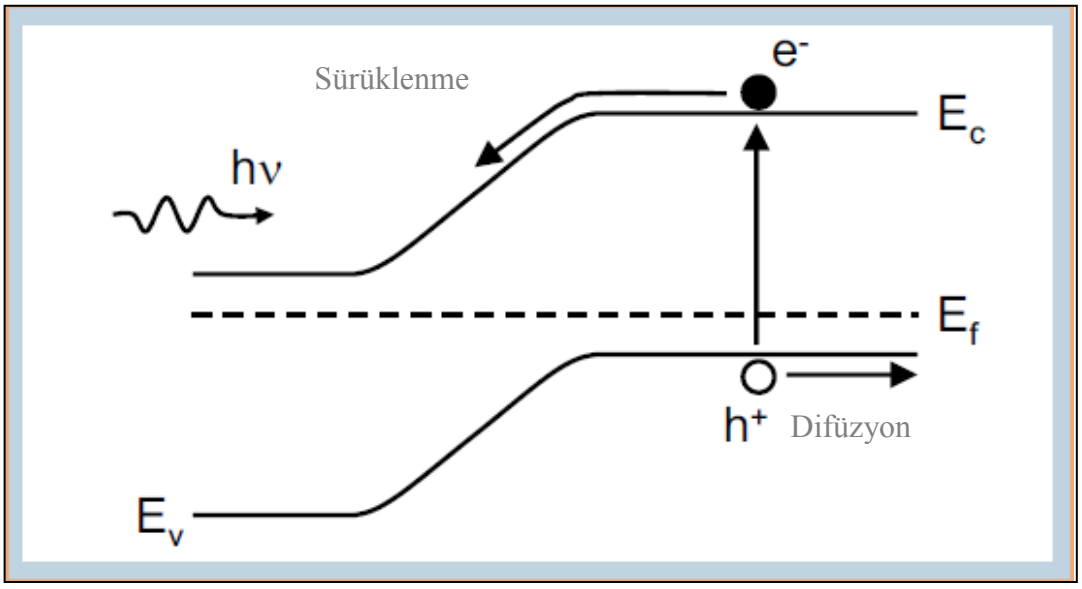
Tek başına belirli bir verim sağlayan verimli malzemelerin daha yüksek verimli piller için bir araya getirilmesine karşın, bu malzemeler aktif tabaka morfolojisi ve elektrotlara yük taşınımı bakımından yetersiz kalabilir. CNT'nin uygun katkılanmasıyla, özellikle eğer nanotüpler aktif ortam içinde iyi dağılırlarsa, güç

dönüşüm veriminde daha ileri gelişmeler kaydedilebilir. Farklı elektriksel özellikleri ve kararlılıklarından dolayı, CNT'ler BHJ'de aktif tabakanın kristalinetesini ve düzenlenmesini de iyileştirebilirler [27].

CNT'ler aktif tabaka olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olsalar da, şimdiye kadar yapılan standart organik güneş pilinin güç dönüşüm verimliliğine henüz ulaşamamışlardır (NREL'in web sayfasındaki en son bulunan organik güneş pilleri için en yüksek verimlilik %11,1dir, 2014). Önceki çalışmalar CNT ve konjuge polimerden oluşan karışımlarda (blendlerde) homojenliğin kontrol edilmesinin, dolayısıyla yüksek verim elde edilmesinin zor olduğunu göstermiştir [43,44]. Bu bağlamda ele alındığında, organik güneş pillerinde CNT'li aktif tabaka kullanarak yapılan araştırmalar hala başlangıç aşamasındadır. Bu nedenle, yapılan tez çalışmasında CNT'nin önemli avantajlarını göz önüne alarak ve yeni yöntemler geliştirerek CNT'nin güneş pillerinde kullanılmasını amaçladık. Çözünür fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüp kullanarak referans güneş piline göre daha yüksek verimli bir güneş pili elde edebilmek için parametrelerin belirlenmesi tez çalışmasının temel amacını oluşturmaktadır.

# 1. İNORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

Fotovoltaik etki ilk olarak, 1839'da Becquerel tarafından bir elektrolit çözeltisi içinde AgCl elektrotu üzerine ışık tutulmasıyla keşfedilmiştir [45]. C. Fritts, Se yarıiletkeninin üzerine ince bir tabaka Au kaplayarak 1883'de ilk güneş pilini göstermiştir [46]. Bu yarıiletken, fotonları elektron-hol çiftlerine dönüştürmek için bir ışık soğurucusu gibi görev yapar ve Au/Se Schottky eklemindeki iç elektrik alan, ışık ile uyarılmış yük taşıyıcılarını ayırır. Işığın soğrulması ve yük ayrımı, bütün inorganik güneş pillerinin olmazsa olmaz iki temel fiziksel olayıdır. Modern güneş pillerinin patenti 1946'da Ohl tarafından alınmıştır ve Bell laboratuvarlarında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından üretilmişlerdir [47]. Yaptıkları güneş pillerinde, ışık soğurumu ve yük ayrımında gerekli p-n eklemi için tek kristal Si kullanarak yaklaşık %5 verim elde etmişlerdir.



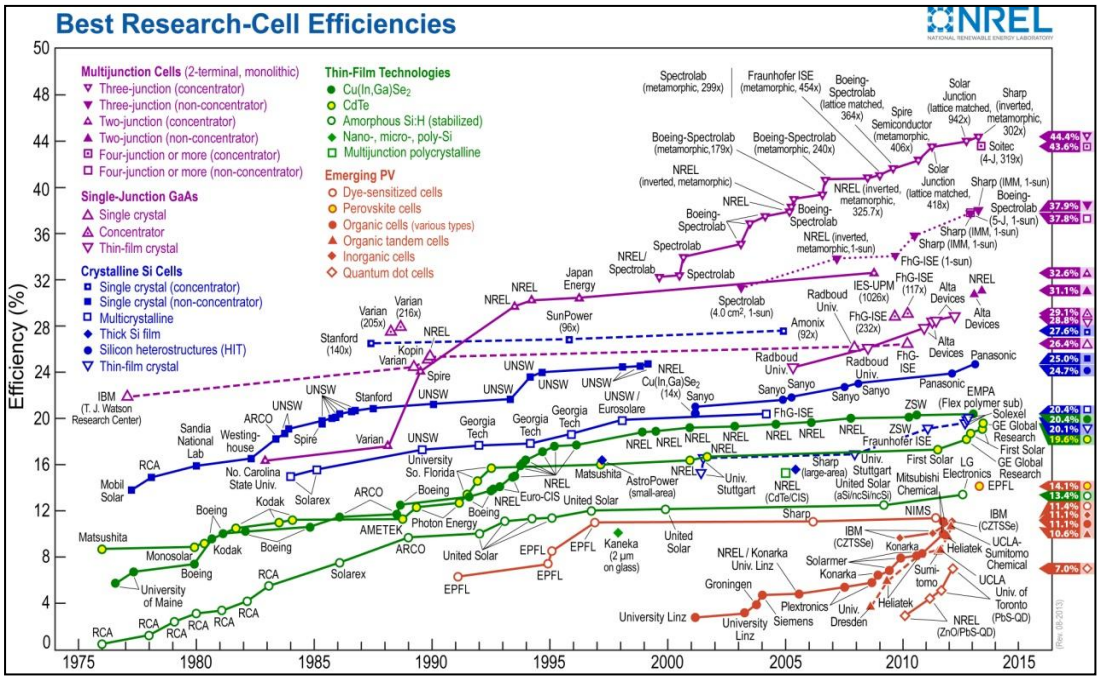

Şekil 1.1. Si-Wafer (ince disk) güneş pillerinin kaynağı: foton absorpsiyonu wafer boyuncadır ve yük ayrımı için çoğunlukla foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının difüzyonu gereklidir [47]

Şekil 1.1'de bu pil için çalışma prensibini göstermektedir. Foton soğurumu wafer (ince disk) boyuncadır ve oluşan serbest yük taşıyıcıları tüketim bölgesinden dışarı

doğru gider. Böylece yük ayrımı, tüketim bölgesine doğru foto uyarılmış yük taşıyıcılarının difüzyonuna yol açar.

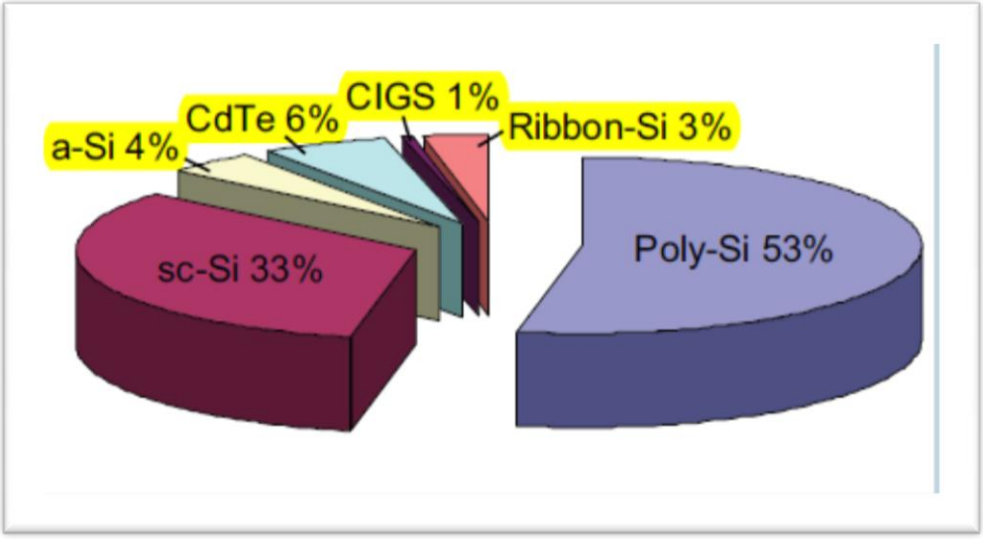
Güneş pillerinin verimliliğinin 1954 yılından beri kararlı bir şekilde gelişmesine rağmen bugünün ticari güneş pillerinin büyük çoğunluğu hala Bell laboratuvarları pillerine benzerlik gösterir; yani Si waferdan- hem tek kristal hem de polikristalin şeklinde- ışığın soğrulması ve yük ayrımı için p-n eklemi için yararlanırlar.

Şekil 1.2, çeşitli güneş pilleri için verimliliğin yıllara göre gelişimini göstermektedir. Tek kristalin güneş pilinin verimliliği %25'lere ulaşmışken, polikristalin silisyumunki (poly-Si) %20,3'lerdedir. Bütün güneş pili teknolojileri için rekor verimlilik %44,4 ile tandem (çok katmanlı) pillere aittir. Bu piller, üst üste farklı kompozisyonlarda $Ga_xIn_{1-x}As$ veya $Ga_yIn_{1-y}P$'den yapılan p-n eklemlerinden oluşur. Her bir eklem farklı bir band aralığına sahiptir ve böylece güneş spektrumunun geniş bir bölgesinde ışık soğurumu gerçekleşir. Si-wafer'ın yanında, çeşitli ince film güneş pili teknolojileri de ticarileştirilmiştir, hem amorf (a-Si) hem de mikrokristalin (µc-Si) şeklinde Si ve metal kalojenler (CdTe ve $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS))'den oluşurlar. Bu pillerin verimlilikleri %12 ve %20 arasında bulunmuştur.




Şekil 1.2. Farklı güneş pili teknolojileri için en iyi laboratuvar verimliliklerinin gelişim grafiği (Kaynak: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), 2014)

Şu anda inorganik güneş pili endüstrisinde yaklaşık %90 Si kullanılmaktadır. Şekil 1.3 farklı güneş pili teknolojileri için pazar paylaşımlarını göstermektedir.

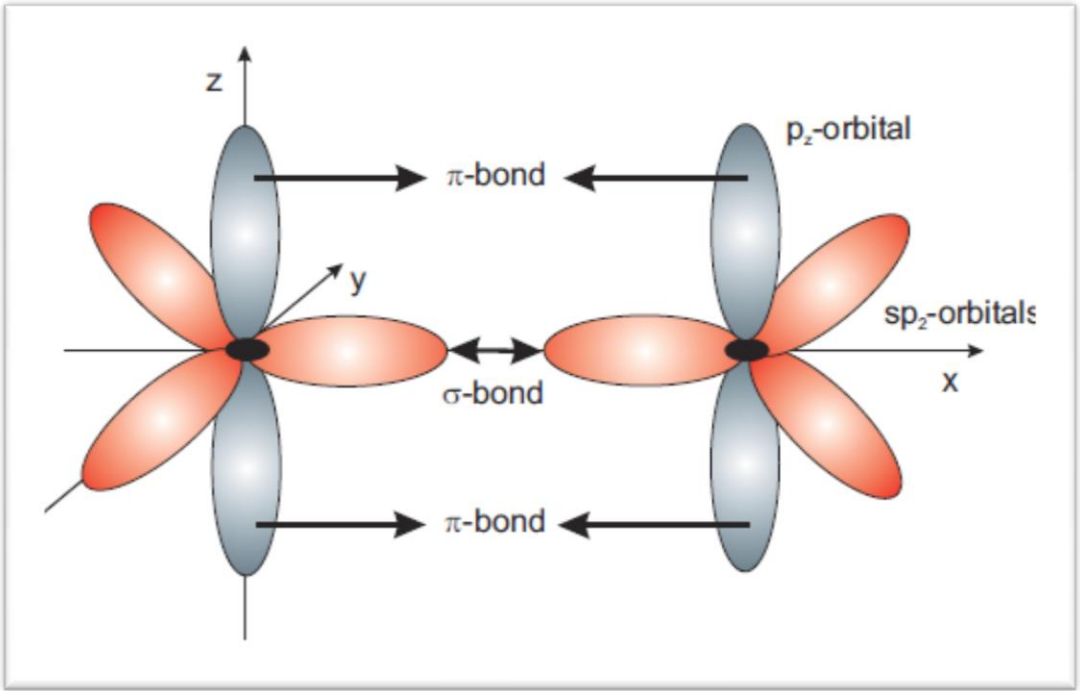



Şekil 1.3. Farklı güneş pili teknolojilerinin pazar paylaşımları [47]

# 2. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

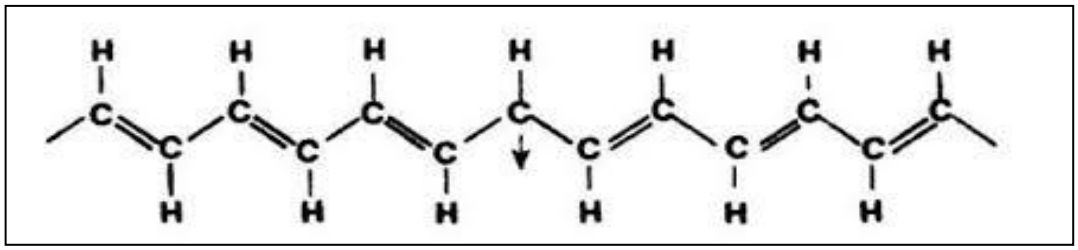
## 2.1. Konjuge Polimerler

Yarıiletken ve metalik "organik" polimerler, lineer karbon zincirlerine sahiptirler. Karbon atomu ($C_6$), çekirdeğinin çevresinde 6 elektronu vardır, bunların dördü değerlik elektronudur. Konjuge π-elektron sistemine sahip moleküllerdeki karbon atomlarının değerlik elektronları, $sp^2$ hibritleşmesine sahiptirler. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, komşu karbon atomlarının $sp^2$ hibritleşmesi π ve σ bağlarını oluşturur.




Şekil 2.1. İki karbon atomunun $sp^2$ hibritleşmesi sonucu oluşan π ve σ bağları [48]

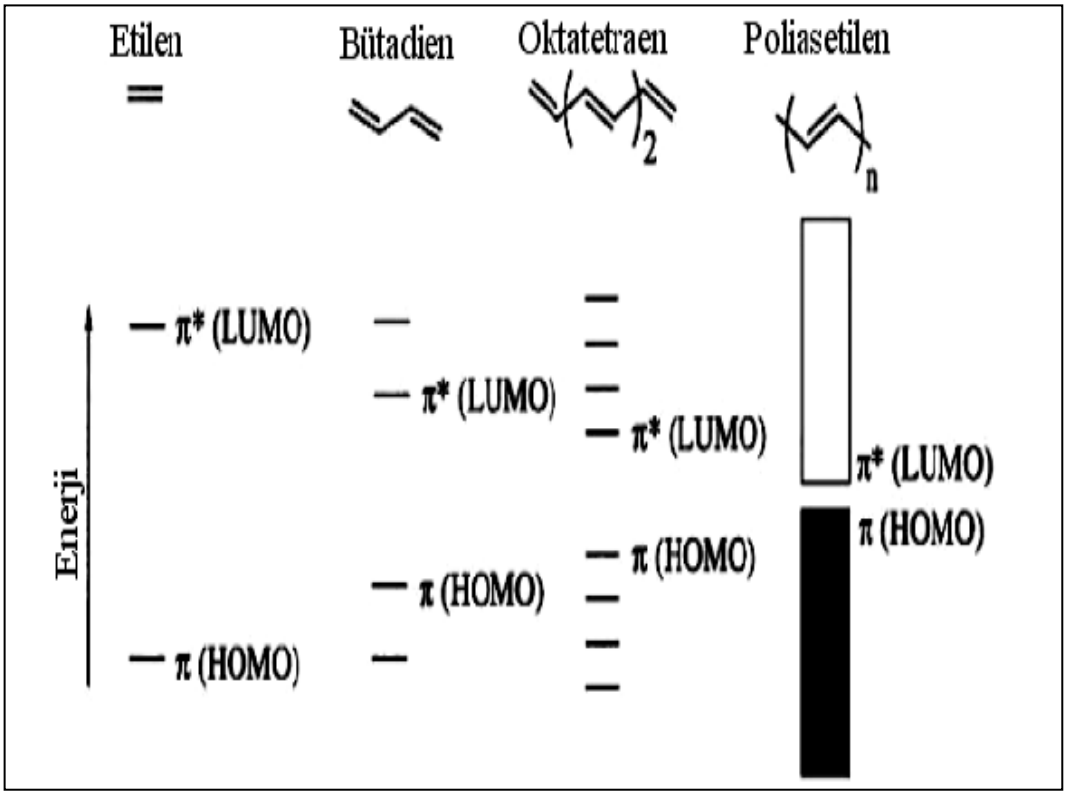
En basit konjuge polimer poliasetilendir (Şekil 2.2). Düzlemdeki üç σ orbitali ana zinciri oluşturur; bunlardan ikisi komşu karbon atomuna bağlıdır ve üçüncüsü hidrojen atomuna bağlıdır. Dördüncü elektron $p_z$ orbitalinde bulunur ve ilk yaklaşımda diğerlerinden bağımsızdır. Bu $p_z$ elektronu, iletken polimerlere eşsiz özellikler kazandırır [48].



Şekil 2.2. Poliasetilenin kimyasal yapısı

Genelde, π-konjuge polimerlerin elektronik yapısı iki kısımdan oluşur: $sp^2$ dalga fonksiyonlarından oluşan σ bağlarıyla ilişkilendirilmiş bağlı ve bağlı olmayan enerji seviyelerinden kaynaklanan enerji bandları ve $p_z$ dalga fonksiyonlarının delokalize olmasından kaynaklanan π bağları.

Konjuge polimerin elektronik yapısındaki π bağlarının sayısı, tekrarlanan birimdeki ataomların sayısı ile tanımlanır. Tekrarlanan birimin ana zincirinde n sayıda atom varsa, π bağı n sayıda alt bandlara bölünür. Örneğin, poliparafenilin tekrarlanan biriminde altı karbon atomu ve altı π- alt bandı (benzenin altı moleküler orbitaline karşılık gelir) vardır [48].




Şekil 2.3. İletken polimerlerde konjugasyonun band aralığına etkisi [49]

Konjuge polimerlerin bant yapısı tanımlanırken, inorganiklerdeki değerlik bandı organiklerde HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) seviyesine, iletim bandı ise LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) seviyesine karşılık getirilir. Konjugasyon arttıkça HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark azalır; bu durum da iletkenliği artırır [49]. Bu durum, Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

## 2.2. Organik Güneş Pillerinin Genel Özellikleri

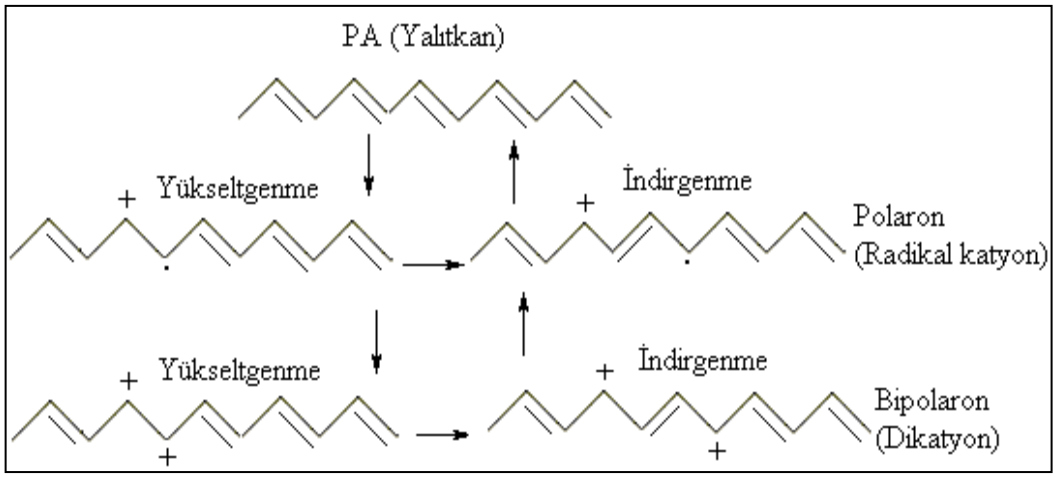
Organik malzemelerdeki foto fizik, inorganik yarıiletkenlerinki ile kıyaslandığında farklıdır ve tamamen anlaşılamamıştır. Temel farklılıklardan biri, inorganik güneş pillerinden fotonun soğrulmasıyla oluşan serbest yük taşıyıcıları, organik malzemelerde oluşmamaktadır, fakat bu malzemelerde 0,4 eV civarında bağlanma enerjisine sahip elektron-hol çifti (eksiton) oluşturulabilirler [50-52].

Eksitonların, film içinde taşınmaları ve elektrotlara ulaşabilmeleri için önce ayrılmaları gerekir. Örneğin; eksiton ayrılımı, tek tabakalı cihazlarda doğrultma (rectifying) arayüzeyinde (Schottky kontak) veya elektron-donor ve elektron-akseptör yarıiletken malzeme arasındaki arayüzeyde oluşabilir. Bu ara yüzeyin alanının daha büyük olması daha fazla eksitonun bu bölgeye ulaşmasını sağlar ve orada ayrılırlar.

Ek olarak, eksitonların küçük difüzyon uzunlukları (yaklaşık 10 nm) film kalınlığı ile kıyaslandığında (tipik olarak > 100 nm) oldukça küçük olup, organik güneş pillerinde güç dönüşüm verimliliği için önemli bir parametredir [53,54]. Çünkü film kalınlığı ışığın büyük bölümünü soğurması için önemlidir.

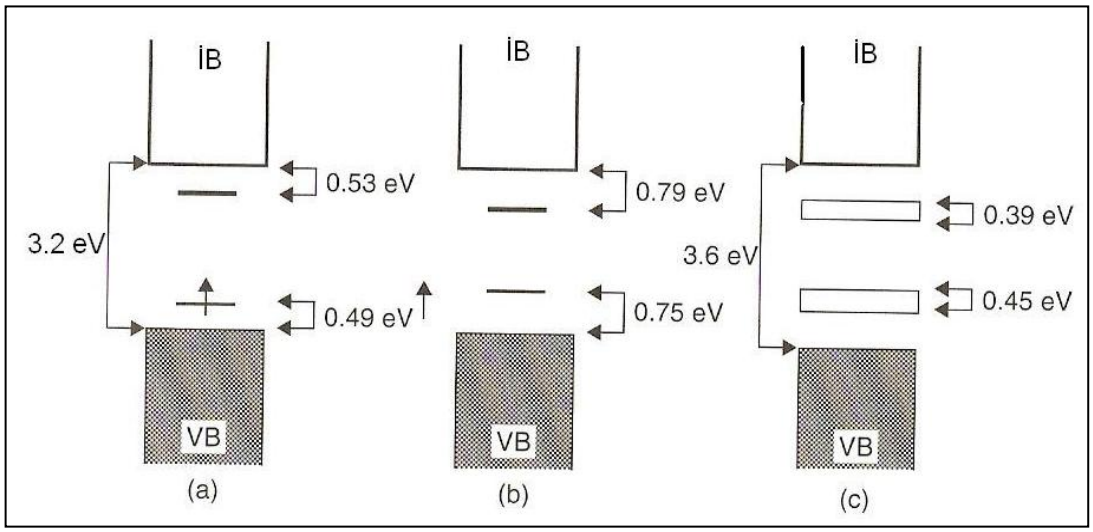
### 2.1.1. Polaronlar ve polaron eksitonları

Polaron, katı bir malzemede elektronlar ve atomlar arasındaki etkileşimleri anlamak için yoğun madde fiziğinde kullanılan bir sanki parçacıktır. Polaron kavramı ilk olarak, atomların bir elektronun yükünü etkili bir şekilde ekranlaması için kendi denge konumlarından hareket ettiklerinde bir dielektrik kristalinde elektron hareketini tanımlamada Lev Landau tarafından önerilmiştir, fonon bulutu olarak bilinir. Bu fonon bulutu, elektron mobilitesini azaltır ve elektronun etkin kütlesini artırır [55].




Şekil 2.4. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu [56]

Şekil 2.4'de gösterildiği gibi poliasetilenin yükseltgenmesi ile çift bağ bozulur ve bir polaron ya da radikal bir katyon oluşur. Her bir polarondan gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi bipolaronları meydana getirir. Poliasetilen zinciri boyunca polaron ve bipolaronlar hareket edebilirler. Bu hareketler,karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar oldugu açıklanmıştır [56].



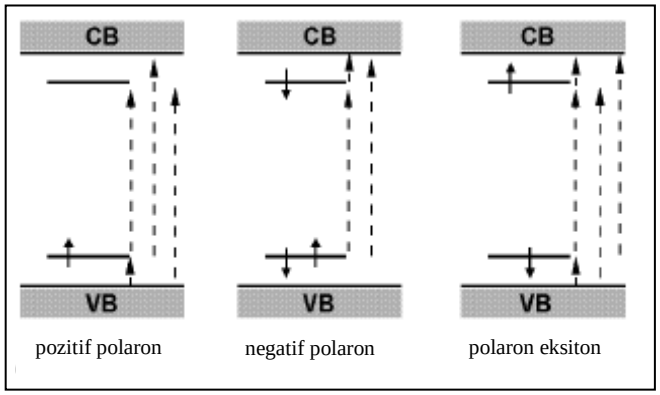

Şekil 2.5. Polipirolün katkılama ile band yapısının şekillenmini a) düşük katkılama seviyesinde polaron oluşumu, b) orta katkılama seviyesinde bipolaron oluşumu ve c) yüksek katkılama ( %33) ile bipolaron bandların oluşumu [56]

Polipirolün (PPy), katkılama seviyesinin bir fonksiyonu olarak elektronik band yapısının gelişimi ile ilgili teorik çalışmalar birçok farklı yöntemlerle ele alınmıştır. Şekil 2.5, polipirolün katkılama ile band yapısının şekillenimini göstermektedir.

Katkılanmamış durumda PPy'ün band aralığı 3,2 eV'tur. Zincir üzerinden bir elektronun alınmasıyla polaron oluşur. Polaron seviyeleri, band kenarından yaklaşık 0,5 eV kadar uzaklıktadır (Şekil 2.5a). Zincirden ikinci bir elektron alındığında, enerjik olarak uygun olan türler bipolaronlardır. Bu durumdaki geometri, iletkenliğin sağlanmasında polaronun geometrisiyle kıyaslandığında daha uygundur (Şekil 2.5b). Bipolaronların enerji seviyeleri band sınırından yaklaşık 0,75 eV uzaktadır. Tekrarlanan polimer birimi başına %33'lük bir katkılama olduğunda band yapısı Şekil 2.5c'de gösterilmiştir. Bipolaron durumlarının üst üste gelmesi, band aralığında yaklaşık 0,4 eV'luk iki geniş bipolaron bandı oluşturur [56].

Deneysel olarak polaronlar, malzemelerin çok çeşitliliğinin anlaşılmasında önemlidir. Yarıiletkenlerdeki elektron mobilitesi polaronların şekillenmesi ile büyük ölçüde azalabilir. Organik yarıiletkenler de polaronik etkilere karşı duyarlıdır ve özellikle yükü etkili bir şekilde taşıyan organik güneş pillerinin dizaynında etkilidir.

Aslında konjuge polimerler, inorganik katılarla kıyaslandığında, büyük elektron-örgü etkileşmesi gösteren kendi bağ yapıları ile ilgili olarak ayrı bir sınıf gösterirler. Güçlü elektron-örgü etkileşmesi, konjuge sistemlerdeki polaronlar ve polaron eksitonları gibi sanki parçacıkların varlığına neden olur [55]. Bu sanki parçacıklar, yarıiletken band aralığı içinde görülen parçacıklarla ilişkilendirilmiş foto-indirgenmiş soğurum spektroskopisi (photo-induced absorption spectroscopy) gibi hassas belirleme yöntemleri kullanılarak hesaplanabilen ek enerji seviyeleriyle tanımlanabilir (Şekil 2.6).




Şekil 2.6. Pozitif polaron, negatif polaron ve polaron eksitonlarının enerji seviyeleri [55]

Şekil 2.6'da düz çizgili oklar spin yönlenmeleriyle birlikte elektronları gösterir, kesikli çizgili oklar uyarılmış türleri tanımlamak ve belirlemek için kullanılabilen olası band içindeki geçişleri gösterir [55].

Konjuge sistemlerdeki polaronlar, sadece kendi etraflarındaki polarizasyonu etkilemezler, aynı zamanda bağların yapısını uyarılma yolu ile σ'dan π'ye ve tam tersine bile değiştirebilirler. Bu genellikle uyarılmış durumda daha kararlı yapıları oluşturur, buna quoinid konfigürasyon denir.

Aşağıda, inorganik ve organik sistemlerde eksitonlar arasındaki farkların daha iyi anlaşılabilmesi için özet bilgiler verilmektedir:

İnorganik güneş pillerindeki eksitonlar: İnorganik ekstitonların bağlanma enerjisinin $E_b$=16 meV civarında olduğu hesaplanmıştır, bunun anlamı bu eksitonlar düşük sıcaklıklarda etkili olarak önemli hale gelirler (düşük sıcaklıklarda (kT), $E_b$ ile karşılaştırıldığında küçüktür) [57]. Kendi bileşenini oluşturan parçacıklarından farklı olarak, işgal edilebilirliliği Bose-Einstein istatistiğiyle tanımlanan, bir inorganik eksiton bir fermiyondan çok bir bozondur.

Bu eksitonlar eğer kirlilikler veya kusurlarla bağlanırsa, kendi enerjilerini daha fazla azaltabilirler. Eksitonlar bozonlar olduğundan, eksitonların hepsi elektron ve holün ışınımsal rekombinasyonundan dolayı düşük sıcaklıklarda yayılan ışıkta keskin pikler veren en düşük durumu işgal edebilirler. Yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklıklarda, serbest eksiton gazı ilginç özelliklere sahip elektron-hol sıvı fazını oluşturmak için yoğunlaşabilir [58].

Organik güneş pillerindeki eksitonlar: Organik yarıiletkenlerdeki – özellikle PPV ve türevleri gibi konjuge polimerler için - eksitonların bağlanma enerji $E_b$, son on yıldır yoğun tartışma konusu olmuştur. Çok küçük ve orta değerlerden (0,4 eV civarında) çok yüksek değerler (0,95 eV'a kadar) arasındaki $E_b$ değerleri öngörülmüştür [50,52,59-61].

Eksitonun enerji seviyeleri yaklaşık 0,2 eV veya daha az enerji ile iletkenlik ve valans bandlarından ayrılırlar, kullanılan malzemelerin yasak enerji aralıkları 1 ve 2 eV arasında olduğundan, genellikle bütün band enerji diyagramlarında 0,2 eV ihmal

edilir. Bununla birlikte, D/A malzemelerin HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki belirgin fark eksitonların oda sıcaklığında ayrılmaları için yeterlidir.

Aşağıda farklı tipteki eksitonların kısa tanımları verilmektedir [62]:

1-Frenkel Eksitonu: Elektron-hol çifti bir moleküler birimden daha küçük boyutta sınırlandırılmıştır.

2-Mott-Wannier Eksitonu: Elektron ve hol arasındaki mesafe, birim hücre (burada moleküler birim) arasındaki mesafeden çok daha büyüktür. Enerji seviyeleri hidrojene benzer bağlı durumlar gibi tanımlanabilir, indirgenmiş etkin kütle ile hesaplanır.

3-Yük transfer Eksitonu: Eksiton sadece bir kaç moleküler birim üzerindedir.

4-Zincirler-arası Eksitonlar: Bu terim, yüklerin farklı polimer zincirlerine yerleştiğini göstermek için polimerik yarıiletkenlerde kullanılır. Yük transferi olarak kabul edilebilir.

5-Zincir içindeki Eksiton: Bu terim yüklerin aynı polimer zincirinde yerleştiğini göstermek için polimerik yarıiletkenlerde kullanılır. Zincir içindeki eksitonların, konjuge polimerlerde fotouyarılmadan sonra oluşan temel türü gösterdiği düşünülür.

Organik yarıiletkenlerde önemli bir rol oynayan excimer olarak adlandırılan başka bir uyarılmış türün olduğu bilinmektedir. Bir excimer, uyarılmış durumda sadece kararlı olan bir dimer olarak anlaşılabilir. Böylece, sadece zayıf olarak soğurur ve kendi emisyon spekturumunda az titreşim yapısı gösterir. Taban durumunda bir molekülle, uyarılmış bir molekülün etkileşmesiyle şekillenebilir. Singlet ve triplet excimerlerin her ikisi naphthalenes ve perilen gibi organik moleküllerde gözlemlenmiştir.

### 2.1.2. P ve N tipli organik yarıiletkenler

Katıhal Fiziğinde organik yarıiletkenleri tanımlayan ek terimler olmadığı için inorganik yarıiletkenleri tanımlamada kullanılan terimler organikler için de geçerli olacaktır. Bu yarıiletkenlerdeki Fermi seviyesinin etkili pozisyonu iki nedenden dolayı önemlidir:

1-Fermi seviyesi metalin iş fonksiyonu ile birlikte, blocking veya ohmik kontağın yarıiletken/metal arayüzeyinde oluşup oluşmadığını tanımlar.

2-Fermi seviyesinin göreceli pozisyonu, iletkenlik tipi için bir ölçümdür; yani yarıiletkenin öncelikli olarak valans bandında (p-tip) hollerin veya iletkenlik bandında elektronların (n-tip) iletim mekanizmasında baskın olup olmadığının bir ölçümüdür.

Yarı iletkendeki Fermi seviyesinin etkili pozisyonu, denge koşulları altında (karanlık, uygulanan bir gerilim yok) belirli enerji seviyelerini işgal eden elektron ve hollerin konsantrasyonları arasındaki dengeyi gösterir.

Eğer Fermi seviyesi iletkenlik bandına yakınsa daha fazla elektron hollerden çok iletime katkıda bulunacağından malzemeye n-tip iletken denir – tersi durumda p-tip iletken olarak adlandırılır.

Böylece, Fermi seviyesinin pozisyonu, iletkenlik bandındaki durumların etkin yoğunluğu $N_C$ ve valans bandındakilerin $N_V$, donor konsantrasyonu $N_D$ ve akseptör konsantrasyonu $N_A$'nın fonksiyonu olarak yazılabilir:

n-tip yarıiletkenler için;

$$E_F=E_C-kT\cdot\ln(N_C/N_D) \tag{2.1}$$

p-tip iletkenler için;

$$E_F = E_V-kT.\ln(N_V/N_A) \tag{2.2}$$

Burada, $E_V$ valans bandının üst kenarı ve $E_C$ iletkenlik bandının alt kenarıdır. Gerilim uygulandığında ya da yarıiletken ışığa maruz bırakıldığında, fermi seviyesi değişir. Aydınlık altında, valans bandında hollerin daha yüksek konsantrasyonu $E_F$'yi aşağıya kaydırırken, aynı zamanda iletkenlik bandındaki elektronların artan yoğunluğu $E_F$'yi yukarı kaydırır. Sonuç olarak, iki farklı Fermi seviyesi – sanki Fermi seviyesi denir – bu denge olmayan koşullar altındaki durumu tanımlamak için [57];

$$E_{FN}=E_C+kT.\ln(\frac{n}{N_C}) \tag{2.3}$$

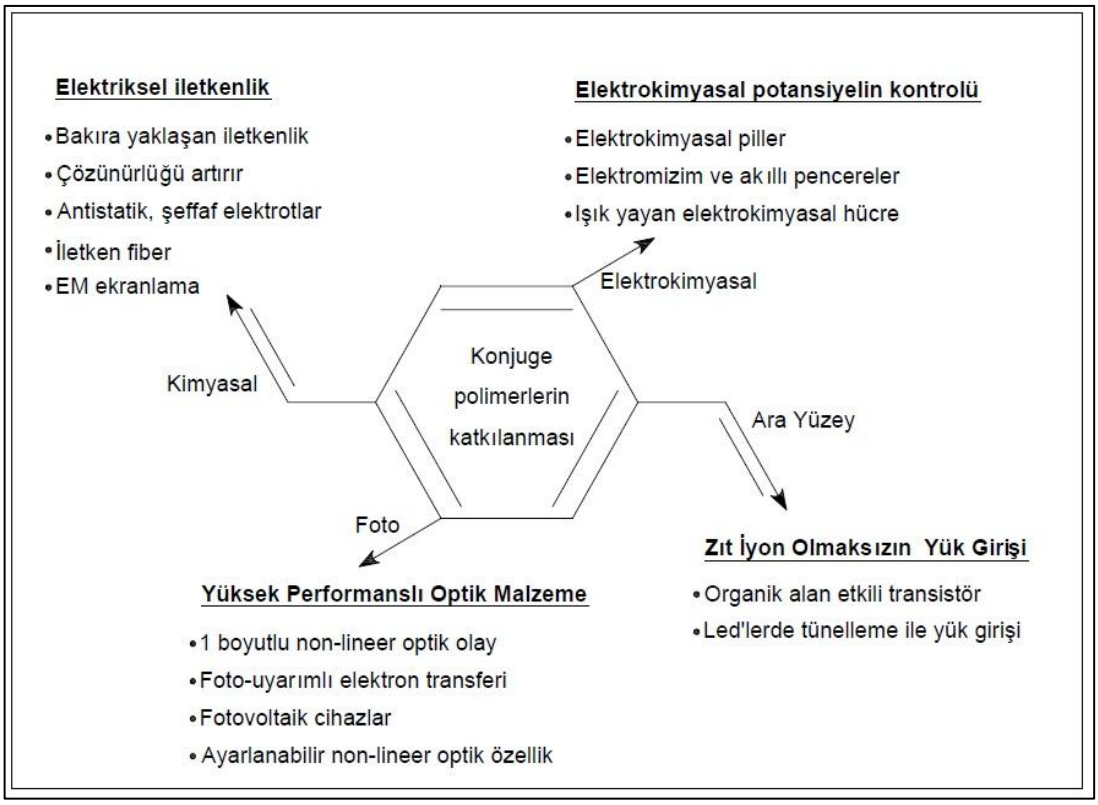
ve

$$E_{FP}=E_V+kT.\ln(\frac{N_V}{p}) \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. n, iletkenlik bandında elektronların yoğunluğunu ve p valans bandındaki hollerin yoğunluğunu göstermektedir. $E_{FN}$ ve $E_{FP}$ elektron ve hollerin dengesinin de hesaba katıldığı sanki Fermi seviyeleridir, her ikisi de bir yarıiletkende aynı zamanda bulunur.

Katkılanmamış, saf haldeki konjuge polimerler, çok büyük band aralığına sahip yarıiletken ya da yalıtkandırlar. Bu durumda politiyofen ve poliasetilen gibi katkılanmamış konjuge polimerler çok az yük taşıyıcısına sahiptirler, elektriksel iletkenlikleri sadece $10^{-10}$-$10^{-8}$ S/cm aralığındadır [48].

Konjuge polimerlerin %1 den daha az katkılanmasıyla bile, elektriksel iletkenlikte hızlı bir artış gözlenir. Konjuge-yarıiletken makro molekül zincirleri içine yük girişi yani katkılama Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi geleneksel inorganik yarıiletkenlerin katkılanmasından oldukça farklıdır. İnorganik yarıiletkenlerde n ve p tipi katkılama, yarıiletkendeki bir atomun, daha düşük ya da daha yüksek bir değerlikli atomlarla yer değiştirmesiyle olur. Örneğin, Si örgüsüne bir fosfor atomunun girmesi yarıiletkene ekstra bir elektron kazandırır ve böylece n-tipi bir katkılama yapılmış olur. Yarıiletken polimerlerde katkılama ise, p-tipi ve n-tipi katkılama için sırasıyla π elektron sisteminin yükseltgenmesi ve indirgenmesiyle olur [48]. Katkılama işleminin sonucunda polimerin zincir yapısı bozulmaz. Şekil 2.7'de, konjuge polimerlerin katkılama yöntemleri gösterilmektedir.




Şekil 2.7. Konjuge polimerlerin katkılama yöntemleri [48]

Katkı (dopant) atomlarının inorganik yarıiletkenlere girmesiyle meydana gelen katkılama, oda sıcaklığında ek serbest yük taşıyıcıları sağlar, böylece ekstra yükler iletkenliği artırır. Daha önce bahsedildiği gibi, Fermi enerji seviyesi, yarıiletkene ekstra elektronlar girerse iletkenlik bandına doğru veya hareketli hollerin konsantrasyonu artırılırsa valans bandına doğru kayar.

Organik yarıiletkenlerde katkılama genellikle atomlardan çok yabancı moleküllerin girmesiyle olur. Konjuge sistemlerde, başka bir katkılama yöntemi elektrokimyasal oksidasyon veya indirgemedir [63,64]. Bunun yanısıra, hareketli yük konsantrasyonunun değişimi sıklıkla iletkenlik bandındaki elektronların tuzaklanması ile sağlanır, böylece valans bandındaki hareketli hollerin konsantrasyonu (hareketli elektronlara göre) artar. Bu şekilde Fermi seviyesi valans bandına doğru kayar ve malzemeyi katkılı p-tipi iletken yapar; yani elektron taşıyan malzemeden daha çok hol taşıyan malzeme olur. Hareketli yük taşıyıcılarında yük taşıyıcı mobilitesi değişmediği sürece sayılarının artması söz konusu değilse iletkenlik de artmaz.

Bununla birlikte pratikte, örneğin malzemenin oksijene maruz kalmasıyla (özellikle ışıkta) genellikle iletkenliğinin arttığı bulunmuştur. Bu etki, eksitonun ayrılmasından dolayı yük taşıyıcılarının oluşumuyla açıklanabilir [55]. p-tipi malzemelerin dopantlarına örnek olarak $Cl_2$, $NO_2$, $I_2$, $Br_2$, o-chloranil ve 2,4,7-trinitrofluorenone gibi organik moleküller, $H_2O$,$O_2$ verilebilir. Diğer p-tip dopantlar, TCNQ veya $C_{60}$ ya da CN-PPV ya da perilen diimidler gibi yüksek elektron afinitesine sahip yarıiletkenlerdir. n-tip malzemeler için dopantlar; örneğin alkali metaller, phenothiazines ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip yarıiletkenlerdir.

Farklı bir katkılama şekli, yarıiletken molekülündeki hareketli yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun artırılmasıyla olur ve böylece önemli ölçüde artan bir iletkenliğe (karanlık ve aydınlığın her ikisinde de) yabancı moleküllerin kompleksleşmesiyle ulaşılabilir. Bu gibi katkılama molekülleri, tercihen büyüktür (polimerler). Camphor-sülfonik asit ile PANI nin veya polistiren sülfonik asit ile PEDOT'un katkılanması buna birer örnektir.

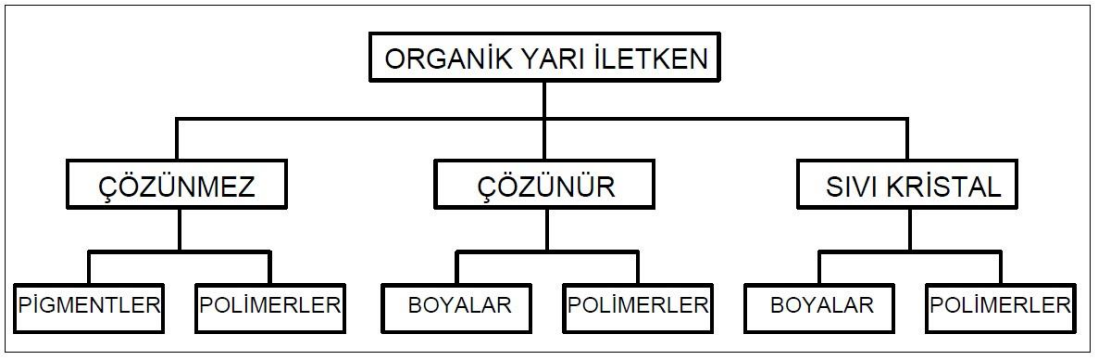
Organik yarıiletkenler katkılı inorganik yarıiletkenlerle kıyaslandığında, özellikle karanlıkta çok az hareketli yüklere sahiptir; böylece ışığa maruz bırakılarak ya da katkıdan dolayı ekstra hareketli yükler sağlanarak büyük bir fark oluşturulabilir.

### 2.1.3. Organik yarıiletkenlerin yapısal özellikleri

Organik yarıiletkenlerin elektronik ve optik özellikleri konjuge sistemlere belirli fonksiyonelliklerin eklenmesiyle değiştirilebilir. Bu özellikler güneş pilleri veya LED'ler gibi cihazların işletimi için önemlidir. Bununla birlikte mekaniksel özellikleri yani şekil verebilme özellikleri de çok önemlidir [55].

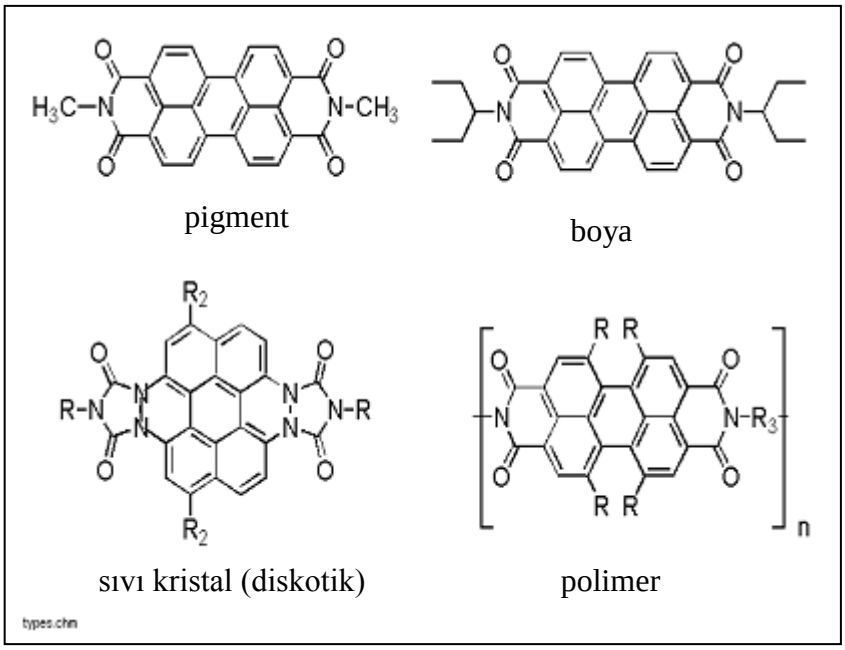
Örneğin termal süblimasyon yolu ile cihazların üretimi yüksek vakum koşulları ve yüksek sıcaklıklar gerektirir, oysa çözeltiden uygulama çevre basıncında ve oda sıcaklığında yapılabilir. Ek olarak, blend ya da üst üste yapılmış cihazlar gibi belirli cihaz yapılarının üretimi çok fazla iş gerektirir veya termal süblimleşme tekniklerinin kullanılması gerekiyorsa bu cihazları üretmek zordur. Bundan başka sıvı kristal sistemler için sadece süblimasyon kullanılacaksa, böyle bir durum bu sistemlerin araştırılması için uygun olmaz [55].

Şekil 2.8, organik yarıiletkenlerin kendi işleme ve mekaniksel özelliklerinden dolayı farklı kategorilere nasıl ayrılabildiğini gösterir. Ayrıca burada sadece bir kaç tekrarlanan birimi olanlar (oligomer) veya hiç tekrarlama birimi olmayanlar (monomer) ve tekrarlanan birimi 10 dan fazla olanlar (polimer) arasında da ayrım yapılmıştır. Görünür ışığı soğuran oligomer ve monomerler genellikle kromofor olarak adlandırılır ve tam olarak çözünürlerse boyalar olarak veya çözünmezlerse pigmentler olarak bilinirler.




Şekil 2.8. Organik yarıiletkenler mekaniksel özelliklerine göre yani işleme özelliklerine göre (çözünmez, çözünür, sıvı kristal ) üç farklı kategoriye bölünebilir; aynı zamanda monomer (boya, pigment) ve polimerlere de bölünebilir [55]

Sıvı kristalin malzemeler son zamanlarda sadece LED'lerde kullanılan ve organik güneş pillerinde kullanılması için araştırılan bir malzemedir [65-67]. Belirli bir sıcaklık aralığı için, bu malzemeler moleküllerin bir sıvı içindeymiş gibi hareket ettiği bir faz gösterir. Böyle moleküllerin yapısal bir düzenleme gösterebilmesi için güçlü bir asimetriye sahip olmaları gerekir ve bundan dolayı hem çubuk gibi hem de disk gibi moleküler yapıdadırlar.




Şekil 2.9. Temel yapının atomlarından daha çok yan zincirlerin özellikleri, sayısı ve konumundaki büyük boyutlara bağlı olarak perilen diimidler gibi düzlemsel bir yapının mekaniksel özellikleri. Genel çözülen yan gruplar ( R, R1, R2 ) genellikle lineerdir veya alkil / alkoxy gruplarla dallanmıştır [55]

Şekil 2.9, mekaniksel özelliklerin yan zincir sayılarına ve konumlarına bağlı olduğunu gösterir. Yan zincirler, moleküllere genellikle çözünürlüğü artırmak ve katkı sağlamak için bağlanır. Bu yan zincirler, moleküllerin arasındaki toplanmayı engellemekten daha çok molekülün çözünürlüğünde etkindirler.

Özellikle düzlemsel moleküller, π-π* etkileşimlerden dolayı birbirlerine yapışmaya yatkındırlar ve çoğu çözücüde katıları bir araya getirir. Büyük yan zincirler bu molekülleri ayırabilir ve tek moleküllerin etrafını sararak moleküllerin çözücülerde çözünmelerini kolaylaştırır.

Genel olarak daha küçük moleküller daha iyi çözünürler ve daha düşük süblimleşme sıcaklığına sahiptirler; fakat daha büyük moleküller dönel kaplama ile daha iyi filmler oluştururlar.

### 2.1.4. Fotonla serbest yüklerin oluşumu

Oksijenin organik malzemelerin iletkenlik bandında elektronlar için bir tuzak olarak davrandığı bilinmektedir ve böylece valans bandında daha fazla serbest holler oluşur

[55]. Böylece oksijen, p tipi iletkenliği sağlayan bir dopant rolü üstlenir. Oksijen tuzakları eksiton ayrılma yerleri olarak da görev yapabilir.

Böylece oksijen tuzakları eksiton oluşturduğunda, sisteme serbest yük taşıyıcıları kazandırırlar. Önerilen mekanizma şu şekildedir: Oksijen tuzağındaki bir elektron belli bir zaman sonra kendi enerjisini değerlik bandı düzeyine kadar azaltabilir – ya serbest bir hole ya da farklı bir eksitonun holüyle rekombine olur. Bununla ilgili 3 farklı olasılık yazılabilir:

1- Elektron, henüz ayrılmamış bir eksitondan kaynaklanabilir ve farklı bir eksitondan gelen bir holle rekombine olabilir. Eksitonların her ikisi ayrılır, fakat diğer iki rekombinasyon sadece iki yük üretir (ilk eksitondan hol ve diğerinden elektron).

2- Sadece bir rekombinasyon partneri bir eksitonla birleşir. Bunun anlamı, sadece bir serbest yük taşıyıcısı oluşturmak için ayrılmasıdır.

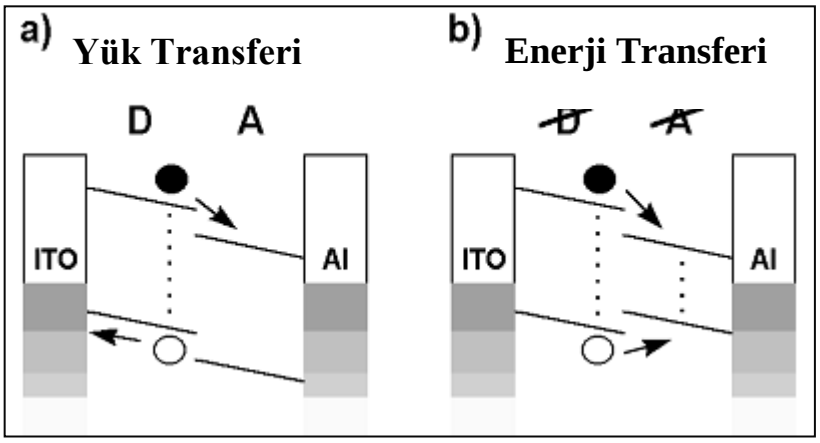
3- Rekombinasyon partnerlerinden hiç biri bir eksitona ait değildir. İki yük de kaybolur, başka da bir yük oluşmaz.

Elektron ve hollerin her ikisi de, yukarıdaki listeye göre aynı olasılıkla oluşabilir. Ne olursa olsun, oksijen tuzağındaki bir elektron, negatif yüklerin mobilitesini yine de baskın olarak azaltır, böylece onun p katkılı karekterini artırır. Aslında yasak enerji aralığının ortası ve iletim bandı arasındaki olanaklı serbest enerji seviyelerine yol açan herhangi bir kusur da, oksijen tuzağındakine benzer bir etkiye sahiptir.

İki yük taşıyıcısının rekombinasyonu sürekli olduğu sürece, tuzaklardan dolayı yüklerin fotonla üretimi çok verimli olamamaktadır. Bu konuda, serbest yük taşıyıcılarının oluşumu için daha verimli bir yol mevcuttur. Bu yol da bir elektron donor (D) ve bir elektron akseptör (A) ara yüzeyini şekillendirmektir [55].

Şekil 2.10 (a) yük transferinin, malzemelerden birinin daha yüksek elektron afinitesine (EA) diğerinin daha düşük iyonizasyon potansiyeline (IP) sahip olmasıyla bu iki malzeme arasındaki arayüzeyde gerçekleştiğini gösterir. Elektron afinitesi daha büyük olan diğerinin iletkenlik bandından bir elektronu alır ve böylece elektron akseptör olarak anılır; iyonizasyon potansiyeli daha düşük olan malzeme temas halindeki yarıiletkenin valans bandından bir holü alır, böylece hole akseptör ya da

temas halindeki akseptöre elektron verdiğinden dolayı elektron donor olarak adlandırılır.




Şekil 2.10. İki farklı organik yarıiletken arasındaki arayüzey, hem a) yük transferini (D/A arayüzeyinde), b) hem de enerji transferini (eksiton ayrılması yok) kolaylaştırabilir [55]

IP ve EA'nın farkının yeterince büyük olması gerekmektedir, böylece meydana gelen alan (eklemdeki potansiyel gradyenti) 0.4 eV civarındaki eksitonun bağlanma enerjisinden büyük olduğunda eksiton serbest yüklere ayrılabilir.

Aksi halde, yük transferi oluşabilir fakat eksitonlar serbest yüklere ayrılamazlar ve D/A arayüzeyinde rekombine olurlar.

Şekil 2.10 (b), uyarılma enerjisi taşıyan bir eksitonun (eğer hol ve elektronun her ikisi kendi enerjilerini azaltabilirlerse) yüksek band aralığı olan malzemeden diğerine transfer edildiğini gösterir. Bazı enerji kayıplarıyla birlikte, uyarılma enerji transferinin bu işlemi Foerster transferi olarak bilinir ve daha düşük enerjilere doğru eksitonun emisyon bandındaki kayma için kullanılır (örneğin LED'lerde) [68].

Eksiton ayrılımının ispatlanması, sadece saf bileşenlerden oluşmuş eşdeğer bir cihazla. karışımlardan (blend) oluşan bir güneş pilinin EQE'sini (External Quantum Efficiency - Dış Kuantum verimliliği) karşılaştırmakla sağlanabilir. Eğer blend pilin EQE'si açıkça bütün spektrumunun üzerindeyse, D/A arayüzeyinde eksiton ayrılımı çok daha olasıdır. Başka bir kanıtlama yöntemi, bileşenlerin deneysel/teorik LUMO-HOMO verilerinin eksitonun ayrılması için yeteri kadar bir fark oluşturmasıdır. Bu da Fermi seviyelerinin doğru olarak bilinmesini gerektirir.

Organik yarıiletkenlerde de Fermi seviyelerinin tanımlanması yapılabilir fakat literatürde çok az bilgi vardır. Pratik amaçlar için, Fermi seviyesinin genellikle yarıiletken band aralığının ortalarında olduğu varsayılır. HOMO ve LUMO seviyeleri, döngüsel voltametri (Cyclic voltametry - CV) ölçümlerinden elde edilir. Yarıiletken içindeki akım, yükseltgenme ve indirgenmenin oluştuğu gerilimlerde bir pik verir [63,64]. Yükseltgenme ve indirgenme gerilimleri HOMO ve LUMO seviyeleri olarak kabul edilir.

Eğer bütün bileşenler karşılaştırılabilir koşullar altında ölçülebilirse, bu yöntemin çok yararlı olduğu görülür. Aksi halde; kesin sayılar kıyaslanacaksa, tarama hızı ve pikin değerlendirilmesi sonucu değiştirebileceğinden ve önemli derecede etkileyebileceğinden dikkat edilmesi gerekir. Film ve çözelti için CV değerleri de birbirinden farklı olabilir.

### 2.1.5. Elektrot / Yarıiletken arayüzeyleri

Katkılı yarıiletkenler ve metaller arasındaki temas teorisi 1938'de Mott ve Schottky tarafından geliştirilmişti. Metalik kontaklardan yarıiletkenlere yük enjeksiyonu kapsamlı olarak çalışılmış ve yarıiletken literatüründe detaylı olarak anlatılmıştır [69-73].

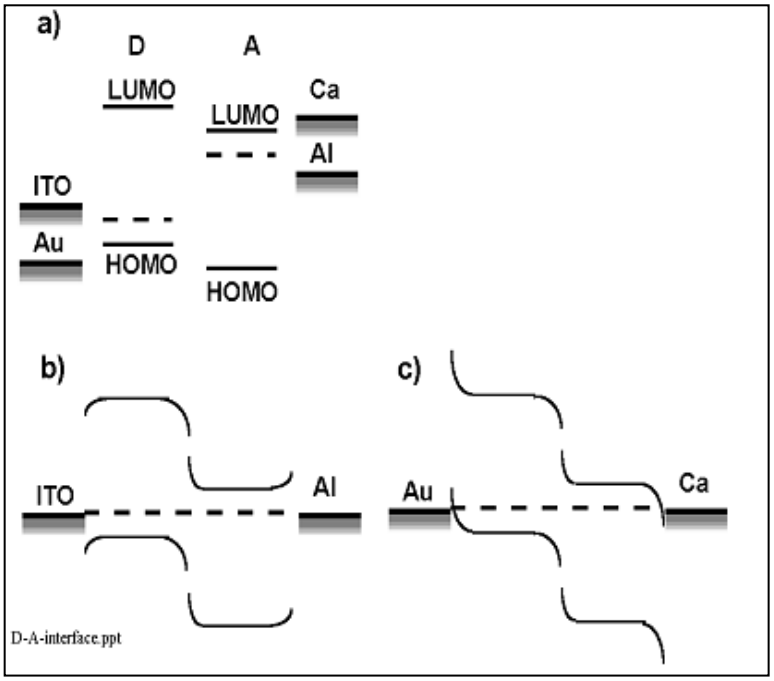
Bununla birlikte, geliştirilen modellerin organik yarıiletkenlere uygulanabilirliği açık değildir. Organik yarıiletken/elektrot ara yüzeyindeki davranışa tahminde bulunmak ve anlamak için inorganiklerde geçerli olan temel kavramlar kullanılmaktadır.

Şekil 2.11'de, kontak öncesi ve kontak sonrası durum için band enerji diyagramı gösterilmiştir. Kontak sonrası band eğiliminin bütün arayüzeylerde oluştuğu ve Fermi seviyeleri ile iş fonksiyonlarının eşitlendiği görülür. Elektrotların iş fonksiyonu, kısa devre modundaki durumu göstermek için eşit olarak çizilmiştir.

İlginç bir şekilde, yarıiletkenlerin elektron afinitesi ve iyonizasyon potansiyelinin her ikisi, karşılık gelen vakum seviyesinin band eğriliğini ve düşey kaymayı takip ettiğinden dolayı, band eğiliminin olduğu yerde dahi değişmez. Band eğiliminin yönü, elektrodun iş fonksiyonunun yarıiletkenin Fermi seviyesinin üstünde ve altında olup olmadığına bağlı olarak oluşur.

Her iki elektrodun iş fonksiyonu band aralığı içinde, malzemenin Fermi seviyelerinden uzak ve band kenarlarına yakın olması durumunda temas halinde band eğilmesi Şekil 2.11 (b)'deki gibi olacaktır. D/A arayüzeyindeki band eğilmesi eğer Fermi seviyesi ortaya yakın olursa diğer bir durum (bloke edici) oluşacaktır. Bu durum LED'ler de istenen bir durumdur.

Elektron akseptörün iletkenlik bandından fotouyarılmış elektronlar, Al elektroda ulaşmadan önce bir bariyerle karşılaşırlar. Benzer durum ITO kontak yakınlarındaki valans bandından gelen holler için de geçerlidir. Kontakların bu tipleri engelleyici kontak (blocking kontak) olarak bilinir. Bu kontaklar, elektrot potansiyelinin değiştirilmesiyle engellemeyen (non-blocking) kontak haline getirilebilir. Bu durumdaki kontaklara doğrultucu (rectifying) ya da Schottky kontak adı verilir.




Şekil 2.11. Elektrot arayüzeyi ile D/A cihazların enerji band diyagramı: (a) temastan önceki durum. Temas sonrası Fermi seviyeleri (kesikli çizgiler) ve Wf eşitlenir ve band eğilmesi oluşur: b) holler (ITO/D) ve elektronlar (A/Al) için blocking kontağın şekillenimi. c) holler (Au/D) ve elektronlar (A/Ca) için non-blocking (ohmik) kontağın şekillenimi [55]

Al, sadece n-tip yarıiletkenlerin iletkenlik bandı ile blocking (engelleyici) kontak oluştururken değerlik bandı ile ohmik kontak oluşturur. Bu sonuç, neden belirli arayüzey durumlarının Schottky olarak anıldığının nedenidir çünkü n-tip yarıiletken

kendi iletkenlik bandındaki elektronların taşınımını sağlar ve böylece böyle bir yapı elektronlar için bloklama yapar; yani doğrultucu özellik gösterir. Bu durum, yarıiletken/ITO arayüzeyi için de geçerlidir.

D/A arayüzeyindeki yük ayrımı, A'nın (n-tip) iletkenlik bandında elektronların ve D (p-tip)'nin valans bandında hollerin fazla olmasına olanak sağlar. Bu yük taşıyıcılarının her ikisi, yarıiletkenin dışına gitmek isterlerse bir bariyerle karşılaşırlar. Böylece bu cihaz boyunca akım, kontak bariyerleri nedeniyle azalır.

Şekil 2.11, kontak malzemesi olarak Au ve Ca kullanılması durumunda, durumun iyileştiğini göstermektedir. Her iki elektrodun iş fonksiyonu, band aralığının ortasından yarıiletkenlerin Fermi seviyelerine göre daha uzaktadır.

Böylece temas sonrası, band eğilimi tersine oluşur, böyle bir durumda uyarılmış durumdaki elektronlar Ca elektroda ve holler Au elektroda bir bariyerle karşılaşmaksızın ulaşabilirler.

Deneyler, organik cihazlarda kullanılan ITO ve Al'nun yerine Au ve Ca'nun kullanılmasının Voc, Isc ve EQE değerlerini ciddi bir şekilde artırdığını doğrulamıştır. Ca, Al ile kıyaslandığında daha düşük iş fonksiyonuna sahip olduğundan oksidasyona daha çok yatkındır. Au elektrotlar pahalıdır ve şeffaf olması için çok ince olmak zorundadır ve ayrıca aşındırma (etching) yoluyla modellenmesi çok zordur. Bu sebeplerden ve yeniden kolaylıkla üretilebilmelerinden dolayı ITO ve Al elektrotlar araştırma cihazları için daha uygundurlar.

Bariyerlerin aşılmasında yük taşıyıcıları için iki temel mekanizma vardır: Termiyonik emisyon ve kuantum mekaniksel tünelleme (alan emisyonu).

Bir metalden yüksek mobiliteli yarıiletkene Φ yükseklikli bir bariyer üzerindeki termiyonik emisyon için akım yoğunluğu (J);

$$J=A^{*}T^{2}e^{\frac{-\phi}{kT}} \qquad (2.5)$$

ile verilir. $A^{*}$, etkin Richardson sabitidir ve T, mutlak sıcaklıktır.

Bariyer arasına bir elektrik alan uygulanırsa, bariyer yüksekliği azalır ve bu azalma aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$\Delta\phi=\sqrt{\frac{q^3E}{4\pi\varepsilon_0}} \tag{2.6}$$

E uygulanan elektrik alan, q birim yük ve $\varepsilon_0$ boşluğun dielektrik sabitidir.

Düşük mobiliteli bir yarıiletkende, bariyer bölgesinin arkasındaki kontaklara doğru taşıyıcıların difüzyonunu hesaba katmak gerekir. Analizini yapmak komplikedir ve varsayılan bariyerin tipine bağlıdır. Bütün işlemler Kao ve Hwang tarafından verilmiştir [74].

Yeteri kadar düşük sıcaklıklarda veya yüksek alanlardaki büyük bariyerler için, bariyerlerin içinden kuantum mekaniksel tünellemeden dolayı emisyon (alan emisyonu) önemli hale gelir. Schottky bariyeri için akım;

$$J \alpha \frac{\phi_b+qV}{\phi} e^{K\frac{\phi^{3/2}}{(\phi+qV)^{1/2}}} \tag{2.7}$$

burada V uygulanan gerilim ve K malzeme sabitidir.

Alan emisyonunun temel karakteristiği, akımın sıcaklığa karşı duyarsız oluşudur, fakat kuvvetli bir şekilde uygulanan gerilime bağlıdır. Tünelleme hızı da bariyerin genişliğine bağlıyken, termal uyarılma tünelleme akımını artırabilir. Schottky bariyeri için akım,

$$J=J_0 e^{\frac{qV}{nkT}} \tag{2.8}$$

olarak yazılabilir. $J_0$, düşük katkılama seviyeleri ve yüksek sıcaklıklarda n ~ 1 için temelde bir sabittir.

### 2.1.6. Organik güneş pillerinin çalışma prensibi

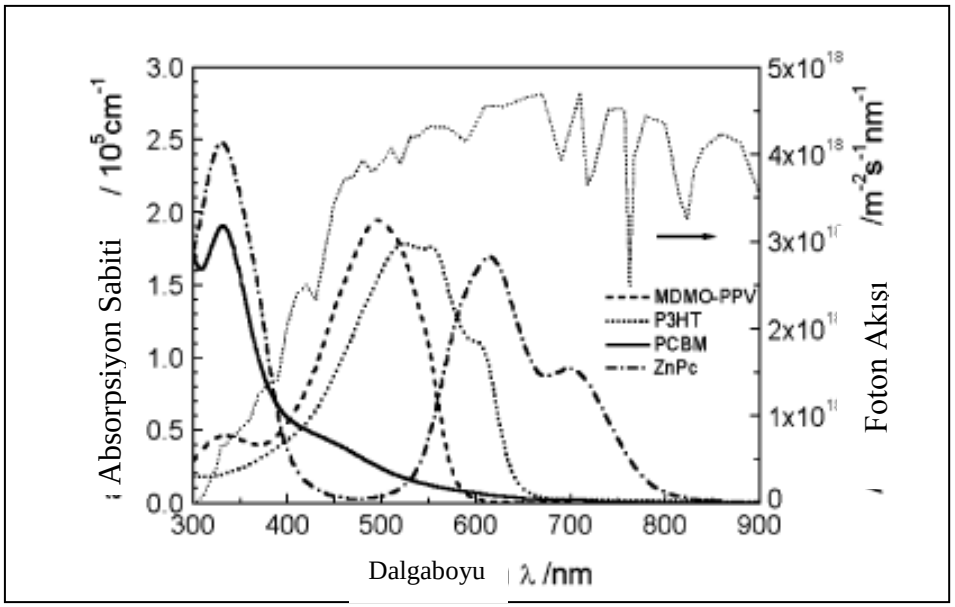
Organik yarıiletkenlerde fotonların soğurulması, serbest yüklerden ziyade bağlı elektron-hol çiftlerinin (eksitonlar) meydana gelmesine yol açar. Enerji taşıyan fakat yük taşımayan bu eksitonlar, yüklerinin ayrıştığı ayrışma alanlarına difüze olurlar. Daha sonra ayrışan yüklerin ilgili cihazın elektrotlarına, gerilim oluşturmak için hollerin anoda ve elektrotların katoda gitmesi gerekir.

Bir organik güneş pili ile ışığın elektriğe dönüşüm süreci şu şekilde tanımlanır: uyarılmış bir durumun oluşması için bir fotonun soğrulması, yani bağlı elektron-boşluk çiftinin (eksiton) oluşması; eksitonun ayrılacağı bölgeye doğru eksiton difüzyonu, yani yük ayrımının oluşması; ve organik yarıiletken içinde farklı elektrotlara yük taşınması şeklindedir. Bu temel adımların hepsi OPV'lerin performansını geliştirmek için araştırmacılara potansiyel hedef olmuştur. Bu temel basamaklar aşağıda ayrıntılı şekilde anlatılmıştır:

1. Fotonların soğurulması: Soğurum verimliliği, organik malzemelerin ışığı ne kadar fazla topladığı ile ilgilidir. Birçok organik cihazda, aşağıdaki sebeplerden dolayı gelen ışığın sadece küçük bir bölümü soğurulur.

Yarıiletkenlerin bant aralığı oldukça yüksektir. Dünyaya ulaşan güneş ışığının %77'sinin soğurulabilmesi için 1,1 eV'luk (1100 nm) bir band aralığı gereklidir. Burada, yarı iletken polimerlerin büyük çoğunluğunun bant aralığı ise 2,0 eV'den (600 nm) yüksektir, bununla güneş ışığının ancak %30'unu soğurabilirler. Şekil 2.12, sıklıkla kullanılan bazı organik malzemelerin soğurum katsayılarını göstermektedir.

Organik malzemelerdeki ilk fotouyarılma doğrudan ya da nicel olarak serbest yük taşıyıcılarının oluşmasını sağlamaz fakat, bağlı elektron-boşluk çiftini (eksiton) oluşturur. Konjuge polimerlerde fotouyarımla oluşan eksitonların sadece %10'u serbest yük taşıyıcıları oluşturur [75].




Şekil 2.12. Sıklıkla kullanılan malzeme filmlerinin absorpsiyon katsayıları (Standart AM 1.5 güneş spektrumuna göre) [12]

Organik tabaka çok ince tutulur. Genel olarak yüksek yük taşıyıcı ve eksiton hareketliliği için tabaka kalınlığı 100 nm civarında olmalıdır. Organik malzemelerin soğurma katsayıları örneğin silisyumunkinden çok daha yüksektir ve eğer bir reflektif geri kontağın kullanılması durumunda, %60-90 arası soğurma için 100 nm yeterlidir.

2. Eksiton difüzyonu: İdeal olarak, ışıkla uyarılan tüm eksitonların ayrışma alanına ulaşmaları gereklidir. Bu bölge yarı-iletkenin diğer ucunda bulunabileceğinden difüzyon uzunlukları, en azından gerekli tabaka kalınlığına eşit olmalıdır (yeterli soğurma). Aksi takdirde, rekombine olurlar.

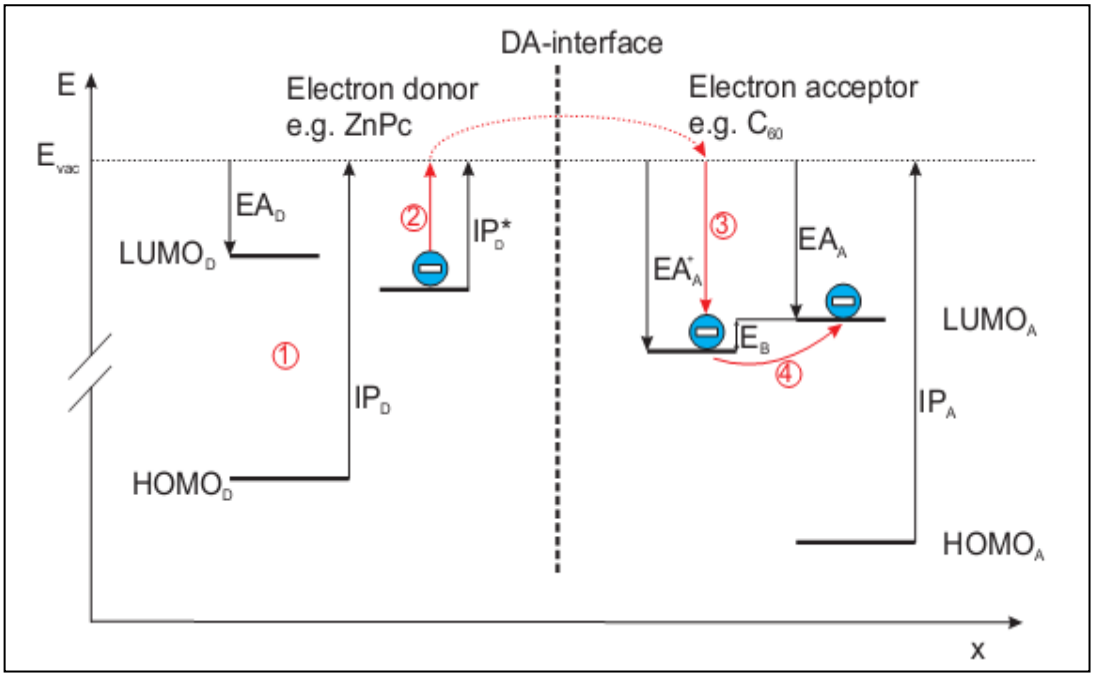
Polimerlerde ve pigmentlerde eksiton difüzyon uzunluğu 10 nm civarındadır [76-79]. Fakat perilenler gibi bazı pigmentlerin eksiton difüzyon uzunluklarının 100 nm'nin kat kat üstünde olduğu düşünülmektedir [80].

3. Yük ayrışması: Eksitonların verimli bir şekilde ayrışmaları için güçlü bir elektrik alan gereklidir. Böyle lokal alanlar arayüzeyler tarafından olduğu kadar dıştan uygulanan elektrik alan yoluyla da sağlanabilir.

Bir arayüzeyde, potansiyel enerjinin ani değişimlerinin olduğu yerde, güçlü lokal elektrik alanlar mümkündür ($\vec{E}$=-grad$\vec{V}$). Işıkla uyarılarak oluşan yük transferi, ancak eksitonlar kendi yarı ömürleri içinde böyle bir arayüzeye ulaştıklarında oluşabilir.

Bölüm 2.1.4'te kısaca bahsedildiği gibi, yük ayrışmasının ayrıca organik yarı-iletken/metal ara yüzlerinde, safsızlıklarda (örneğin oksijen) veya elektron afinitesi (EA) ve iyonizasyon potansiyelleri (IP) yeterince farklı malzemeler arasında gerçekleştiği bilinmektedir. IP ve EA arasındaki fark yeterli değilse, eksiton yüklerine ayrışmadan düşük bant aralıklı malzeme üzerine sıçrayabilir. Ve sonunda da yüklerini foto-akıma katamadan rekombine olur. Elektron veren malzemenin iyonizasyon potansiyeli $IP_D$ ve elektron alan malzemenin elektron afinitesi $EA_A$ arasındaki fark, eksiton bağlanma enerjisi $E_B$'den daha büyükse, eksiton ayrılımı enerjetik olarak uygundur (Şekil 2.13).

$IP_D^*$-$EA_A$ - $E_B$ < 0 (Eksiton ayrılımı için koşul)




Şekil 2.13. DA arayüzeyinde eksiton ayrılımını tanımlayan şematik resim [81]

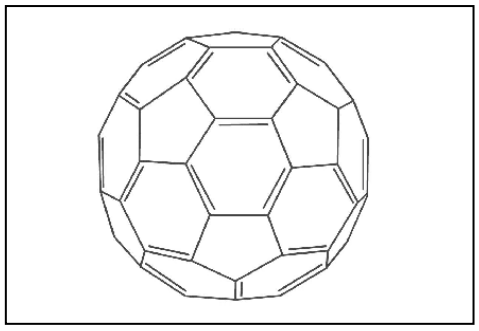
Şekil 2.13, DA arayüzeyindeki eksiton ayrılımını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi: 1) Uyarılmamış bir donor molekülünün $HOMO_D$ ve $LUMO_D$ seviyeleri. 2) Uyarılmış bir donor molekülü $IP_D^*$ enerjisi ile iyonize edilir. 3) Elektron $EA_A^+$ enerjisini kazanarak pikosaniyeden daha az bir zaman zarfında bir

elektron akseptörün LUMO suna ultra hızlı bir şekilde transfer edilir. 4) akseptördeki elektron ve iyonlaşmış donorda kalan hol arasındaki Coulomb etkileşmesinden dolayı ek bir enerji bariyeri $E_B$ yük taşıyıcılarının uzaysal ayrılımı için aşılmalıdır. Böylece eksiton ayrılımı enerjetik olarak $IP_D^*$-$EA_A$-$E_B$ <0 olduğunda mümkündür. $IP_D^*$, uyarılmış donorun iyonizasyon potansiyelini; $EA_A$, akseptörün elektron afinitesini; $E_B$, donor içindeki eksitonların bağlanma enerjisini göstermektedir.

Böyle bir DA arayüzeyi üzerinden yük transferi çok hızlı ve çok verimlidir. Zamana bağlı deneylerle femtosaniye lazer atımları kullanılarak, DA arayüzeyindeki ayrılma işleminin < 100 fs den küçük zaman periyodu içinde gerçekleştiği gösterilmiştir.

Eksiton ayrılımı sırasında elektron, akseptör molekülü üzerinden transfer edilirken, boşluk donor molekülü üzerinde kalır (Şekil 2.13). Böylece yük taşıyıcıları uzaysal olarak ayrılmış olur.

Fuleren gibi elektron akseptör olan konjuge polimerlerle blend yapma, fotouyarılmış eksitonları serbest yük taşıyıcıları haline getirmek için çok verimli bir yoldur. Ultrahızlı fotofiziksel çalışmalar, böyle blendlerde fotoindirgemeyle oluşmuş yük transferinin 45 fs zamanında oluştuğunu gösterir [26]. Bu durum, diğer relaksasyon süreçlerinden daha hızlıdır (fotolüminesans genellikle 1 ns civarında oluşur). Ayrıca böyle blendlerdeki ayrılmış yükler düşük sıcaklıklarda yarı kararlıdır. Şekil 2.14, $C_{60}$'ın kimyasal yapısını göstermektedir.

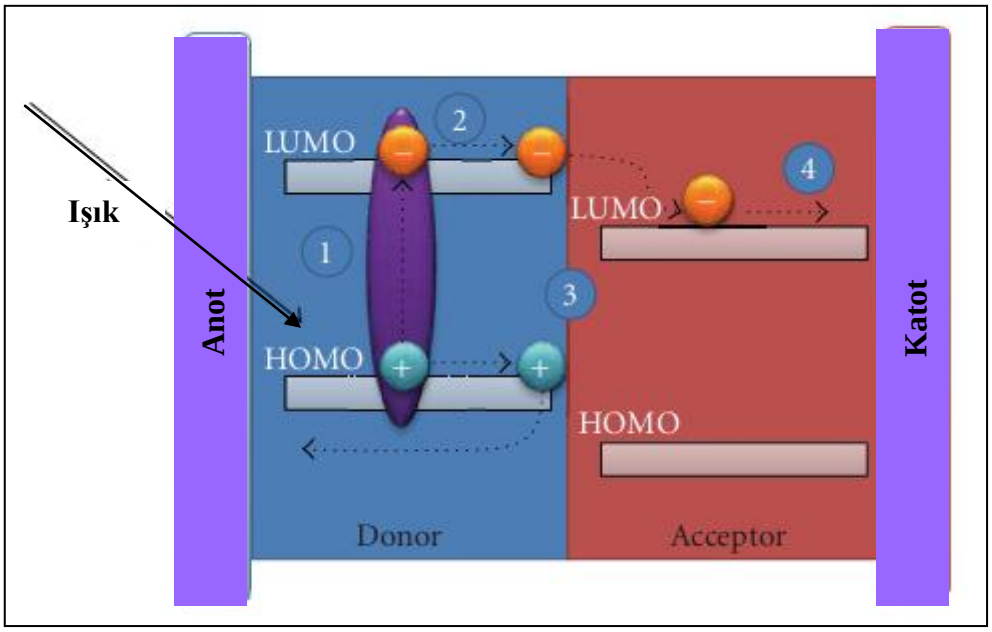


Şekil 2.14. ($C_{60}$)'ın kimyasal yapısı

4. Yükün taşınması: Verimli fotovoltaik cihazlar için, oluşan serbest yüklerin kendi yarı ömürleri süresince uygun elektrotlara taşınması gerekir. Yük taşıyıcılarının elektrotlara ulaşması için sürücü bir kuvvete ihtiyaçları vardır.

Elektron ve hollerin kimyasal potansiyel gradyenti (katkılanmış fazların yarı Fermi seviyesi), donor-akseptör arayüzeyinde meydana gelir. Bu gradyent, donorların en yüksek işgal edilmiş moleküler seviyesi (HOMO) (boşlukların yarı Fermi seviyesi) ile akseptörlerin en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) (elektronların yarı Fermi seviyesi) arasındaki fark ile tanımlanır. İçsel elektrik alan, maksimum açık devre gerilimini ($V_{oc}$) tanımlar ve yük taşıyıcılarının alan etkisinde sürüklenmesine katkıda bulunur. Başka bir sürücü kuvvet, elektron ve hollerin konsantrasyon gradyenti olabilir, bu da difüzyon akımını sağlar. Özellikle aynı malzeme elektron ve hollerin her ikisi için taşıma ortamı olarak çalışıyorsa, yüklerin taşınması, elektrotlara hareket esnasında rekombinasyon ile etkilenebilir.

5. Yükün toplanması: Yük taşıyıcıları, iki seçici kontak ile tamamen birbirlerinden ayrılırlar. Şeffaf indiyum kalay oksit (ITO) birçok konjuge polimerin HOMO seviyesiyle eşleştirilir (hol kontak). Diğer tarafta 3,4 eV civarında iş fonksiyonu sahip buharlaştırılmış alüminyum, akseptör PCBM'in (elektron kontak) LUMO'suna eşleştirilir. Yüklerin, nispeten düşük iş fonksiyonlu elektronik bir malzemeye (örneğin Al, Ca) girebilmeleri için genellikle ince bir oksit tabakasından meydana gelen engeli de aşmaları gerekmektedir. Şekil 2.15, organik bir güneş pilinin çalışma ilkesini şematik olarak göstermektedir.




Şekil 2.15. Organik bir güneş pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

Organik bir güneş pilinin çalışma ilkesini prensip şeması ile özetleyecek olursak;
1-Gelen fotonların soğrulması
2-Oluşan eksitonların ara yüzeye ulaşması
3-Eksiton ayrılımı
4-Yüklerin toplanması

### 2.1.7. Organik güneş pillerinde kayıp mekanizması

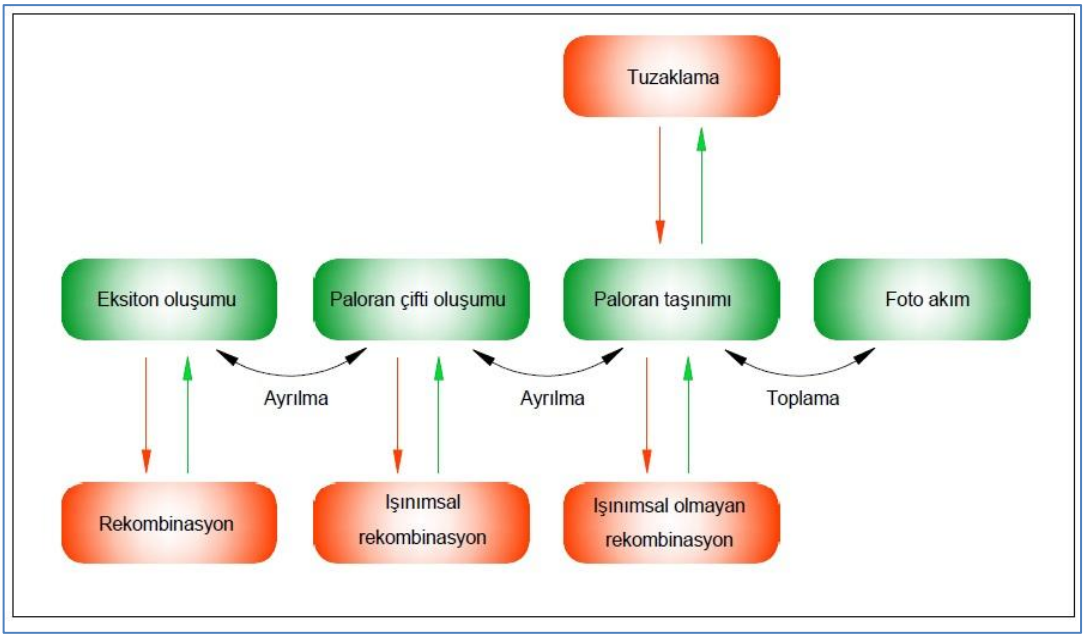
Organik bir güneş pilinde fotonların elektriksel akıma yüksek verimlilikte dönüşmesi için ön koşul, yük taşıyıcılarının dış bir devreye verimli olarak alınması kadar Frenkel eksitonlarının verimli bir şekilde ayrılmasıdır.

Eksiton ayrılımının verimli olmaması problemi, hacim heteroeklem yapısı ile çözülebilir. Bununla birlikte yük taşıyıcıları elektrotlara giderken yol üzerinde tuzaklanmayla ışınımsal/ışınımsal olmayan rekombinasyondan dolayı da kaybolabilir (Şekil 2.16).

Yüksek performanslı bir güneş pili için, bütün kayıp mekanizmaları minimize olmalıdır. Rekombinasyon işlemleri, ışınımsal rekombinasyon (floresans ve fosforesans) ve fonon oluşumuyla ışınımsal olmayan rekombinasyon olarak ikiye ayrılır. Yük taşıyıcılarının rekombinasyon olasılığı temelde malzeme özelliğine bağlı olmasına rağmen, rekombinasyon problemi daha gelişmiş bir moleküler dizaynla ya da cihaz yapımındaki işlemlerle çözülebilir.

Rekombinasyon ( yeniden birleşme ), bir hol ile bir elektronun reaksiyonudur, burada elektron ve hol yok edilir [81]. Işınımsal bir rekombinasyon sürecinde, enerji ve momentum taşıyan bir foton yayılır. Işınımsal olamayan rekombinasyonda ise bir ya da daha fazla fonon yaratılır veya soğrulur. Çoğunlukla kirliliklerden kaynaklanan band aralıklarındaki durumlar buna neden olur.

### 2.1.7.1. Işınımsal olmayan rekombinasyon



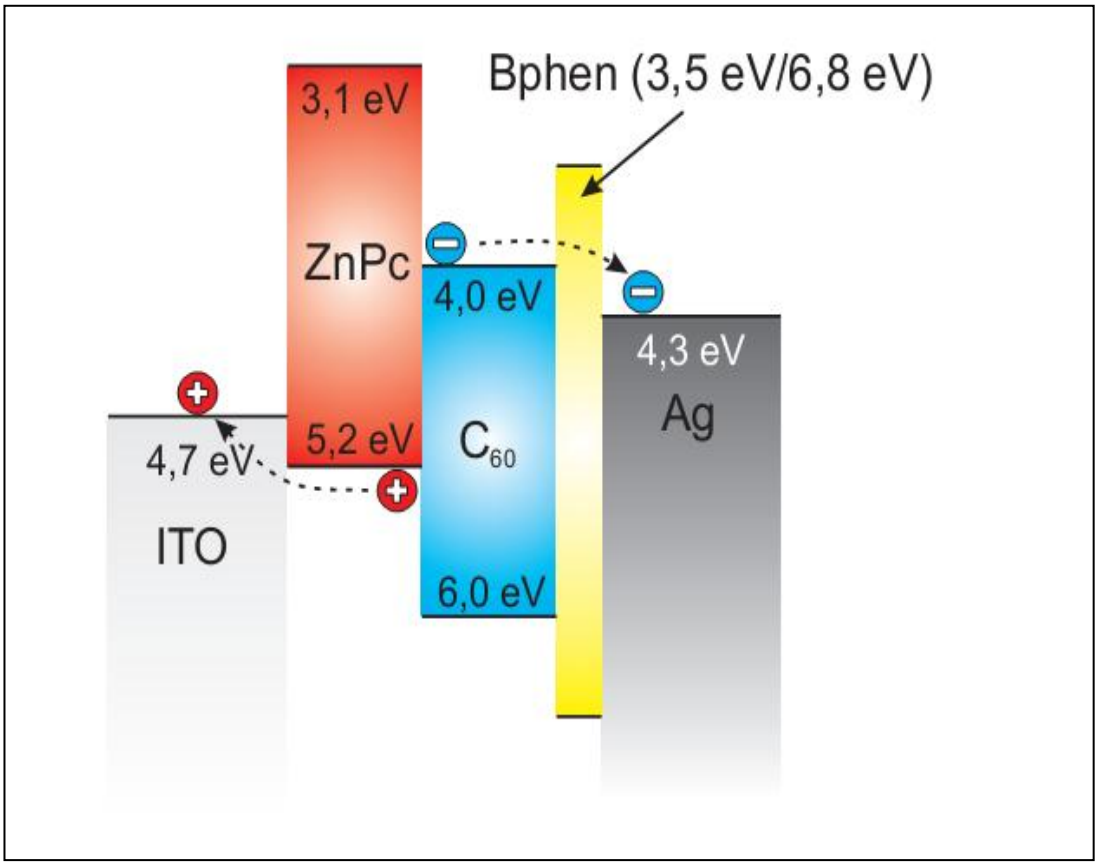

Şekil 2.16. Organik güneş pillerinde foto akım oluşumunun (yeşil) farklı basamaklarını gösteren şematik resim. Yüksek performanslı bir güneş pili için, kayıp mekanizması (kırmızı) bütün basamaklar için minimize olmalıdır [81]

Yeniden birleşen Frenkel eksitonlarının enerjisi ışınımsal olmayan rekombinasyon işlemlerinde atomların titreşmesine neden olabilir. Bu titreşimler kuantize edilirler ve 10 meV mertebesinde enerjiye sahip olabilirler. Bu değer, eksitonun bağlanma enerjisinden çok küçüktür. Bir eksitonun bağlanma enerjisi tipik olarak 0,1 eV ile 2 eV aralığındadır. Böylece bir eksitonun enerjisini alarak pek çok fonon üretilebilir. Organik yarıiletkenin enerji aralığındaki durumlar işgal edilmiş ise, bu durumda sadece ışınımsal olamayan rekombinasyon baskın olur. Bu enerji aralığındaki durumlar, aynı anda oluşan daha az sayıdaki fononlarla adım adım ilerleyerek rekombinasyon gerçekleşir. Bu durum, enerji aralığındaki durumlara neden olan kirlilik ve örgü kusurları gibi kusurlardan kaçınmanın önemini gösterir.

Metaller, Fermi enerjisinin altında ve üstünde sürekli durumlara sahiptir ve komşu organik yarıiletkenin Fermi enerjisiyle aynı hizadadır. Sonuç olarak bu durumlar, organik yarıiletkenin enerji aralığı içine kadar uzanabilirler ve bu yüzden arayüzeydeki ışınımsal olmayan rekombinasyon olasılığı çok büyüktür.

Kontaklardaki arayüzey rekombinasyonundan kaçınmanın bir yolu kontak alanının azaltılmasıdır. Şekil 2.17'de gösterildiği gibi, eğer elektronlar ve/veya holler metal

kontak arayüzeyinden belli bir mesafede tutulabilirlerse arayüzey rekombinasyonu daha etkili elemine edilebilir. Böylece gerçek organik güneş pillerinde, güneş pilinin fotoaktif tabakasını metal elektrotlardan korumak için elektron veya hol engelleyici tabakalar kullanılır.




Şekil 2.17. Pilin kurulumunu ve ZnPc/C60 heteroeklem güneş pilinin sıralı taşımasını gösteren şematik bir resim [81]

Şekil 2.17'de ince bir (3 nm ile 6 nm arasında) Bphen tabakası, elektron ileten $C_{60}$ ve Ag elektrot arasına buharlaştırılmıştır. Bphen amorftur, $C_{60}$ içine Ag parçacıklarının girmesini etkili bir şekilde engelleyen geniş band aralıklı eksiton engelleyen malzemedir. Sıralı taşıma seviyelerinin enerji pozisyonlarından dolayı, elektronlar Ag elektrota ulaşmak için bu malzeme içinden tünelleme yapmak zorundadırlar [81].

### 2.1.7.2. Işınımsal rekombinasyon

Soğrulan ışık kayıp olmaksızın ışınımsal rekombinasyondan kaçınılmaz. Böylece inorganiklere benzer olarak bu durum organik bir güneş pilinin performansını sınırlayan bir süreçtir. Işınımsal rekombinasyon oranı, HOMO ve LUMO kenarları

arasındaki geçişlerde oluşan toplam foton enerjileri üzerinde integrasyon ile tanımlanabilir [81].

$$k_r = \int \alpha(\hbar w) \frac{2\Omega n}{h^3 c^2} \frac{(\hbar w)^2}{\exp\left[\frac{\hbar w-(E_{LUMO}-E_{HOMO})}{k_B T}\right]-1} d(\hbar w) \quad (2.9)$$

Burada Ω, dihedral (v şeklindeki açı), n kırılma indisi ve α (ħω) soğurum sabitidir. Eğer band aralığı, bir kaç $k_BT$ li bir foton enerjisinden daha küçükse – organik güneş pillerinde kullanılan uzun dalga boyu soğuran boyalar için uygun bir durumdur, paydadaki 1 ihmal edilebilir ve çok basit bir denklem elde edilir:

$$k_r = k_r^0 \exp\left(\frac{E_{LUMO}-E_{HOMO}}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

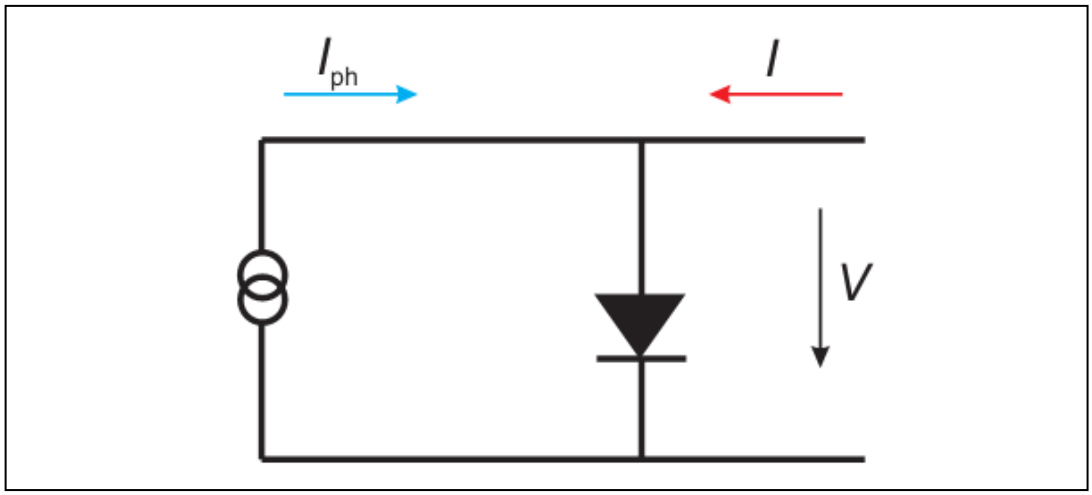
Buradaki $k_r^0$ 300 K civarında dengedeki doğal emisyon (salınım) hızıdır ve Denklem (2.9)'dan elde edilmiştir. Denklem (2.10), ışınımsal rekombinasyonunun yarıiletken band aralığının artmasıyla arttığını yani aralığın ħω'ya yakınlaştığını gösterir.

### 2.1.8. Güneş pillerinin eşdeğer devre diyagramı

Eş değer devre diyagramları genellikle, diyotlar, akım ve gerilim kaynakları, dirençler gibi ideal elektriksel devre elemanlarıyla, kompleks yarıiletken cihazların elektriksel davranışını tanımlamak için kullanılır.

Daha önce bahsedildiği gibi, organik güneş pillerindeki akım-gerilim bağlılığını tanımlayan kendine ait bir teori hala olmadığından, inorganik pilleri tanımlayan denklemler kullanılmak zorundadır.

Organik güneş pillerindeki foto akımın inorganik pillerdekine kıyasla önemli derecede farklı yolla oluşmasına rağmen, inorganik denklemler organik pillerdeki akım-gerilim karakteristiğini ilginç bir şekilde iyi tanımlamaktadır.




Şekil 2.18. Bir diyot ile paralel bağlanan bir akım kaynağından (Iph) oluşan ideal bir güneş pili [81]

İdeal bir güneş pilinin I-V karakteristiği bir diyodun karanlık akımı [81];

$$I(V)=I_{sat}\left(\exp\frac{eV}{\xi k_B T}-1\right) \tag{2.11}$$

ve

$$I(V)=-I_{ph} \tag{2.12}$$

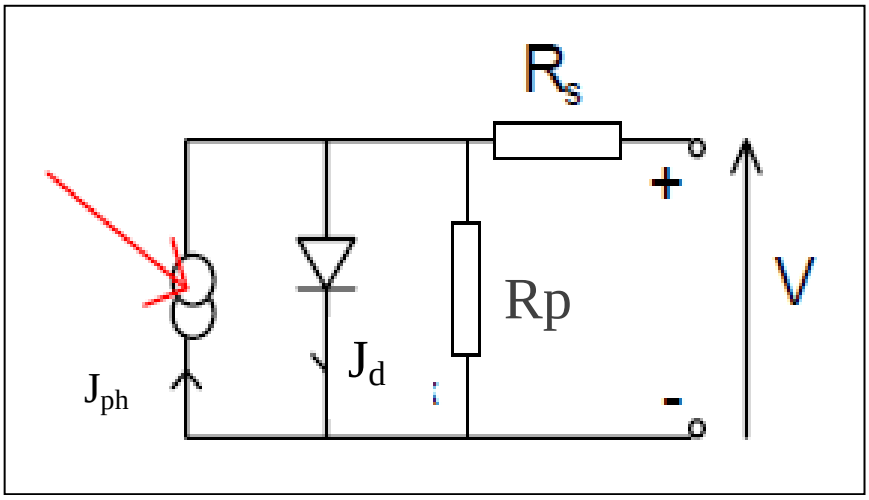
foto akımın toplamı olarak tanımlanabilir. Burada $I_{sat}$ diyodun doygunluk akımı ve $\xi$ diyodun idealite faktörüdür. İdealite faktörü, yarıiletken teorisinden 1 elde edilir. Ancak gerçek diyotlarda ideal diyot bağıntısından ($\xi$=1) sapma olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Silisyum temelli diyotlarda $\xi$ nın, düşük akımlar için 2 ve yüksek akımlar için 1 arasında değiştiği bulunmuştur. Denklem (2.11) ve Denklem (2.12) birleştirilirse;

$$I(V)=I_{sat}\left(\exp\frac{eV}{\xi k_B T}-1\right)-I_{ph} \tag{2.13}$$

elde edilir.

Denklem (2.13) standart güneş pili denklemidir. Şekil 2.18, ideal bir güneş pilinin eşdeğer devresini göstermektedir. Gerçek bir güneş pili ise, ideal bir diyottan ve ona paralel akım kaynağından oluşur.

Böyle gerçek bir pile ilave olarak, devreye pilin yük taşıyıcılarının mobilitesine bağlı olan yük taşıyıcı ortamın iletkenliğine karşılık gelen bir seri direnç ($R_s$) ve yük taşıyıcılarının tekrar birleşmesini temsil eden bir paralel direnç ( şönt direnci ) ($R_p$) bağlanır (Şekil 2.19).




Şekil 2.19. Bir seri direnç (Rs) ile birlikte ek şönt direnci (Rp) içeren gerçek bir güneş pilinin şematik devresi [ 82]

Rp (Şönt direnci), ayrılma bölgelerine yakın (örneğin DA arayüzeyi), yük taşıyıcılarının rekombinasyonundan dolayı öngörülür. Seri direnç ($R_s$), en azından $R_p$'dan bir kaç kat daha küçükse, ayrılma bölgelerinden daha uzaktaki (örneğin elektrot yakınlarında) rekombinasyonlar da kapsanmış olur. Aksi halde ikinci bir $Rp_2$ düşünülmelidir. $R_p$, IV eğrisinde 0 V civarında eğimin tersi alınarak elde edilebilir.

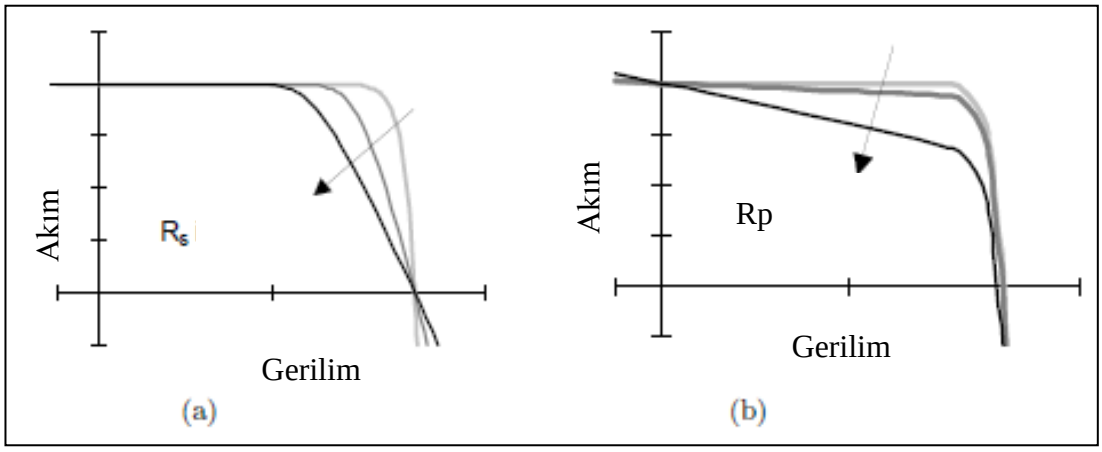
$$R_p \approx \left(\frac{1}{V}\right)^{-1} \qquad (2.14)$$

Çünkü çok küçük voltajlarda diyot iletken değildir. Dış kaynak tarafından sürülen akım (Rp+Rs) ile tayin edilir.

Seri direnç ($R_s$), sıralı taşınım ortamındaki yük taşıyıcılarının mobilitesini (donor malzemesindeki hollerin ve elektron akseptör malzemesindeki elektronların mobilitesini) dikkate alır. $R_s$, yüklerin daha uzun hareket etme mesafesiyle yani daha kalın taşıma tabakasıyla da artabilir. Seri direnç (Rs), IV eğrisinin lineer hale geldiği yerde $V_{oc}$ den daha büyük pozitif gerilimlerdeki ters eğimden hesaplanır.

$$R_s \approx \left(\frac{1}{V}\right)^{-1} \quad (2.15)$$

Organik güneş pilleri, küçük $R_p$ değerlerinden ziyade yüksek $R_s$ değerlerinden çoğunlukla zarar görür. İnorganik güneş pilleriyle kıyaslandığında IV eğrisinin şekli bu direnç değerlerinden önemli ölçüde etkilenir [55]. Rs ve Rp'den dolayı IV eğrisinin değişimi Şekil 2.20'de gösterilmektedir.




Şekil 2.20. Rs nin artmasıyla ve Rsh ın azalmasıyla IV eğrisinde meydana gelen değişiklik [82]

$R_s$ ve Rp'nin etkisini de göz önüne alırsak, Denklem (2.13)'ten aşağıdaki denklem elde edilir:

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat}\left(\exp\frac{eVp}{\xi k_B T} - 1\right) + \frac{V_p}{Rp} \quad (2.16)$$

$V_p = V - I\,R_s$ yazılırsa, son denklem şu şekilde olur:

$$I(V) = -I_{ph} + I_{sat}\left(\exp\frac{e(V - IR_s)}{\xi k_B T} - 1\right) + \frac{V - IR_s}{Rp} \quad (2.17)$$

IV eğrisi yukarıda verildiği gibi bu iki direnç tarafından kontrol edilir. Seri direnç üzerine V(Rs)=I.Rs gerilimi düşer, Şönt direnci üzerindeki akım;

$$I_{sh} = \frac{V - Rs}{Rp} \quad (2.18)$$

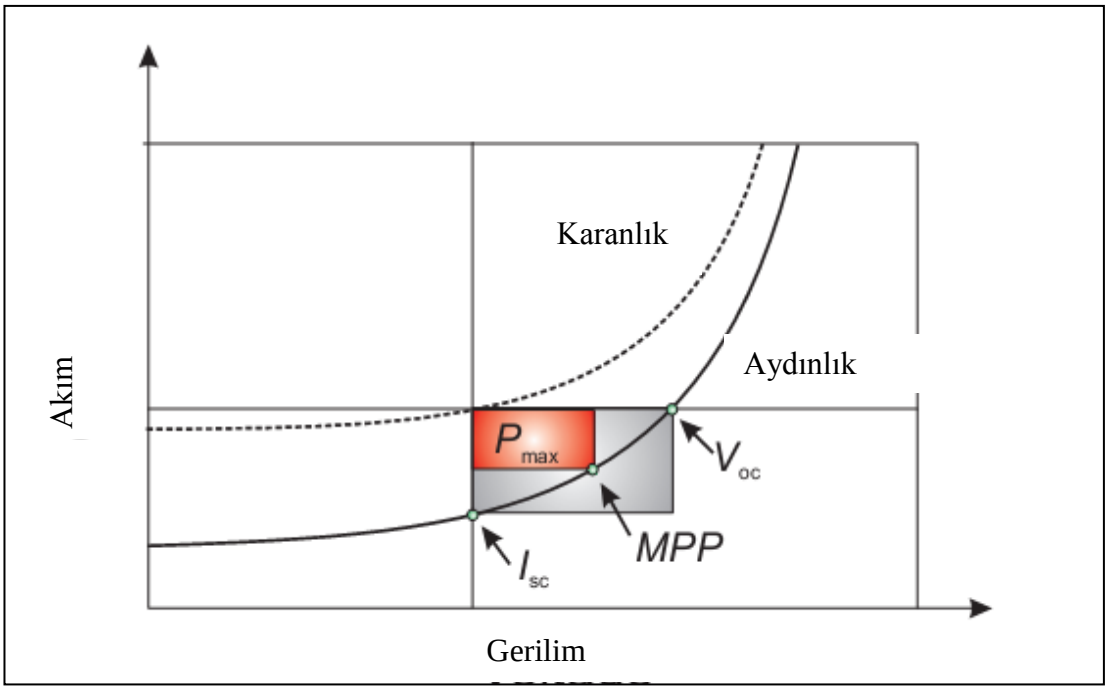
akımına eşit olur. V ( I=0)=Voc durumu, güneş pilinin açık devre gerilimini tanımlarken, V ( I=Isc)=0 durumu kısa devre akımı olarak tanımlanır.

### 2.1.9. Fotovoltaik parametreler

Bir fotovoltaik hücrenin doğrudan ölçülebilen parametreleri; kısa devre akımı ($I_{SC}$), açık devre gerilimi ($V_{OC}$), dolgu faktörü (FF), güç dönüşüm verimliliği ($\eta_P$) ve gelen fotonun akıma dönüşüm verimliliği (IPCE)'dir. Şekil 2.21, bir güneş pilinin ışık altında ve karanlıkta ideal I-V eğrilerini göstermektedir. Koyu eğri ideal bir diyot karakteristiğini gösterir. Işık altında I-V eğrisi fotonun oluşturduğu akımdan dolayı negatif akımlara doğru kayar.

#### 2.1.9.1. Açık devre gerilimi ($V_{OC}$)

Bir güneş pilinden akım akmadığı zamanki gerilimi açık devre gerilimi olarak adlandırılır. Bir kaç çalışmada organik bir güneş pilinin $V_{OC}$'sinin DA arayüzeyindeki HOMO ve LUMO arasındaki $\Delta E$ enerji farkına güçlü bir şekilde bağlı olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.22) [83-85]. Bununla birlikte, $V_{OC}$'nin deneysel verileri bazı malzeme sistemleri için $\Delta E$'den hesaplanan sonuçla farklılık gösterebilir. Bu farklılık DA arayüzeyindeki donor ve akseptörün özel elektronik özelliklerinin bir sonucu olabilir. Böylece, açık devre gerilimini etkileyen moleküler malzeme özelliklerinin tam anlaşılması ve yüksek $V_{OC}$ sağlayan yeni OPV malzemelerin keşfedilmesi önemlidir.




Şekil 2.21. İdeal bir fotovoltaik pilin ışıkta ve karanlıktaki I-V eğrileri. $I_{sc}$ kısa devre akımı, $V_{oc}$ açık devre gerilim, MPP maksimum güç noktası ve $P_{max}$ güneş pilinin maksimum güç çıkışı

### 2.1.9.2. Kısa devre akımı $I_{SC}$

V=0 için güneş pilinden akan akımdır, ki bu tamamen foto uyarılmış yük taşıyıcılarına bağlı bir durumdur.

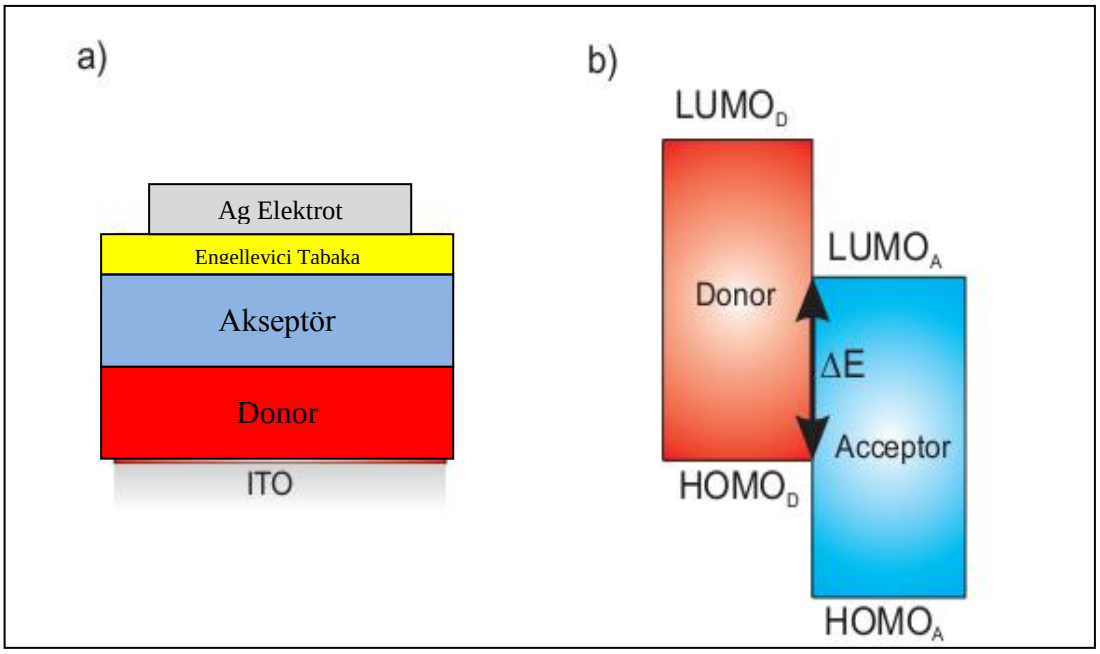
$$I_{sc}=I_L(\text{AYDINLIK}) \tag{2.19}$$

### 2.1.9.3. Dolgu faktörü (FF)

Bir fotovoltaik pilin maksimum elektrik gücü $P_{max}$, I-V eğrisinin maksimum güç noktası ile tanımlanabilir. Böylece, dolgu faktörü şu şekilde yazılabilir:

$$FF=\frac{P_{max}}{I_{sc}.V_{oc}} \tag{2.20}$$

Böylece FF, Şekil 2.21'deki gri ve kırmızı alanların oranıyla verilebilir. FF, fotovoltaik bir pilin özelliğinin bir göstergesidir. FF önemli derecede pilin seri elektriksel direnciyle ve bundan dolayı pilin organik tabakasındaki yük taşıyıcılarının mobilitesiyle ilgilidir.




Şekil 2.22. (a) Organik güneş pili için tabaka dizaynı. (b) DA arayüzeyindeki enerji seviye sırası: organik bir güneş pilinin $V_{oc}$ si, donor malzemenin HOMO'su ile akseptör malzemenin LUMO'sunun arasındaki enerji farkına bağlıdır [81]

Dolgu faktörü için genel değerler, inorganik piller için 0,75-0,85 arasında iken organik bir güneş pili için 0,55-0,7 arasındadır.

### 2.1.9.4. Gelen fotonun akıma dönüşümü (Incident Photon to Current Efficiency - IPCE)

IPCE, gelen foton sayısı $N_{foton}$ ve foto-uyarılmış yük taşıyıcılarının sayısının $N_{yük}$ (güneş pilinin dışından alınabilen) oranı olarak tanımlanır. Bu pil içinde yük taşıyıcılarınca soğrulan fotonların dönüşümünü gösteren iç kuantum verimliliğinden daha küçüktür.

Bunun sonucu olarak, IPCE yansıma, saçılma ve yeniden birleşme kayıplarını hesaba katmaktadır. Hemen hemen %100'e kadar değerlere ulaşabilen iç kuantum verimliliğinin aksine, dış kuantum verimi doğrudan $I_{SC}$ (kısa devre akımı) ve gelen ışığın şiddeti ($J_0$) ile tanımlanabilir [47].

$$IPCE=\frac{N_{yük}}{N_{foton}}=\frac{I_{sc}}{J_0}.\frac{hc}{\lambda q} \qquad (2.21)$$

Burada q bir elektronun yükü, c ışık hızı, λ gelen ışığın dalga boyu ve h Planck sabitidir.

### 2.1.9.5. Güç dönüşüm verimliliği (η)

Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliğinin tanımında maksimum çıkış gücü ($P_{max}$), gelen ışığın gücüyle ($P_L$) ilişkilidir. Dolayısıyla verim şu şekilde ifade edilir:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_L} = \frac{I_{sc}}{J_0} V_{oc} FF \qquad (2.22)$$

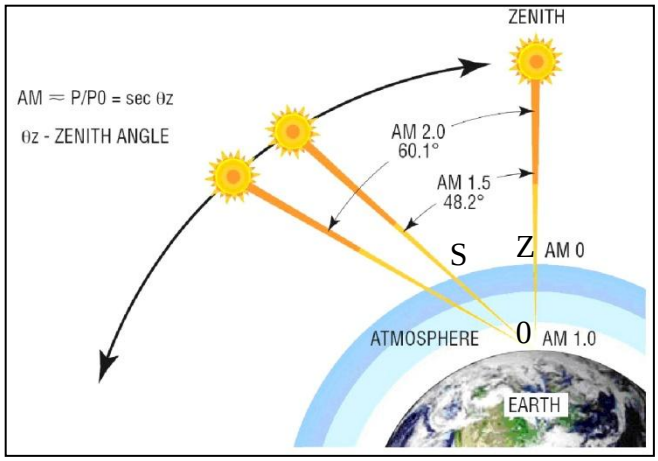
Verimli bir cihaz için, büyük FF, büyük $I_{SC}$ ve büyük $V_{OC}$ gereklidir. Verimli fotovoltaik bir pil için bu parametrelerden sadece birini optimize etmek yeterli değildir.

Dünyanın farklı yerlerindeki laboratuvarlarda üretilen güneş pillerinin verimliliklerini kıyaslamak için, ölçümlerin tamamının standart test koşullarında gerçekleşmesi gerekir. Bu şartlara göre, güneş pilinin sıcaklığının 25 ºC, güneş simülatörünün sağladığı ışınımın şiddetinin 100 mW/cm$^2$ ve spektral dağılımının 1.5AM olması gerekmektedir.

Hava kütlesi (AM), Güneş ışınlarının, güneş Zenith noktasına θ º açısı ile belirlenen bir konumundayken atmosferde aldığı yolun, ışınların Güneş Zenith (θ=0º) konumundayken atmosferde aldığı yola oranı şeklinde tanımlanır (Şekil 2.23).

$$AM \sim \frac{1}{\cos\theta} = \frac{\overline{SO}}{\overline{ZO}} \qquad (2.23)$$

AM 1.5 güneş ışınları θ=48,2º açıyla gelirken sahip oldukları spektral güç dağılımıdır ve standart test şartı olarak kabul edilmiştir.




Şekil 2.23. Zenith noktası ve çeşitli hava kütle (AM) pozisyonlarının gösterimi [86]

Eğer bir pilin güç dönüşüm verimliliğinin uluslararası bilinmesi istenirse, güneş pili verimlilik ölçümleri sunan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratories (NREL)) veya Fraunhofer Güneş pili Araştırma Ensititüsü gibi uluslararası tanınan enstitülerden birine verimin ölçtürülmesi gerekir.

## 2.2. Polimer Güneş Pili Tipleri

### 2.2.1. Konjuge polimer: Fuleren temelli güneş pilleri

En çok kullanılan güneş pili tipidir. Donor tipli yarıiletken polimerlerden akseptör tipli polimerlere veya moleküllere, fotoindirgeme ile oluşan elektron transferi ($C_{60}$ gibi) bu organik güneş pillerinde kullanılır. Fuleren ile yarıiletken polimerden yapılmış tek tabakalı güneş pili düşük fotovoltaik dönüşüm verimliliği gösterir. Faz-ayrımı olan kompozit malzemelerin kullanılmasıyla önemli bir gelişme elde edilebilir.

Birbirine geçmiş ağ içinde (hacim heteroeklem) faz ayrımının nanomorfolojisin kontrolü, MDMO-PPV/$C_{60}$'den yapılan güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğini önemli derecede artırır. Faz ayrımının ideal boyutları eksiton difüzyon uzunluğu içinde olmalıdır ( 10 nm civarı). Diğer taraftan, süreksizlik ve dağılmayan yollardan yük taşıyıcılarının elektrotlara taşınması gereklidir [87]. Organik ve polimerik malzemelerde yük taşıyıcı taşınmasını kolaylaştırmak için, mesoskopik düzen ve kristalinetenin artırılması gerekir. Böylece, her iki bileşenin kristalite düzeniyle nanoölçekli iç içe geçmiş ağlar, polimer fotovoltaik cihazların aktif tabakası için istenen yapıdır. Ayrıca fotoaktif tabakadaki malzemenin elektronik band aralığı, güneş spektrumdan daha fazla ışığı toplaması için yapıya uygun olmalıdır.

Çoğunlukla yapılan konjuge polimer/fuleren temelli yapılan güneş pillerine örnek olarak, poli[2-metoksi-5-(3',7'-dimetiloktiloksi)-1,4-fenil vinilin] (MDMO-PPV) ile 1-(3-metoksikarbonil)propil-1-fenil-[6,6]-metanofuleren (PCBM) ile yapılan hacim heteroeklem güneş pilleri, ayrıca poli(3-alkiltiyofen) (P3Ats), regioregular poli(3-alkiltiyofen) ( RR-P3AT) ( P3HT:poli(3-hegziltiyofen), P3OT:poli(3-oktil tiyofen) ve P3DDT:poli(3-dodekiltiyofen) polimer-fuleren hacim heteroeklemli güneş pilleri verilebilir.

### 2.2.2. Polimer-polimer güneş pilleri

Polimer-polimer güneş pilleri fotoaktif tabakada donor ve akseptör olarak iki farklı polimer kullanılmasıyla elde edilir. Bu iki polimerin, fotouyarılmış yük transferini gerçekleştirebilmesi için kendi HOMO ve LUMO seviyeleri arasında bir moleküler enerji seviye dengesinin olması gerekir. Bu tip güneş pillerinin ucuz ve büyük alanlarda kullanılmalarının kolay olmasına rağmen, verimliliği diğerlerine göre daha azdır ve yeterince ilgi görmemişlerdir.

İki konjuge polimerden oluşan hacim heteroeklem yapıların bir kaç avantajı vardır. Konjuge olmuş polimer blendde, her iki bileşen yüksek optiksel soğurum katsayısı gösterir ve güneş spektrumunun büyük bir kısmını kaplar. Diğer taraftan polimer blendlerin, faz ayrımı için içsel bir eğilimleri vardır. Polimer/polimer hacim heteroeklem kavramında çözülmesi gereken en büyük sorun, uygun n-tipli polimerlerin bulunamaması ve iyi bir kararlılıkta olamamasıdır.

### 2.2.3. Organik- inorganik (hibrid) güneş pilleri

Hibrit güneş pilleri, organik ve inorganik yarıiletken malzemelerin her ikisinin birleşiminden oluşur. Konjuge polimerlerin film şekillenme özellikleri ile inorganik malzemelerin eşsiz özelliklerinin birleşmesiyle daha verimli güneş pilleri elde edilmiştir.

Yarıiletken polimer blendlere katılan inorganik yarıiletken nanoparçacıkların kullanımının bir kaç önemli nedeni vardır:

1. İnorganik yarıiletken nanoparçacıklar, birçok organik yarıiletken malzeme ile kıyaslandığında yüksek soğurum katsayılarına ve daha yüksek fotoiletkenliğe sahip olabilirler.

2. Nanokristallerin n- veya p-tipi karakteri sentezlenme yoluyla değiştirilebilir.

3. İnorganik malzemelerin band aralığı, nanoparçacıkların boyutlarının bir fonksiyonudur.

Hibrid güneş pilleri, katıhal boyaya duyarlı güneş pilleri olarak farklı konseptlerde üretilebilirler. Hacim heteroeklem yapıda sıklıkla yapılan hibrid güneş pilleri $TiO_x$, ZnO, CdSe, CdS, PbS ve $CuIIS_2$ gibi farklı nanoparçacıklar kullanılarak üretilirler [11].

### 2.2.4. Karbon nanotüp içeren polimer güneş pilleri

Performansı geliştirmek için yapılan araştırmalarda, karbon nanotüpler (CNT) fuleren ve fuleren türevlerine verimli bir alternatif olarak önerilmiştir [88]. CNT'ler grafen sayfasının silindir şeklinde sarılmış halidir. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT ) tek bir grafen tabakasından oluşur ve kralitelerine bağlı olarak hem metalik hem de yarıiletken özellik gösterebilirler [27]. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT ), iç tabaka aralıkları 0,34-0,36 nm olan 2 ile 100 arası iç içe girmiş grafen tabakasından oluşurlar ve metaliktirler. SWNT'ler için tipik çap 0,4-3 nm ve MWNT'ler için 1,4-100 nm dir. SWNT, yük taşıyıcılarının taşınımı için yüksek mobiliteli kısa yollar sağlar [27].

Enerji aralığı ($E_y$), yarıiletken nanotüplerde ( s-SWNT ) tüp çapının tersiyle ilişkilidir ve 0,48 eV'dan 1,37 eV'a kadar değişebilir. CNT'ler $E_y$'lerine bağlı olarak ışığı soğururlar (çoğunlukla IR bölgesinde). Uygun koşullar altında elektron akseptörler olarak kullanıldığı görülmektedir. Aynı zamanda CNT'ler üstün mekaniksel özellikler de gösterirler [89].

Verimli bir yük ayrımı için (eksitonun bağlanma enerjisini aşan potansiyel bir farkla), donor malzemesinin (konjuge polimer) LUMO'sunun, akseptörün (CNT) LUMO' sunun üstünde olması ve akseptörün HOMO'sunun da donorun HOMO'sunun altında olması gerekir [51].

$C_{60}$ (veya türevleri) ve çoğu ticari olarak bulunabilir konjuge polimerler arasındaki arayüzeyde böyle band yükseklikleri oluşurken, CNT'nin enerji seviyelerinin çaplarına ve tiplerine olan bağlılığından dolayı elektronik davranışlarında farklılıklar görülür. Bu durum OPV'lerde kullanılmalarına sınırlamalar getirir.

SWNT'ler ve konjuge polimer (MEH-PPV ) arasındaki yük transferi için ilk sağlam kanıt fotoindirgenmiş soğurum spektroskopisi kullanılarak 2003'de Yang ve

arkadaşları tarafından bulunmuştur [90]. Çalışmalarında, polimerin emisyonunda gözlenen azalmadan ve MEH-PPV / SWNT hibritindeki polaron pikinin artmasından dolayı fotoindirgenmiş yük transferinin olduğu sonucuna varmışlardır. $C_{60}$ – MEH-PPV blendiyle kıyaslandığında, CNT-polimer blendinde elektron transferi daha azdır. Yazarlar bu olayın kaynağını fulerenlerle kıyaslandığında SWNT'lerin daha düşük elektron afinitesine sahip olmasına dayandırmışlardır. Bununla birlikte, polimer içindeki SWNT'nin düşük dağılımı ve CNT'nin düşük saflığı verimli olmayan elektron transferinin nedeni olabilir.

Bir diğer CNT ve konjuge polimerden oluşan ilk çalışmada, CNT-polimer heteroekleminin diyot özellikleri üzerinde yoğunlaşılmıştır [92,93]. CNT ile yapılan en genel diğer çalışmalar ise, ITO kontak yerine geçen CNT ağlar ve polimerlerin iletkenliğini artırmak için kullanılan CNT'ler üzerinedir [93-98].

İlk kez tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) – konjuge polimer fotovoltaik cihaz Kymakis tarafından yapılmıştır [33]. Fotoaktif tabaka, P3OT ve düşük konsantrasyonlu SWNT ile oluşturulmuştur. Böylelikle CNT-P3OT eklemi, polimerde eksitonların ayrılma merkezi olarak yer almıştır. Elektronların metal elektroda nanotüp yolu ile verimli bir şekilde taşınması amaçlanmıştır. Güç dönüşüm verimliliği, katkısız polimer ile kıyaslandığında yaklaşık 3 kata kadar artmıştır. Gözlenen yüksek açık devre geriliminin (0,75 V), CNT ile metal elektrot arasındaki ohmik kontak şekilleniminden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalar, CNT ve polimerden oluşan fotovoltaik cihazlar için az da olsa umut vaad eden sonuçlar göstermektedir [99-109].

Karbon nanotüpler yapılan deneylerde sadece elektron akseptör olarak rol almazlar aynı zamanda eksiton ayrılması için polimer/CNT arasında yüksek elektrik alan da sağlarlar [110]. Karbon nanotüplerin dezavantajı tamamen çözünmez oluşlarıdır. Bu nedenle homojen şekilde film kaplanması elde edilememektedir. Fonksiyonlaştırılmış CNT'ler ise düzgün film elde edilmesini kolaylaştırdığından güneş pili uygulamalarında tercih edilmektedir [87].

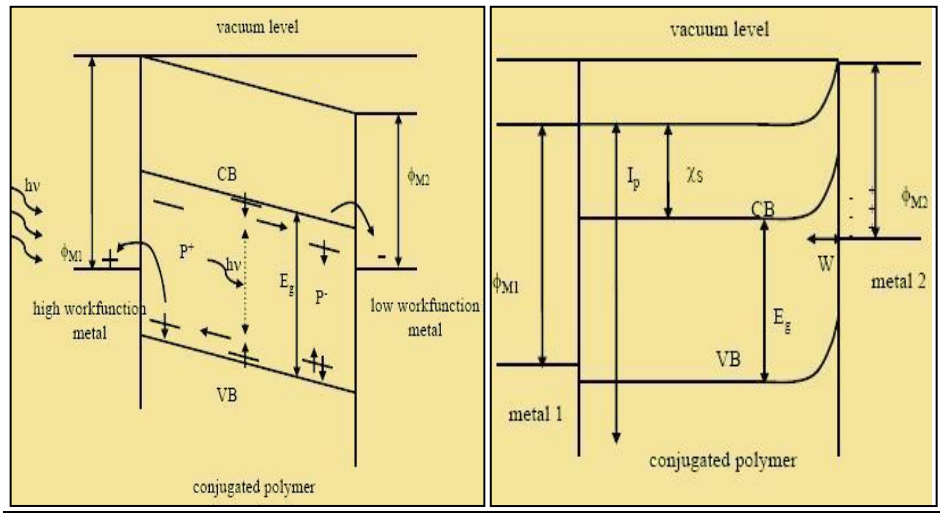
İlk polimer esaslı güneş pillerinde CNT'den yararlanma konusunda, BHJ güneş pillerinde fulerenlerin yerine kullanılabilirliğinin beklenmesi ve aynı zamanda yük

ayrımı, yük toplanması ve yük taşınımının önemli fonksiyonlarını geliştirmesinde rol alması motivasyon olmuştur. Aslında, CNT'nin cihaz içinde gerçek fonksiyonelliğinin değiştiği ve bu fonksiyonelliğin CNT'nin tipine, üretim koşullarına ve konjuge polimer-CNT arayüzeyindeki arayüzeysel etkileşmelere bağlı olduğu bulunmuştur [21].

## 2.3. Organik Fotovoltaik Pil Yapıları

### 2.3.1. Tek tabakalı pil

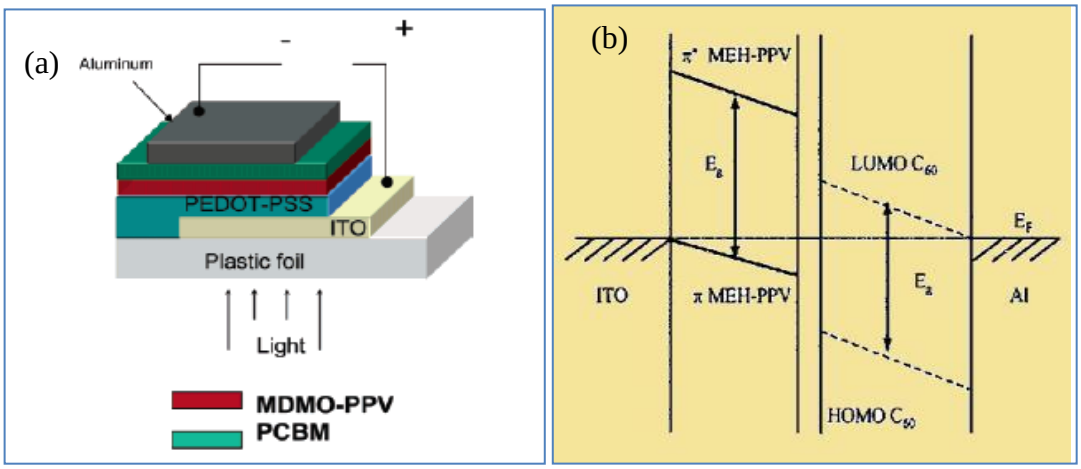
Tek tabakalı yapılar, tek bir yarı-iletken malzemeden meydana gelmektedirler ve genellikle Schottky tipi aygıtlar veya Schottky diyotları olarak anılırlar; çünkü yük ayrışması, bir elektrotla doğrultucu (Schottky) eklemde gerçekleşir. Diğer elektrot ara yüzünün ohmik yapıda olduğu düşünülmektedir. Şekil 2.24'de MIM modeli ile Schottky tipi kontak yapısını göstermektedir. Yapı basittir fakat tek tip molekül kullanıldığından tüm görünür aralığı kapsayan soğurmaya pek rastlanmaz. Foto-aktif bölge genellikle çok incedir ve ışıkla uyarılmış pozitif ve negatif yükler aynı malzemeyle taşındıklarından rekombinasyon kayıpları genellikle yüksek olur [55]. Büyük elektrik alanlar eksitonları ayırmaya yeterli olduğundan tek konjuge polimerli devrelerde Schottky devresi yük yaratılmasını artıracaktır. Bu konuda yapılan çalışmalar tek tabaka güneş pillerinin veriminin kısıtlı olduğunu göstermiştir [111]. Polifenilenvinilen (PPV) ile yapılan tek tabaka güneş gözeleri beyaz ışık altında %0,1' den düşük verimler vermiştir [112].




Şekil 2.24. (a) MIM modeli ve (b) Schottky kontak [112]

### 2.3.2. Çift tabakalı pil

Çift tabakalı heteroeklem bir cihazda, p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler sırasıyla üst üste kaplanırlar. Organik yarıiletken kullanılarak yapılan böyle cihazlar bir çok farklı malzeme kombinasyonları ile yapılabilirler. Böyle cihazlarda, arayüzeyden sadece 10-20 nm'lik mesafede oluşan eksitonlar, heteroeklem arayüzeyine ulaşabilirler. Bu durum, arayüzeyden daha uzaktaki soğrulan foton enerjilerinin kaybına neden olur ve düşük kuantum verimliliği ile sonuçlanır.



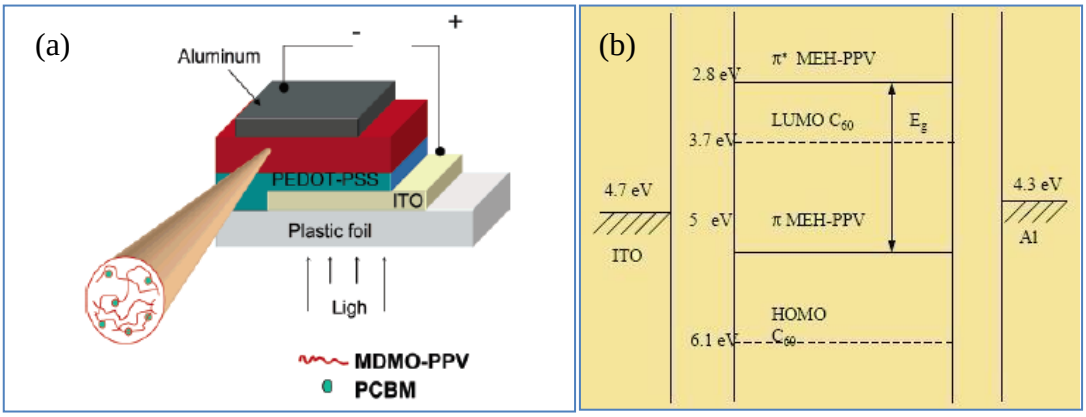

Şekil 2.25. Organik güneş pillerinde (a) çift tabakalı yapı ve (b) enerji diyagramı [12,112]

Çift tabakalı güneş pillerinin verimliliği, donor-akseptör arayüzeyi civarında 10-20 nm'deki yük oluşumunun olup olmadığıyla belirlenir [12]. Şekil 2.25, çift tabaka organik güneş pillerinin yapısını ve enerji diyagramlarını göstermektedir.

### 2.3.3. Hacim heteroeklem ( Bulk Heterojunction - BHJ ) cihazlar

Hacim heteroeklem, bulk hacimde donor ve akseptör bileşenlerin karışmış halidir (Şekil 2.26). Bu yapı 10-20 nm uzunluğunda donor-akseptör faz ayrımı gösterir. Böyle nanoölçekli birbirine geçmiş ağ yapılarında, absorplanmış yerden her bir arayüzeye olan mesafe eksiton difüzyon uzunluğundan daha azdır. Hacim heteroeklem kavramı, donor-akseptör fazları arasındaki arayüzeysel alanı artırır ve bu yapı şimdiye kadar güneş pili oluşturmak için en çok araştırılan yapı şeklidir.

Bu yapı, başlıca üretim işlemindeki kolaylıklardan ve belirgin bir şekilde daha çok DA arayüzeyinin olmasından dolayı daha yüksek verimlilik verdiğinden tercih edilmektedir.




Şekil 2.26. Organik güneş pillerinde (a) bulk heteroeklem yapı ve (b) enerji diyagramı [12,112]

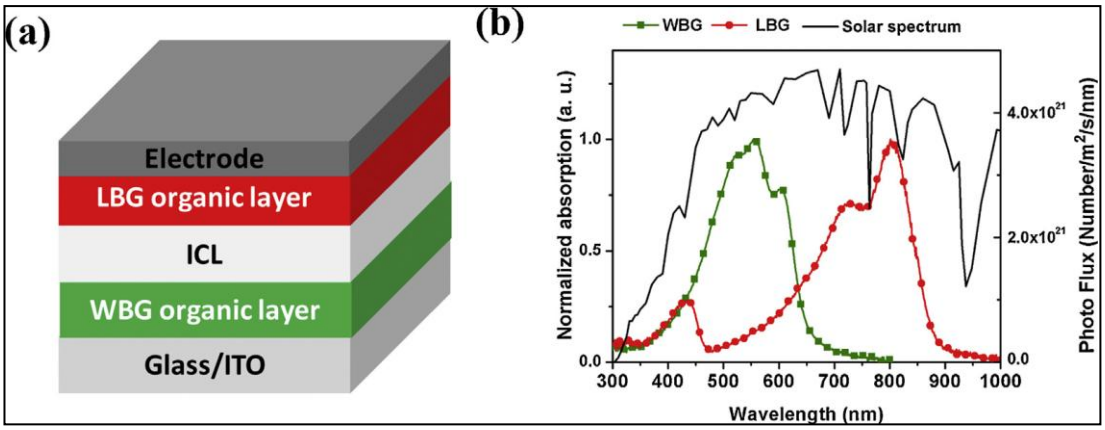
Çift tabakalı heteroeklemde, donor-akseptör fazları tamamen birbirlerinden ayrıyken, hacim heteroeklemde her iki faz homojen olarak birbirine karışmıştır. Bu karışım, hacim içinde hiç bir olası simetri bozunumu içermez. Ayrılan yüklerin iç alanları için tercih edilmiş bir doğrultu yoktur, yani hacim içinde oluşturulan elektron ve boşluklar hareket etmesi gereken net bir doğrultuya sahip değillerdir. Böylece, simetri bozunumu koşulu (farklı iş fonksiyonlarına sahip elektrotlar kullanmak gibi) hacim heteroeklemlerde temeldir. Diğer taraftan, sadece konsantrasyon gradyenti (ki bu difüzyona neden olur) sürücü kuvvet olarak rol alabilir.

Bundan başka, ayrılmış yüklerin, kontaklara boşluk ve elektron taşınması için percolated yollara (tercih edilen en kısa yola) ihtiyaçları vardır. Başka bir deyişle, donor ve akseptör fazları nanoölçekli, sürekli ve içiçe geçmiş ağ şeklinde olabilir. Bu nedenle, hacim heteroeklem cihazlar blend içinde nanoölçekli morfolojiye çok daha hassas olarak bağlıdırlar.

Hacim heteroeklemler, donor ve akseptör pigmentlerin kaplanmasıyla ya da hem polimer/polimer, polimer/molekül hem de molekül/molekül donor-akseptör karışımlarının çözelti halinde kaplanmasıyla oluşturulabilirler.

### 2.3.4. Tandem ( çok katmanlı ) pil yapısı

Bu oldukça yeni olan yapı, yukarıdaki son iki yapının avantajlarını birleştirmeye yönelik tasarlanmıştır. Yük ayrışması, iki tabakanın birleştiği orta noktada gerçekleşir ve yükler, sadece kendilerine uygun tabakayla taşınırlar. Şekil 2.27, geniş band aralığına ve düşük band aralığına sahip güneş pillerinden, bu pilleri birbirine bağlayan ara bir tabakadan oluşan ideal bir tandem güneş pili yapısını gösterir. Her tandem bir pil, D-A hacim heteroeklem yapılı bir güneş pilinden oluşur. Şekil 2.27.(b), geniş band aralığına sahip polimerin ve düşük band aralığına sahip polimerin absorpsiyonu ve güneş spektrumunun karşılaştırmalı grafiğini göstermektedir.




Şekil 2.27. (a) Tandem güneş pili yapısı. (b) geniş band aralığına sahip polimerin ve düşük band aralığına sahip polimerin ( kırmızı ) absorpsiyonu ve güneş spektrumu [113]

## 2.4. Organik Esaslı Güneş Pillerinin Yapımında Kullanılan Genel Materyaller

### 2.4.1. Organik malzemeler

Bir konjuge polimer, birbirini izleyen tek ve çift karbon-karbon bağlarından oluşur. Tek bağlar σ bağları olarak bilinir ve lokalize elektronlar ile ilgilidir. Çift bağlar ise bir σ ve bir π bağından oluşur. π elektronları σ elektronlarından daha hareketlidir ve konjugasyon yolu boyunca π orbitallerinin karşılıklı olarak üst üste gelmesinden dolayı delokolize olmuşlardır. Bu sayede elektronlar molekül zincirlerinden oluşan sistem boyunca kolaylıkla hareket edebilirler.

Delokalize olmuş π elektron sistemine sahip malzemeler güneş ışığını absorbe edebilir, fotonla uyarılarak yük taşıyıcıları oluşturabilir ve yük taşıyıcılarını iletebilirler.

Konjuge polimerlerin elektronik cihazlarda kullanılması, Shirakawa, Macdiarmid ve Heeger tarafından 1970 yılında keşfedilmelerinden sonra olmuştur [114]. Yaptıkları çalışmada poliasetilenin ($CH_x$) iletkenliğini, polimer zincirinin oksidasyonu ile (p-katkılama) bir kaç kat artırmışlardır. π bağları ya boştur (en düşük orbital, en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) olarak adlandırılır) ya da elektronlarla doludur (en yüksek orbital - en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) olarak adlandırılır). Konjuge polimerlerin band aralıkları (HOMO ve LUMO arasındaki fark) 1 eV'tan 4 eV'a kadar değişmektedir [21].

Genelde organik yarıiletkenler içsel geniş band aralıklı yarıiletkendirler (band aralığı 1,4 eV'un üstünde). Fakat karanlıkta ve oda sıcaklığında, ihmal edilebilir düzeyde düşük içsel yük taşıyıcı yoğunluklarına sahip olduklarında yalıtkan olurlar (band aralığı 3 eV'un üzerinde). Kimyasal, fotokimyasal veya elektrokimyasal katkılama ile organik yarıiletkenlere dışsal yük taşıyıcıları eklenebilmektedir.

Konjuge polimerlerin optiksel soğurum sabitleri yüksektir, bu yüzden güneş pillerinde ince film (100-200 nm) halinde kullanılırlar. Fakat gelişmiş işlevsellikleri için sadece yüksek soğurum yeterli değildir. Bunun yanı sıra HOMO-LUMO seviyelerinin uygun olması, genel organik çözücülerde çözünürlük, dönel kaplama veya buharlaştırma yöntemi gibi yöntemlerle çeşitli altlıklar üzerine kolay film oluşturma, genel elektron akseptörler ile karışabilirlik, katı halde (ya amorf ya da yarı kristalin) yüksek hol mobilitesi ve çevre koşullarına kararlılık göstermeleri de gerekmektedir. Bu özellikleri sağlayan çok az polimer olduğundan her bir polimer için optimizasyon gereklidir.

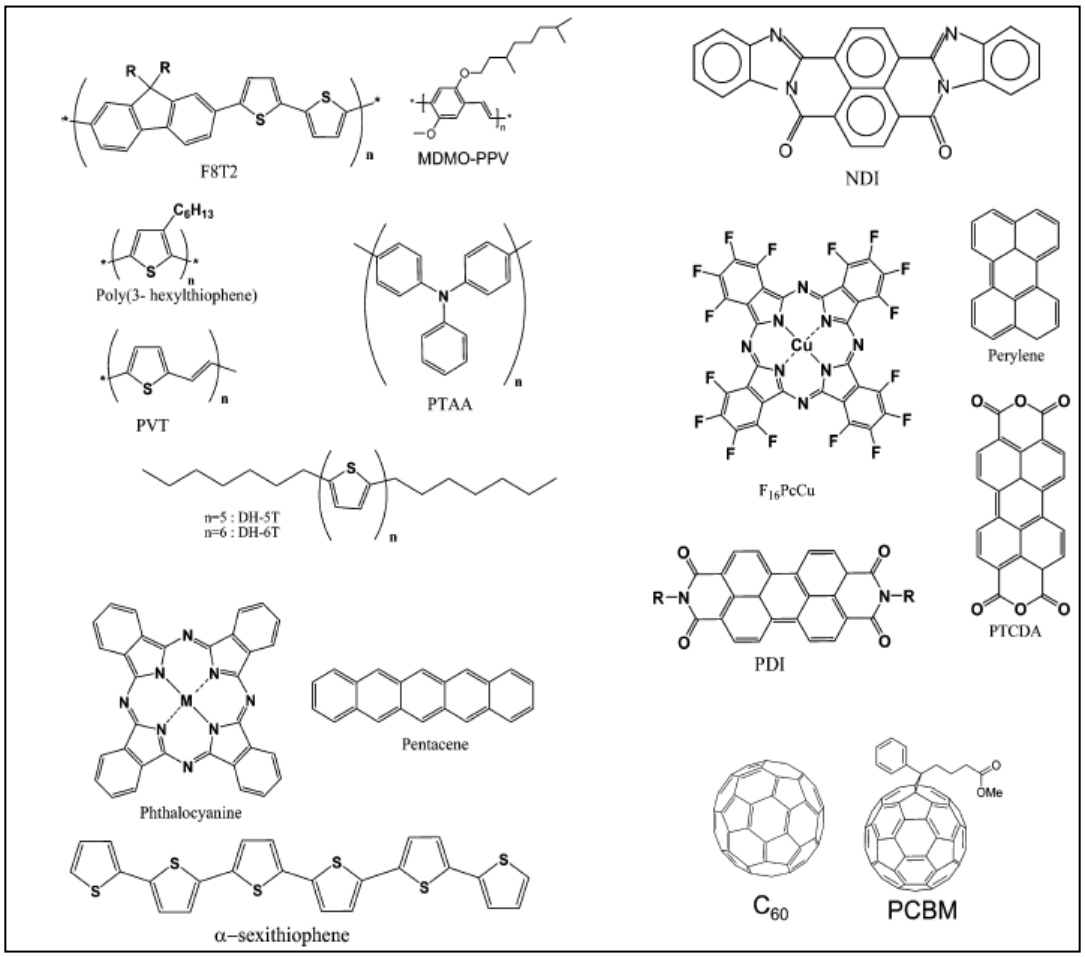
İlk olarak kullanılan polimere örnek poly(phenylene-vinylene) (PPV) ve poly thiophene türevleri verilebilir. PPV ve politiyofenler çözünmez olmalarına karşın, alkil veya alkoxy zincirleri poly [[(2-ethylhexyl)oxy]methoxy-1,4-phenylene]-1,2-ethenediyl] (MEH-PPV)'deki gibi fenilen halkalarına kovalent olarak bağlanırsa, kloroform, klorobenzen ve toluen gibi genel organik çözücülerde çözünürler.

PPV ve PPV türevleri çeşitli prosedürler kullanılarak üretilebilirler. PPV'lerin en temel soğurum bandı 400-500 nm ve band aralıkları 2,1 eV – 2,7 eV arasındadır.

Politiyofenler, verimli elektronik konjugasyon, sentetik değişkenlik ve kimyasal kararlılığın benzersiz kombinasyonunu gösterirler. Politiyofenlerin özellikle iki türü çok ilgi çeker: Regio-regular poly(3-hexylthiophene) rr-P3HT (Şekil 2.22), ki poly(3-alkyl thiophene) P3AT ailesinin en iyi performans gösteren türevidir, diğeri poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)'dir, uygulamaların büyük çoğunluğunda kullanılan önemli bir organik iletkendir. PEDOT, nötral durumda kararsız olan ve çözünmez oligomer veren (yaklaşık 20 tekrarlama birimi) standart oksidatif kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak EDOT monomerinden sentezlenir.

PEDOT'a, polimerizasyonu sırasında yük dengeleyen dopant olarak poli(stiren sülfonik asit) veya sodyum tuzunun (PSS) eklenmesiyle çözünebilir olduğu bulunmuştur. PEDOT-PSS kolaylıkla yüksek iletkenliğe sahip (10 S/cm) ince film halinde şekillenebilir, yüksek görünür ışık iletimliliğine ve mükemmel bir kararlılığa sahiptir [115]. Yüzey gerilimi, pH ve PSS oranına bağlı farklı PEDOT'larda oluşmuş sıvı PEDOT-PSS ticari olarak satılmaktadır. İnce film halinde PEDOT-PSS, şeffaf iletken tabakalara ihtiyaç duyulan bütün uygulamalarda kullanılabilir.

Diğer bir popüler türev poly(3-octylthiophene) P3OT'dir. Daha uzun alkil zincirlerinden dolayı, P3HT gibi benzer moleküler ağırlığa sahip P3OT daha çözünürdür ve böylece işlenebilirliliği daha kolaydır. İnce film organik güneş pillerinde Phthalocyanine and Perylene de sıklıkla kullanılır. Phthalocyanine p-tipi bir malzeme, (elektron donor olarak çalışan boşluk ileten bir malzeme), perylene ve türevleri ise n-tipi malzemedir, elektron ileten davranış gösterir ve elektron akseptör olarak çalışırlar. Donor- akseptör tipi çift tabakalı (bilayer) cihazlar klasik p-n eklemleri gibi çalışırlar [12]. Şekil 2.28'de sıklıkla kullanılan organik malzemelerin kimyasal yapıları gösterilmektedir.




Şekil 2.28. Organik güneş pillerinde kullanılan organik yarıiletkenlere örnekler [12]

Fulerenler tamamen konjuge olmuşlardır, sadece hegzagonal ve pentagonal yüzeyler içeren ( $C_{20}$, $C_{24}$, $C_{26}$, ....., $C_{60}$....., $C_{70}$, $C_{72}$, $C_{74}$ .....) konveks çok yüzlü şeklinde bütün karbonları kapalı kafes olan moleküllerdir.

Ailenin en verimli ve kararlı üyesi $C_{60}$'dır. Yirmiyüzlü bir futbol topu şeklindedir. Teorik öngörüler $C_{60}$'ın LUMO'sunun üçlü dejenere ve düşük olduğunu göstermektedir ve indirgenme durumunda en az 6 elektron alabilme yeteneği vardır [116]. Deneysel ölçümler $C_{60}$'ın tamamen konjuge olduğunu göstermiştir [116,117]. Elektron yakalama molekülün $sp^3$ karakterini artırır ve zorlanma enerjisini azaltırken, elektron kaybetme $sp^2$ karekterini ve halka zorlanmasını artırır. Böylece, $C_{60}$'ın elektron afinitesi ve iyonizasyon potansiyeli yüksektir ve $C_{60}$'ın 6 duruma kadar elektrokimyasal indirgemesi başarılabilir.

En genel kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmış fulerenlerden biri metanofulerendir, PCBM [6,6]-phenyl $C_{61}$ butric acid methyl ester'dir. Sonlardaki hidrofilik gruplu kısa

alifatik zincir (6 karbon) PCBM'i organik çözücülerde çözünür yapar. PCBM moleküler elektroniğin aktif tabakasında ve özellikle rr-P3HT esaslı OPV'lerde elektron akseptör olarak kullanılır. PCBM-polimer arayüzeyinde verimli eksiton ayrılmasına olanak sağlar. Verimli eksiton ayrılması, P3HT-PCBM arasındaki enerji seviyelerindeki iyi eşleşmeden kaynaklanır [21].

### 2.4.2. Elektrot malzemeleri

Organik cihazlarda elektrot malzemelerinin iş fonksiyonları, elektrotların ayrı ayrı yük taşıyıcıları için (valans bandında holler, iletkenlik bandında elektronlar) ohmik ya da engelleyici kontak oluşturup oluşturmadığını yarıiletkenin Fermi seviyesi ve LUMO/HOMO ile birlikte tanımladığından çok önemlidir. Ayrıca, elektrot malzemelerinin iş fonksiyonlarındaki büyük farklılık önemli derecede Voc'yi artırabilmektedir.

Tablo 2.1'de, $W_f$ değerleriyle elementlerin periyodik tablosu oluşturulmuştur [55]. Tablo 2.1'deki değerler sadece poli kristalin malzemeler için geçerlidir. Organik güneş pillerinin elektron toplayan kontağı (gerekli olan düşük iş fonksiyonu) için genel elektrot malzemeleri Al, Ca, In, Ag'tür; oysa ki hol toplayan kontak için Au gibi yüksek iş fonksiyonuna sahip malzemeler tercih edilir.

Güneş pilleri ve LED'lerin her ikisi için, kontaklardan biri en azından kısmen şeffaf olmalıdır. Eğer buharlaşan metal; örneğin Au ise, şeffaf olmayan tipik kontak değerleri 50-100 nm ile kıyaslandığında yarı şeffaflık elde edebilmek için 15-20 nm arasında kaplanmalıdır. Böyle ince bir tabakanın tabaka (sheet) direnci, 50-100 nm kalın tabakayla kıyaslandığında oldukça artar ve önemli ölçüde pilin seri direncine eklenir. Optiksel özellikler de 10-20 nm kalınlık aralığında oldukça değişir; böylece çok az farklı kalınlıklardaki cihazları karşılaştırmak doğru olmaz. Bu sebeplerden dolayı iletken camlar sıklıkla kullanılır [55].

Tablo 2.1. Elementlerin iş fonksiyonları. Sayılar, poli kristalin haldeki elementlerin eV olarak iş fonksiyonlarını ifade eder [55].

| IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIB | | VIII | | IB | IIB | IIIA | IVA | VA | VI A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li 2,9 | Be 4,98 | | | | | | | | | | | B 4,45 | C 5,0 | N - | O - |
| Na 2,75 | Mg 3,66 | | | | | | | | | | | Al 4,28 | Si 4,85 | P - | S - |
| K 2,30 | Ca 2,87 | Sc 3,5 | Ti 4,33 | V 4,3 | Cr 4,5 | Mn 4,1 | Fe 4,5 | Co 5,0 | Ni 5,15 | Cu 4,65 | Zn 4,33 | Ga 4,2 | Ge 5,0 | As 3,75 | Se 5,9 |
| Rb 2,16 | Sr 2,59 | Y 3,1 | Zr 4,05 | Nb 4,3 | Mo 4,6 | Tc - | Ru 4,71 | Rh 4,98 | Pd 5,12 | Ag 4,26 | Cd 4,22 | In 4,12 | Sn 4,42 | Sb 4,55 | Te 4,95 |
| Cs 2,14 | Ba 2,7 | La 3,5 | Hf 3,9 | Ta 4,25 | W 4,55 | Re 4,96 | Os 4,83 | Ir 5,27 | Pt 5,65 | Au 5,1 | Hg 4,49 | Ti 3,84 | Pb 4,25 | Bi 4,22 | Po - |
| Fr - | Ra - | Ac - | Th 3,4 | Pa - | U 3,63 | | | | | | | | | | |
| | | | Ce 2,9 | Pr - | Nd 3,2 | Pm - | Sm 2,7 | Eu 2,5 | Gd 3,1 | Tb 3,0 | Dy - | Ho - | Er - | Tm - | Yb - |

Özellikle Fermi seviyesi 4,5 ile 4,9 eV arasında olan ve 3,7 eV'luk bir band aralığına sahip $SnO_2$ (%10) ve $In_2O_3$ (%90)'in bir karışımından oluşan dejenere olmuş yarıiletken olan indiyum kalay oksit (ITO) yaygın olarak kullanılır. Büyük band aralığından dolayı 350 nm'den daha uzun dalga boylarının soğurulmasına izin vermez. Oksijen eksikliğinden dolayı In fazlaysa, malzeme yüksek düzeyde iletken olabilir; böylece In, ITO'nun 100 nm'lik kalın tabakası için çok düşük tabaka direnci sağlayan n tip dopant olarak davranır.

Bu ITO altlıkların tabaka direnci daha düşüktür, dolayısıyla ITO daha kalındır. Cihazlarımızda kullandığımız ITO kalınlığı 100 nm'dir. 5 Ω / kare'den daha küçük değerler daha kullanışlıdır. Daha kalın ITO altlığın iletim özellikleri, malzeme görünür bölgede soğurulduğundan çok fazla değişmez, fakat girişim etkileri önemli derecede iletimin spektral bağlılığına neden olur. Çok kalın ITO tabakalar (bir kaç 100 nm-mikron), ince organik filmlerde kısa devrelere neden olabilen belirli yüzey pürüzlüklerini oluşturduğundan kullanımda problemler yaratır. ITO tek başına aktif yarıiletken ve yansıtmaz tabaka olarak kullanılabilir. Yüzeyi kimyasal aşındırma yoluyla değiştirilebilir.

Diğer iletken camlar tin oksit ve indiyum oksittir. Alternatif olarak, bütün görünür bölgede soğuruma sahip katkılanabilen iletken polimerler kullanılabilirler, böylece görünür bölgede bir soğurum minimumu oluşturur. Böyle polimerlere örnekler; PEDOT ve PITN'dir. PEDOT'un ek avantajı, çözeltiden işlenebilmesidir ve böylece kolaylıkla dönel kaplama yöntemiyle (spin coating) kaplanabilir. Suda çözünmez

malzemeler PEDOT'un üzerine kaplanabilir. Bazı önemli çözünür veya şeffaf iletkenler kendi iş fonksiyonları ile Tablo 2.2 de listelenmiştir.

Tablo 2.2. Organik güneş pilleri için elektrot malzemeleri [55]

| **Malzeme** | **$W_f$ (eV)** | **özellik** |
|---|---|---|
| **PANI** | | çözünür polimer |
| **PEDOT** | 5,2-5,3 | çözünür polimer |
| **ITO** | 4,4-4,9 | Şeffaf |
| **FTO** | 4,84 | Şeffaf |
| **TO** | | Şeffaf |

## 2.5. Organik Esaslı Güneş Pillerinin Genel Hazırlama Teknikleri

İnce film üretmek için iki en genel teknik, bir anlamda malzemelerin seçiminde birbirini tamamlar. Buharlaştırma için termal kararlılık gerekliyken, çözelti işlemi için malzemelerin çözünür olması gerekir. Küçük moleküller termal olarak çok kararlı olabilirler fakat polimerlerden daha az çözünürlerdir, çözünürlük genellikle yan zincirlerin çözünmesiyle elde edilir. Polimerler fazla ısı altında bozulurlar ve buharlaştırma için çok büyük molar kütleye sahiptirler. Böylece küçük moleküller için buharlaştırma en iyi seçimdir, oysa yarıiletken polimerler için en uygun yöntem çözelti yöntemidir. $C_{60}$ gibi az çözünür moleküller, çözünür grupların eklenmesiyle çözünür hale gelebilir (yani PCBM) veya kısa polimerler ile oligomerler buharlaştırılabilir [118].

### 2.5.1. Buharlaştırma yöntemi

Termal buharlaştırma ile film oluşturmak için genellikle $10^{-5}$ mbar dan daha büyük vakum uygulanır. Böylelikle buharlaşan molekülün serbest yolu, buharlaştırma kaynağı ve örnek tutucusu arasındaki mesafeden daha uzun olur. Ek olarak, su ve oksijen gibi ortamı kirleten maddeler azaltılır ve ultra yüksek vakumla ($>10^{-9}$ mbar) veya inert atmosferli bir glove box içinde buharlaştırma ile daha fazla elimine edilebilir.

### 2.5.2. Islak işlem yöntemi

Bütün ıslak işlem tekniklerinin geneli, su gibi veya polar - polar olmayan organik çözücü gibi uygun çözücüde organik malzemelerin çözünmesidir.

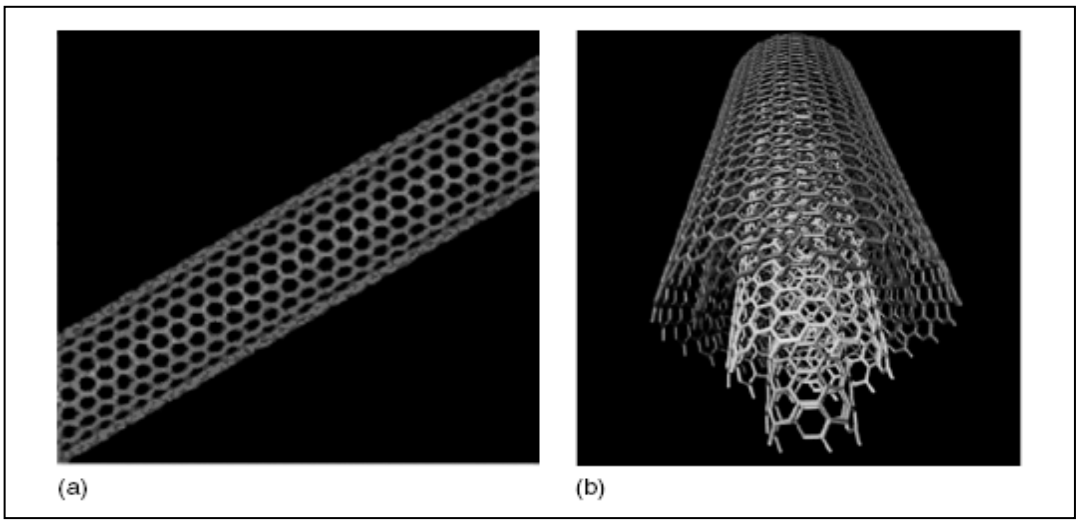
Bu işlem bir avantaja sahiptir; üretimden sonra elde edilen polimerler çözünmez olurlar ve başka bir film bu polimerlerin üzerine çözelti işlemiyle kaplanabilir. Eğer polimerler veya polimer/polimer veya polimer/molekül karışımlar doğrudan çözeltiden şekillendirilebiliyorsa, bir kaç genel teknik yaygın olarak uygulanır: 1) dönel kaplama, 2) doctor blading, 3) ekran baskılama, 4) inkjet printing [12,118].

# 3. KARBON NANOTÜPLER

## 3.1. Karbon Nanotüpler: Yapısı ve Özellikleri

Karbon nanotüpler, 1991 yılında fuleren sentezinin küçük bir yan ürünü olarak S. Iijima tarafından keşfedilmişlerdir [91]. Karbon nanotüplerin pratik uygulamalarda kullanımı sonraki 14 yıl içinde yapılmıştır ve nanotüplerin temel iki türü keşfedilmiştir: tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT).

Karbon nanotüpler uzun silindirler şeklindedir. İdeal bir nanotüpün her iki tarafı yarı fulerenler ile kapatılmıştır. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT) tek bir sarımdan oluşur, oysa çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) iç içe geçmiş 8-10 silindirden meydana gelmişlerdir. Şekil 3.1, tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpün yapısını göstermektedir.




Şekil 3.1. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT), (b) çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) yapısı [27]

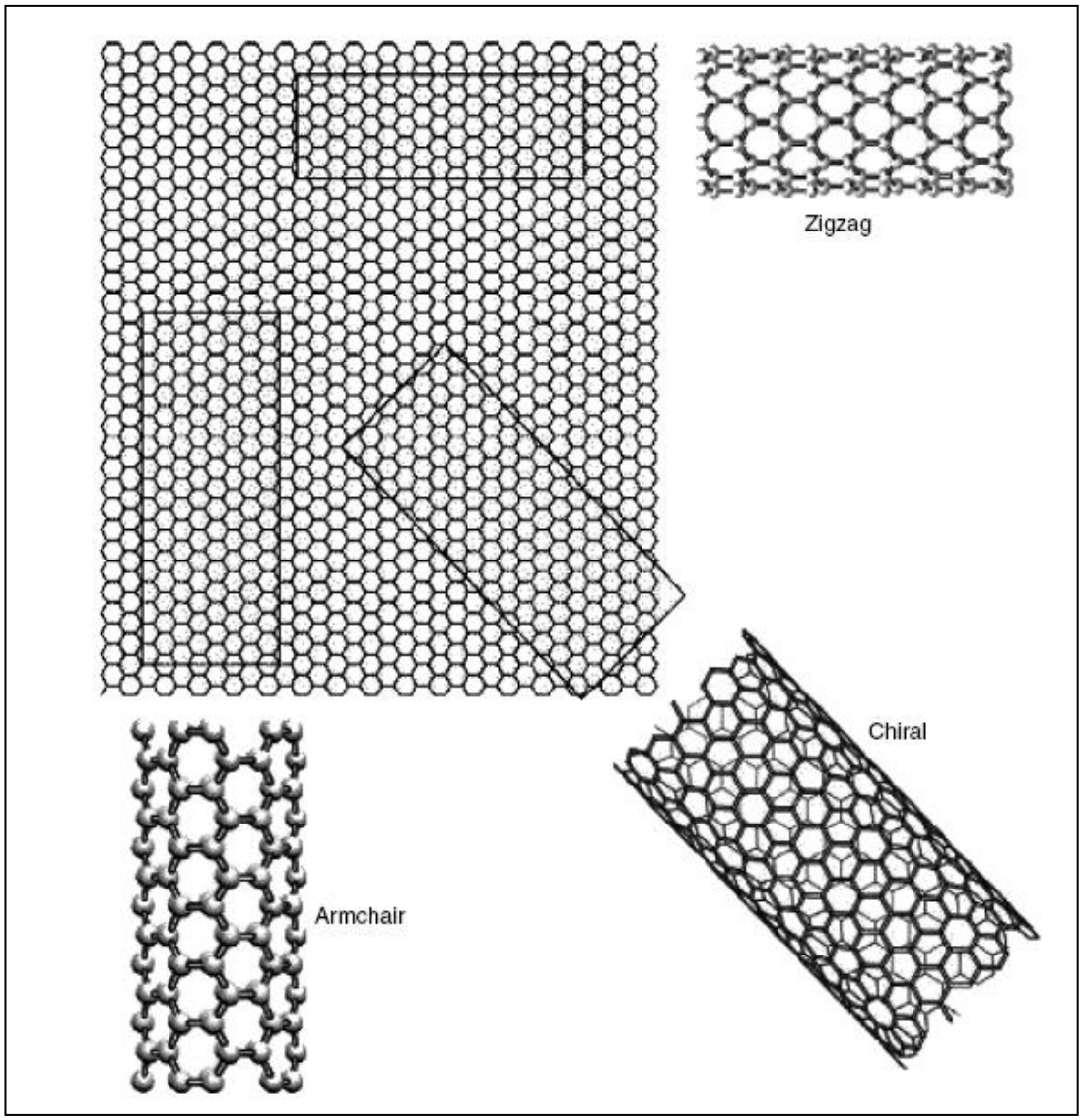
Bir SWNT, 1-10 nm çapında ve bir kaç mikrometre uzunluğunda kusursuz bir şekilde grafen sayfasının sarılmasıyla oluşmaktadır. Sarılma olasılıkları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

MWNT'lerin en dış çaplarının ise 30 nm'den büyük olduğu ve boylarınının da 3 mm kadar olduğu gözlemlenmiştir. Çok duvarlı tüpler, tek duvarlı olanlara göre özellikle basınç altında daha sağlamdır. Karbon nanotüplerin en ilginç ve önemli özelliği sarılma şekillerine göre yarıiletken ya da metalik özellik göstermeleridir (Şekil 3.2). Farklı katlanma durumları nanotüpün elektronik özelliğinde büyük farklar meydana getirir. Sonuçlar simetriye bağlı sonuçlardır [16,27].

SWNT'lerin elektronik özelliklerinin (n,m) nanotüp indislerine bağlı olarak metalik mi yoksa yarıiletken davranış gösterip göstermemeleri güçlü bir şekilde kiral açılarına bağlıdır. n ve m nanotüp indislerini göstermek üzere; n-m=3j (j=0) için SWNT'ler metalik özellik gösterirler. n-m=3j (j≠0) için küçük enerji aralıklı yarıiletken (yarı-metalik olarak adlandırılırlar, $E_g<kT$) ve n-m=3j±1 için büyük band aralıklı (çapı 0.7 nm olanlar için yaklaşık 1eV) yarıiletken özelliği gösterirler [14]. Kiral indisleri birbirine eşit olduğunda (n=m) "armchair" ve (n,0) olduğunda "zigzag" yapı olarak şekillenirler [119].

Karbon-karbon bağının kuvveti nanotüplerin mekaniksel özelliklerinde son derece ilginç özellikler kazandırır. Teorik olarak bilinen her malzemeden daha sert ve daha dayanıklıdırlar. Simulasyonlar ve deneyler, büyük çarpraz deformasyonlarla SWNT'nin tepkisinin "bükülen, kırılmayan" olduğunu göstermiştir. MWNT için Young Modulu, 1,0'dan 1,8 TP'a kadar ölçülmüştür. Bu değer, en iyi yüksek modüllü grafit fiberlerden ~ %20 daha iyidir. Modül ve kuvvetin her ikisi yüksek oranda nanotüpün oluşma yöntemine ve sonra da işleme biçimine bağlıdır.

Nanotüplerin kullanım alanları, organik güneş pillerine, organik alan etkili transistörlere, şeffaf elektrot olarak en çok kullanılan indiyum tin oksit yerine, moleküler elektroniğe, çok fonksiyonelli kompozitlere, kuvvetli ama hafif yapılı malzeme üretimine, nano ölçekli metrolojiye ve diğer alanlara kadar yayılmaktadır.




Şekil 3.2. Nanotüp ve grafen arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (Armchair yapı metalik, Chiral ve zigzag yapı yarıiletken özellik gösterir ) [27]

### 3.2. Polimer Güneş Pillerinde Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT), organik güneş pillerinin çeşitli bileşenlerine verimliliklerini geliştirmek ve tekrarlanabilirliklerini artırmak için katılmışlardır. İnce tek duvarlı karbon nanotüp tabakasıyla (SWNT), ITO şeffaf anodun yer değiştirmesi de çeşitli gruplar tarafından araştırılmıştır [120-122]. Phthalocyanine-pyrene konjugesiyle fonksiyonlandırılmış SWNT'ler boyaya duyarlı güneş pillerinde Guldi ve arkadaşları tarafından değerlendirilmiştir [123]. BHJ aktif tabaka yapısında SWNT kullanımı, polimer güneş pillerinin fotovoltaik özelliklerini iyileştirdiği de gösterilmiştir [124,125]. Optimal verimlilik için, saf haldeki karbon nanotüpler

polimer güneş pillerinde tamamen verimli bir şekilde kullanılamayabilir. Çeşitli fonksiyonlaştırma teknikleri de bu bağlamda geliştirilmiştir.

### 3.3. Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması

CNT'lerin fiziksel ve elektriksel özellikleri, kovalent bağlanma veya non-kovalent etkileşimler (Van der waals) yoluyla kullanılabilir. Bu değişimler, bir matris (polimer, seramik, metal) içine katılmaları için çeşitli çözücülerde CNT'lerin çözünebilirliliğinin artmasıyla gerçekleştirilir. Nükleik asitler, CNT'lerin kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonlaştırmalarının her ikisi için kullanılmışlardır [126-128]. CNT'lerin eşsiz elektronik ve fiziksel özelliklerinden yararlanmak ve onları araştırmak için fonksiyonlaştırmaya olan ilgi son zamanlarda büyük ölçüde artmıştır.

#### 3.3.1. Kovalent fonksiyonlaştırma

CNT'lerin uçları ve yan duvarları, tüplerin uçlarının reaktif olmasıyla kovalent bağlanma yoluyla fonksiyonlaştırılabilir. CNT uçlarının açılması ve saflandırılması için sıklıkla kullanılan asitler ($HNO_3$, $HNO_3$ + $H_2SO_4$, KMnO4 ile birlikte $H2SO_4$ gibi), karboksil (- COOH) ve alkol (-OH) gruplarıyla tüplerin kusurlarını ve uçlarını fonksiyonlaştırmak için kullanılır.

Tüp yüzeylerinin oksidasyonu, su ve etanol içinde elektrostatik olarak kararlı olan kolloidal dağılımları sağlar [129]. Organik veya inorganik malzemelerle tüplerin daha ileri fonksiyonlaştırılması, -OH ve -COOH gruplarının etkileşimiyle başarılabilir. Nanotüpün fonksiyonlaştırılması, çözünürlülüğünün artmasına, self-assembly veya kimyasal duyarlılığa da yardım eder.

Tüp sonlarına uzun alifatik aminlerin eklenmesi ve makromolekül oluşturan CNT'lerin birbirine bağlanması gibi çok sayıda nanotüp fonksiyonlaştırma şemaları vardır. 1998'de, Smalley ve arkadaşları, SWNT'nin uçlarına bir amid eklemi tarafından $NH_2$-$(CH_2)_{11}$-SH gruplarının eklenmesiyle nanotüpleri sırasıyla birbirlerine bağlamışlardır [129].

Sadece tüp sonlarına fonksiyonel grupların eklenmesi değil aynı zamanda yan duvarların fonksiyonlaştırılması da yapılabilir. Yüksek düzeyde reaktiflerin kullanıldığı zaman, tüp duvarlarını kovalent olarak değiştirmek mümkündür. Tüp yan

duvarlarının reaktifliği, tüp çapının azalmasıyla artar, çünkü kavislenmesi artar. Yan duvarlar; florin eklenmesi, nitrin ve karbenlerin şekillenmesi, arkilasyon ve arilasyon, azometin ylidlerin 1,3-dipolar siklo eklenmesi, çözelti fazlı ozonoliz, radikallerin eklenmesi, sililasyon, elektrokimyasal reaksiyonlar ve polimerlerin aşılanmasını içeren birçok farklı yollarla fonksiyonlaştırılabilir. Polimer aşılama, nanotüp üzerindeki karboksil grup bir amino polimer (yani poly[propinylethyleneimine-co-(vinyl alcohol)]) ile etkileştiğinde amid bağları yoluyla gerçekleştirilebilir. Benzer bir biçimde, yüksek oranda çözünür lineer polimerler ester bağları yoluyla da eklenebilir, ki bu poly[(vinil asetat)-co-(vinil alkol)] (PVA-VA) ile başarılabilir. En son yöntem, birçok farklı çözücüde nanotüplerin çözünürlülüğünü artırabilir. Polimerler, CNT/polimer kompozitlerde nanotüplerin bağlanmasını geliştirmek için de aşılanabilir.

Ajayan ve çalışma arkadaşları stirenin aniyonik polimerizasyonu için bir başlatıcı oluşturmada sec-butyllithium ile SWNT'yi işlemişlerdir [130]. Bu, tek adımda polistirenin SWNT ile aşılanması ile sonuçlanmıştır.

Nanotüplerin yukarıda tanımlanan kovalent fonksiyonlaştırılmasıyla çeşitli uygulamalarda kullanılabilmelerine rağmen, kovalent bağ şekilleniminin tüpün doğal elektronik yapısını bozması bir sorun oluşturur.

### 3.3.2. Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma

CNT'nin orjinal elektronik yapısını koruyarak CNT'yi modifiye etmek için kovalent olmayan fonksiyonlaştırma kullanılır. Kovalent olmayan modifikasyonlar, CNT'lerin benzersiz elektronik özelliklerinden yararlanmayı amaçlayan uygulamalar için özellikle önemlidir. Bu elektronik olarak hafif fonksiyonlaştırma, normal olarak tüpler ve sürfaktantlar arasındaki van der Waals kuvvetleri yoluyla veya tüp etrafında polimerlerin helikal olarak sarılmayla oluşur [129].

Sürfaktantlar (aniyonik, katyonik veya iyonik olmayan) ve çiftblok kopolimerler (hidrofilik: hidrofobik) genellikle SWNT'ler ve MWNT'lerin her ikisini su içinde çözmek için kullanılır [129]. Genel olarak kullanılan iyonik surfaktant sodyum dodesil sülfattır (SDS); tüpleri kaplar, tüplerin yüzeyine yükü transfer eder ve elektro statik kuvvetlerle su içinde CNT'leri dağıtır. Bu dağılım, CNT'nin sulu çözeltisine

%1'lik SDS eklenmesi ve ardından ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla elde edilir. CNT'yi çözmek için kullanılan diğer surfaktantlar, MWNT'nin yüzeyinde lamellar yapıyı oluşturmak için sodyum dodesil benzen sulfonat (SDBS)'li Triton - X ve poli (akrilik asit) - CTBA (hexadecyltrmethylammonium bromide) kompleksinin kulanımını gerekir [131]. Polielektrolitler de su içinde CNT'leri dağıtmak için kullanılabilir [132].

Küçük moleküller, nanotüplerin yüzeyine kovalent olmayan bağlanma yapabilmek için kullanılırlar. Bunu deneyen ilk araştırma gruplarından biri 2001'deki Dai'nin grubudur. Dai'nin grubu, düzlemsel pyrene'nin π orbitalleri ve CNT yan duvarlarınınki ile arasında π- π* etkileşmelerini oluşturmak için bir pyrene türevi kullanmışlardır [133].

Diğer gruplar, porphyrin'ler ve phthalocyanine'ler gibi çeşitli heterocyclic polyaromatic molekülleri van der Waals etkileşimlerinin sayesinde tüp yüzeyini değiştirmek için kullanmışlardır.

Kovalent bağlanma olmaksızın CNT'yi fonksiyonlaştırmanın diğer bir yöntemi polimerin sarılması ile yapılabilir. Polimerler, tüpün olası uygulamalarına destek için nanotüp yüzeyinin etrafını spiral şeklinde sarmak için kullanılırlar. 2001'de, Smalley'in grubu SWNT'yi çözebilmek için poly (vinyl pyrrolidone) ve poly (styrene sulfonate) kullanmışlardır [134].

Polimer sarmalanması, polimer ve CNT arasında π- π* stacking'i etkinleştirmek için polimer iskeletine büyük düzlemsel aromatik grupların katılmasıyla geliştirilebilir.

### 3.4. Polimer/ CNT Kompozitleri

Yüksek performanslı kullanışlı malzemeleri geliştirmek için CNT ve polimer kompozitlerin kullanılmasıyla yapılan araştırmalar on yılı aşkın süredir devam etmektedir. CNT'ler fonksiyonlaştırılarak ya da fonksiyonlaştırmaksızın birleştirilebilir. Saf, fonksiyonlaştırılmış veya polimerler eklenmiş nanotüpler, erime işlemini (erimiş termoplastik polimer içinde dağılmış CNT'ler), çözelti işlemini veya in situ polimerizasyon işlemini içeren çeşitli yöntemlerle polimer matrisler içinde dağılabilirler. CNT kompozitler, sıcaklıkla sertleşen reçineler ve çözücü ile

işlenebilen, yarı kristalin, amorf, sıvı kristalin ve π-konjuge olan polimerle ile hazırlanmaktadır. CNT'lerin, malzemelerin birçok farklı özelliklerini artırdığı gösterilmiştir. Mukavemet, sertlik, termal kararlılık, çözücü direnci, camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$), kristallenme zamanı, kristalinete, elektriksel iletkenlik, indirgenmiş termal daralma ve optiksel anizotropi gibi özellikler CNT'nin varlığıyla artırılabilir.

Farklı malzemelere CNT'nin katılmasıyla sağlanan gelişmiş özellikler, çeşitli uygulamalarda kullanılabilmiştir. Bu uygulamalar, kimyasal ve fiziksel sensörler, AFM'ler için prob tipleri, elektriksel ve termal olarak iletken fiber özellikli tekstiller, nano kablolar, kuantum kablolar, nano ölçekli kaldıraçlar, moleküler motorlardaki bileşenler ve diğer moleküler cihazlardan oluşur.

Biyomedikal alandaki CNT kompozitler, kağıt oluşturmak için iskeleler gibi, nöron oluşumu için altlıklar gibi, uyarıcılar ve filtreleme için mikro ile mezo gözenekli karbon yapıları olarak kullanılabilirler.

Elektronik alanda, bu karbonla etkinleştirilmiş malzemeler alan emisyonlu görüntü cihazlarında, termal yönetim için paketleme malzemelerinde, yük depolama cihazları için süperkapasitörlerde, elektromanyetik etkileşimli kabuklamada (electromagnetic interference shielding) ve fotovoltaik pillerde kullanılabilir. 2000 yılında, ilk kez Ago ve araştırmacıları PPV ve MWNT'den oluşan bir konjuge polimer/CNT kompozitinin elektronik özelliklerini araştırmışlardır [135]. Fotouyarılmış iletken polimer ve MWNT arasında güçlü bir etkileşimin (enerji transferi) olduğunu göstermişlerdir. Temel elektronik etkileşimin, polimerden nanotüpe singlet eksitonların ışınımsal olmayan enerji transferi olduğu bulunmuştur. Bu ilk çalışmadan bu yana, araştırmacılar BHJ güneş pillerinde π-konjuge olmuş polimer/ CNT kompozitlerini araştırmak için büyük çaba harcamaktadırlar.

- Fotovoltaik Piller için Polimer/CNT Kompozitleri

Polimer güneş pillerinde elektronik ve yapısal CNT özelliklerinin avantajlarını kullanmak için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Akseptörler, polimerden daha büyük elektron afinitesine sahip olmak zorunda olduğundan, tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler ile yer değiştirebilir. CNT'ler, eksiton ayrılımı için ideal bir morfolojik yapı sağlayan yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Nanotüplerin yüksek

en/boy oranı (> 1000) düşük katkılama seviyelerinde perkolasyon kısa yolların oluşumuna imkan verir ve bu durum uygun elektrotlara verimli yük transferi ve yüksek taşıyıcı mobilitesi sağlar.

SWNT'ler, ilk kez Kymakis ve Amaratunga tarafından polimer güneş pillerinde BHJ yapı içinde akseptör olarak kullanılmıştır, CNT, aktif tabaka içinde ağırlıkça %1 olacak şekilde P3OT ile blend oluşturmuştur [33]. Güneş pillerinin performansı $V_{oc}$ ve $I_{sc}$ ile ilgili olarak artmıştır. SWNT'lerin eklenmesi içsel polimer-nanotüp eklemleri oluşturur, bu da eksiton ayrılımı için ve katota elektron taşınımı için sürekliliği olan kısa yollar sağlar. Yarıiletken SWNT n-tipi karektere sahiptir ve yük ayrımı ile elektron taşınımı yükseltme yeteneği vardır [136].

SWNT'ye dayalı güneş pillerinin düşük verimlilikleri, pili kısa devre eden metalik SWNT'lerin varlığı (Şönt direncini azaltan), kirlilikler (çoğunlukla metal katalizör artıkları), SWNT toplanmaları ve polimer matriste düşük yük taşıyıcı mobilitesi gibi faktörlerle ilişkilendirilebilir. Sadece yarı iletken SWNT'lerin elektron yük transferine yardım ettiği bulunmuştur. En uygun konfigürasyonda bile (polimer zinciri CNT ye paralel) çok düşük kaldığını gösteren (0,3V) bu çalışma sonucunda varılan heteroeklem enerji band diyagramından Voc'yi tahmin etmek açıkça mümkündür. Bu sonuç, bu gibi P3HT-CNT heteroeklemleri için deneysel olarak ölçülmüş Voc ile uyumludur [33]. Tersine, yüksek yük transfer yeteneği, bir P3HT tabakası ile kaplanmış bir altlığa paralel CVD (kimyasal buharla kaplama) ile oluşturulan yüksek düzeyde yönlenmiş ve izole edilmiş SWNT'lerden oluşan nano-düzlemsel heteroeklem yapıları üzerinde deneysel olarak kanıtlanmıştır [124]. SWNT ve P3HT'ye dayalı bir heteroeklem ile, şaşırtıcı derecede yüksek 0,5 V'luk bir Voc ile %3'lük bir verimlilik elde edilmiştir.

Nogueira ve çalışma arkadaşları, SWNT sonlarının kovalent bağlanmasıyla var olan potansiyel problemleri ve tiyofen kirliliğine sahip kusurların bazılarını azaltmaya çalışmışlardır [137]. Tiyofen asılı gruplar, P3OT matrisi içinde tüplerin dağılımını artırmak için kullanılmıştır. Nanotüplerin yük transferi için optimize olmuş arayüzeysel bir alana ulaşabilmesi için, polimer matris boyunca homojen olarak dağılmış olması önemlidir.

Hümmelgen ve arkadaşları da, 15,5 $Wm^{-2}$ ışık altında P3OT/SWNT kompozitini kullanarak %1,48 lik güç dönüşüm verimliliği veren bir güneş pili elde etmişlerdir [138]. Pal ve arkadaşları da, kendi fotovoltaik cihazları için iki tabaka kullanmıştır [37]. Bu çalışma grubu tarafından üretilen güneş pilleri, dönel kaplama ile kaplanmış MWNT/P3HT kompoziti üzerine vakum tekniğiyle kaplanmış $C_{60}$ tabakasından oluşmuştur. Nanotüpler eksiton ayrılımına ve ITO elektrota doğru yüklerin yönlenmesine yardım etmesi için kullanılmıştır.

Fulerenlerin, Mitra ve arkadaşları tarafından hacim heteroeklem bir güneş pilinde aktif tabaka olarak kullanılması için, P3HT kompoziti içine fonksiyonlaştırılmış SWNT'yi katmışlardır [139]. SWNT'lerin yük taşıma kapasitesi ve fulerenin akseptör doğasının avantajlarıyla FF ve Isc'nin ikisinde iyi yönde gelişmeler olmuştur. CNT/P3HT kompozitlerini içeren polimer güneş pilleri, Arranz-Andres ve Blau tarafından SWNT, MWNT, DWNT kullanılarak çalışılmıştır [140]. CNT'lerin polimer zincirlerinin yerel düzenlenmesine neden olduğu ve CNT'siz pille kıyaslandığında PCE, Voc, Isc ve FF de bir artış olduğu bulunmuştur.

BHJ'de SWNT'ler akseptör olarak kullanıldıklarında, içsel polimer-nanotüp eklemleri oluşur; bu da polimerden SWNT'ye fotoindirgenmiş yük transferi için imkan sağlar. P3OT ile akseptör olarak SWNT'yi kullanan Kymakis ve arkadaşları, güneş pilinin artan bir fototepkisine sahip olduğunu ve fotoakımın iki katından daha fazla arttığını bulmuşlardır [141]. SWNT'nin eklenmesi, ilgili elektrotlara doğru elektron ve hollerin gitmesi için sürekli bir ağın var olmasını sağlamıştır. BHJ içinde oluşan iç elektrik alan, eksitonların zıt yönlere doğru giden elektron ve hollere ayrılmasına neden olur. Serbest holler polimer içinden anota doğru ve serbest elektronlar nanotüpler içinden katota doğru hareket ederler.

BHJ tabakası içinde nanotüplerin varlığı, düzenlenmiş bir faz ayrımına ve sürekli iç kısayolların kendi düzenlenmesine (self-organization) ulaşması için önemlidir. Angers ( Fransa ) Üniversitesindeki plastik güneş pili grubu, P3HT-PCBM BHJ aktif tabakası içine metali azaltılmış esterle fonksiyonlaştırılmış SWNT'den (yaklaşık 50 karbon atomu başına bir ester) çok az miktarda katarak malzemenin ilerlemiş düzeninden dolayı güneş pillerinin Isc'inde artış gözlemlemişlerdir [142].

Polimer güneş pillerinde foto oluşmuş yükler için perkolasyon kısayolları sağlamada CNT'lerin yeteneği hesaba katıldığında, hangi tip yükün bu nanoparçacıklar ile taşındığı hakkında önemli bir soru akla gelir. Berson ve arkadaşları tarafından yayınlanan makalede SWNT'nin holleri taşıdığı hesaplanmıştır [40].

Özet olarak; BHJ'lere CNT'lerin eklenmesiyle, polimer düzenlenmesi [143], seçici elektron veya hol kısa yollarının sağlanmasıyla yük taşınması ve mobilitesinin dengesi iyileştirilebilir. Ek olarak, elektrik alan yönlenmesi ve CNT'lerin taşınımı yukarıdaki etkileri güçlendirmek için gerçekleştirilebilir.

### 3.5. 1999-2008 Arası Yapılan İlk Çalışmalar

Yaklaşık 10 yıl önce yapılan CNT-konjuge polimer ile ilgili ilk çalışmalarda CNT'ye dayalı güneş pillerinde çok düşük verimlilikler elde edilmiştir [144].

Polimer güneş pillerinde bir bileşen olarak CNT (MWNT) kullanarak ilk pil 1999 yılında Ago ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [94]. İşlenmemiş MWNT, p-phenylene vinylene (PPV)-MWNT çift tabaka olarak hazırlanan pilde kullanılmıştır. MWNT'nin burada hol toplayan elektrot olarak görev yapması planlanmıştır. Sonuçlar işlemin elektron transferi içermediğini göstermiştir ve foto indirgenmiş absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak yapılan daha sonraki çalışmayla da bir kez daha kanıtlanmıştır [145]. Yazarlar enerji transferinin (elektron transferinden daha çok) PPV ve MWNT tabakaları arasında meydana geldiğini keşfetmişlerdir.

2002'de, BHJ güneş pillerinde akseptör olarak SWNT'nin kullanılması fikri, Kymakis ve ark. tarafından ileri sürülmüştür [33]. Ağırlıkça %1 civarında SWNT eklenmesiyle tek bileşenli P3OT pillerle kıyaslandığında fotoakımda iki katdan daha fazla bir artış gözlenmiştir.

Yazarların SWNT'nin yük ayrımını geliştirdiği tahmininde bulunmalarına karşın, verim 100 mW/cm$^2$ aydınlık altında %0,04 tür, bu değer de klasik BHJ POPV pillerinin veriminden çok düşüktür. Yazarlar SWNT'nin zayıf dağılımının ve metalik ile yarıiletken tüplerin karışım içinde bulunmasının düşük verimliliğe neden olabileceği tahmininde bulunmuşlardır. Aynı grup bir kaç yıl sonra P3HT-SWNT blendini içeren tavlanmış aktif tabakanın, tavlanmamış olan pillere göre verimi

artırdığını göstermiştir. Buradaki verim artışının, yüksek derecede kristaliniteliğin SWNT'nin varlığıyla azalmasından dolayı polimer matris yoluyla hol taşınımının artmasıyla ilgili olabileceğini öngörmüşlerdir. Polimer matrisindeki bu dolaylı etki yine sistemin karmaşıklığını göstermektedir.

Kazoui ve arkadaşları CNT yapısı üzerinde saflaştırma sürecinin etkisini düşünen ilk kişilerdir [146]. Tüpün dağılımını sağlamak için, bir konjuge polimer yoluyla CNT'yi dağıtmışlardır ve bunun için asit işlemi kullanmamışlardır. Tüplerin farklı tiplerinin davranışını tanımlamışlardır ve s-SWNT'lerin donor olan polimer matrisler içinde ışık toplayan merkezler olarak rol aldığını, yarıiletken ve metalik SWNT lerin her ikisinin de yük ayrımı, toplaması ve taşınmasına katkıda bulunduğunu ileri sürmüşlerdir.

Rodolfo ve arkadaşları, SWNT'nin Voc'nin artırılmasında kullanılabileceğini düşünmüşlerdir [147]. OPV'lerin çoğunda, özellikle CNT içeren pillerde, Voc tipik olarak 1V'un altındadır. Önerilen strateji, metalik SWNT'nin neden olduğu kısa devreleri ve Şöntleri engellemek için elektrot ve SWNT içeren tabaka arasında sürekli bir polimer tabakasının yerleştirilmesine dayanıyordu. Aslında, 1,2 V'luk Voc'yi, yüksek konsantrasyonlu SWNT'nin pilde kısa devre yapmadan kullanılabildiğini kendi yaptıkları pillerde ölçerek göstermişlerdir.

POPV'lerde aktif bileşen olarak CNT'nin kullanılmasıyla ilgili yapılan ilk çalışmalarda pillerin, PCBM esaslı POPV'lerde ölçülenlerle kıyaslandığında düşük güç dönüşüm verimliliği vermesi, temelde fotoakımın düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmaların analizleri, CNT-polimer arayüzeyindeki kontrol edilmemiş etkileşmelerin, yük taşıyıcılarını azalttığı, eksitonlar için rekombinasyon merkezleri olarak rol aldığını göstermiştir.

### 3.6. 2008- 2011 Arası Yapılan Son Çalışmalar

Konjuge polimer-CNT blendinin özellikleri ve yapısı üzerindeki kontrolün, CNT içeren OPV pillerde verimli fotoakımın toplanması kadar zor olduğu açıktır. Bundan başka, sert yüzey işlemenin CNT'nin elektronik özelliklerini değiştirdiğinin bulunmasından bu yana CNT 'nin yapısal bütünlüğünü hesaba katan CNT işleme yöntemlerini, polimer-çözücü-CNT etkileşmelerinin karmaşıklığını ve konjuge

polimer matris üzerinde CNT'nin etkisini geliştirmek için çok çaba harcanmıştır. Örneğin, son yapılan bir çalışmada Chang ve arkadaşları, CNT-P3HT'den oluşan pil performansının, P3HT çözeltisi içinde CNT'nin dağılma özelliğiyle ilgili olduğunu ve CNT ile polimerin çözücüyle olan etkileşmesiyle baskın olduğunu göstermişlerdir [148].

Bu gözlem şaşırtıcı değildir, fuleren-polimer güneş pillerinde iyi bilindiği gibi, cihazın morfolojisi ve performansı konjuge polimer ve fulerenin her ikisinin de çözücüyle olan etkileşmelerine kuvvetli bir şekilde bağlıdır.

Arranz-Andres and Blau, CNT-polimer pilinin performansı üzerindeki aktif tabaka içinde CNT boyutlarının (uzunluk ve çap) ve konsantrasyonlarının etkisini çalışmışlardır [140]. Ağırlıkça %5 CNT katkısının doğal polimer ile kıyaslandığında verimi 3 kata kadar artırdığını bulmuşlardır. P3HT matrisine CNT'nin eklenmesinin P3HT'nin enerji seviyesini (yüksek Voc kanıtı) ve aktif tabakanın morfolojisini değiştirdiğini çalışmalarında belirtilmiştir. Ayrıca, CNT'nin P3HT zincirleri için çekirdeklenme alanları olarak rol oynadığını, yük ayrımını artırdığını (aydınlık ve karanlıktaki iletkenliklerde olan büyük farklılıkla gösterildiği gibi) ve elektron taşınımı için ağ görevi yaptığını bulmuşlardır.

Konjuge polimer-CNT arayüzeyindeki etkileşmeler ve blendin performansı arasındaki ilişkinin ispatı için bir kaç çalışmada vardır. Ayrıca, bu etkileşmelerin saf polimerin (veya tüpün) elektronik yapısından daha önemli olduğu gösterilmiştir. Örneğin, Singha ile ark. ve Mallajosyula ve ark. SWNT-P3HT ile yapılan pille kıyaslandığında, SWNT-P3OT ile yapılan pilden daha yüksek verim buldukları kapsamlı bir çalışmayı ele almışlardır [149,150]. Bu davranış birbirlerinden sadece 0.05 eV kadar farklıyken polimerlerin HOMO-LUMO aralığı arasındaki farktan kaynaklanmamıştır.

Ek olarak, benzer fotoakım değerleri poli(phenyleneethynylene) (PPE-SWNT) sisteminde ve P3OT-SWNT pillerde de ölçülmüştür, P3OT li sistemde daha yüksek Voc elde edilmiştir. SWNT-PPE pilde verim %0,05 iken, SWNT-P3OT içeren pilde %0,02 bulunmuştur. Bu gözlem P3HT'nin HOMO-LUMO aralığı 2 eV iken PPE'ninki 2,4 eV olduğundan oldukça ilgi çekicidir, böylece fotouyarılmanın elektron transferi düşünüldüğünde P3HT'de daha uygun olmuştur. Yazarlar

SWNT'nin PPE içinde daha iyi dağılmasının daha yüksek verimliliğin temeli olduğunu önermişlerdir.

### 3.7. Üç Bileşenli Sistemler

Elektron taşınımı için daha verimli ve geometrik olarak daha uygun olmasıyla fulerenlerin yerine elektron akseptör olarak CNT'nin kullanılmasındaki zorluklar, CNT-fuleren-konjuge polimer üç bileşenli sistemde yük taşınımı için sadece CNT'nin kullanılması önerisini getirmiştir.

CNT ve PCBM'in her ikisinin çok düşük konsantrasyonlarının birleştirilmesiyle, CNT'yi üstün elektron taşıma özellikleri için kullanırken verimli yük ayrımı için fulerenleri kullanmak mümkün olabilmektedir. Her ikisinin düşük perkolasyon eşiği ( < %0,1 wt ) elektron taşınımı için yüksek mobiliteli kısa yolların oluşması için görev yapabilmektedir [151].

Aynı grup yeni bir immobilized (hareketsiz) $C_{60}$-SWNT kompleksi üretmişlerdir [152]. Bu kompleksler, P3HT ile birlikte BHJ yapıdaki POPV pillerde fotoaktif tabakada kullanılmıştır. Yazarlar sadece elektron akseptör olarak $C_{60}$'ın kullanıldığı bir referans pille sonuçları karşılaştırmışlardır ve SWNT'nin eklenmesiyle kısa devre akım yoğunluğu ($J_{sc}$) ve FF'ün her ikisinde de bir yükselme olduğu sonucuna varmışlardır [152]. MWNT'nin iki türü de $C_{60}$ ile kıyaslanmıştır; biri karboksil grup taşıyan MWNT ( c-MWNT ), diğeri uzun alkil zincire sahip o-MWNT. Her iki CNT türünün $C_{60}$ ile mikrodalga radyasyonu kullanılarak kompleksi oluşturulmuştur. Elde edilen BHJ pillerin ölçülen PV performansının, P3HT:c-MWNT/$C_{60}$ pilinin verimindeki önemli bir artışla fonksiyonel gruplara oldukça hassas olduğu bulunmuştur. Bu cihaz yapısı için verim %0,8 iken, P3HT:o-MWNT/$C_{60}$ için %0,1 hesaplanmıştır. İki değişim arasındaki verimlilik farkları, c-MWNT üzerideki karboksil gruptan elektron çıkarma doğasına ve o-MWNT üzerindeki uzun alkil zincirlerinin elektron engelleme etkisine dayandırılmıştır.

Çalışmaların her ikisinde yazarlar, PCBM ve CNT arasındaki yük transfer verimliliği bakımından performansın artırılmasını analiz etmişlerdir, fakat direkt bir kanıt sağlanamamıştır.

Berson ve ark., üç bileşenden oluşmuş (P3HT-PCBM-CNT) aktif tabakaya sahip BHJ güneş pillerinin hazırlanmasında CNT'nin dağılma işlemlerini metodik bir çalışmayla tanımlayan ilk kişilerdendir [40]. Bu iyi karakterize edilmiş sistemde, PCE değerleri %2'ye ulaşmıştır. Saflaştırılmamış SWNT'nin P3HT-PCBM sisteminde PCBM'den daha güçlü akseptör olarak rol alabildiği belirtilmiştir, fakat eğer elektron SWNT'den alınamazsa, CNT elektron tuzakları olarak davranacağından daha düşük verimlilik elde edileceğini belirtmişlerdir [153].

%90 yarıiletken nanotüpler kullanılarak yapılan, CNT'nin elektronik özellikleri üzerine exohedral fuleren etkisinin aslında n-katkılama olduğunu belirten başka bir çalışma Pradhan ve ark. tarafından yürütülmüştür. Yarıiletken nanotüplerin özellikleri korunarak PCBM katkılı s-SWNT elektriksel iletkenliği önemli derecede artırmıştır [154].

Bind ve ark. fotoaktif kapasitör ölçüm teknikleri kullanarak yarıiletken s-SWNT'den arayüzeysel yük transferini ve eksiton ayrılmasını çalışmışlardır. İnce film içinde, fotooluşumlu eksitonların s-SWNT ile $C_{60}$, PCBM, P3OT, regioregular ve regiorandom P3HT ile arayüzeyinde ayrıldığını göstermişlerdir [155].

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, Derbal ve ark. P3HT-PCBM geleneksel güneş piline %0,2 fonksiyonlaştırılmış SWNT katarak %3,8 lik bir verim ve $V_{oc}$'yi 0,75 eV bulmuşlardır [42]. Güneş pilinin bu türüne fonksiyonlaştırılmış bir SWNT'nin eklenmesi akım yoğunluğunun ve açık devre geriliminin her ikisini de artırmış. İlginç bir şekilde, fonksiyonlaştırılmış CNT'nin aktif tabaka içine katılmasıyla, heteroeklemin HOMO-LUMO enerji farklılığıyla belirlenen $V_{oc}$ değerine ulaşılmıştır [156].

# 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

## 4.1. Kullanılan Malzemeler

### 4.1.1. ITO (Indium tin oxide - İndiyum kalay oksit) kaplı camlar

Tez çalışmasında yapılan bütün piller, indiyum kalay oksit kaplı (ITO) cam kullanılarak üretildiler. ITO camlar, yüksek elektriksel iletkenliğe ve elektromanyetik spektrumun görünür bölgesini iyi geçirmesinden dolayı pil üretiminde altlık malzemesi olarak kullanılabilmektedir. İndiyum kalay oksit, ağırlıkça %90 indiyum (III) oksit ($In_2O_3$) ve %10 kalay (IV) oksit ($SnO_2$)' ten oluşan katı bir çözeltidir. Yaklaşık olarak 4,7 eV değerinde yüksek iş fonksiyonuna sahiptir. Bundan dolayı, hol toplayan elektrot malzemesi olarak kullanılması için çok uygundur [152]. ITO'nun yüksek atmosferik kararlılığa ve çözünmezliğe sahip olmasından dolayı, ITO kaplı camlar; temizleme sürecinde ve dönel kaplama esnasında ıslak işlem koşullarında kolaylıkla kullanılabilmektedir. Kullanılan ITO kaplı camlar, Kintec firmasından satın alındı. ITO filmin kalınlıkları 100 nm ve kare başına dirençleri 15 ohm'dur.

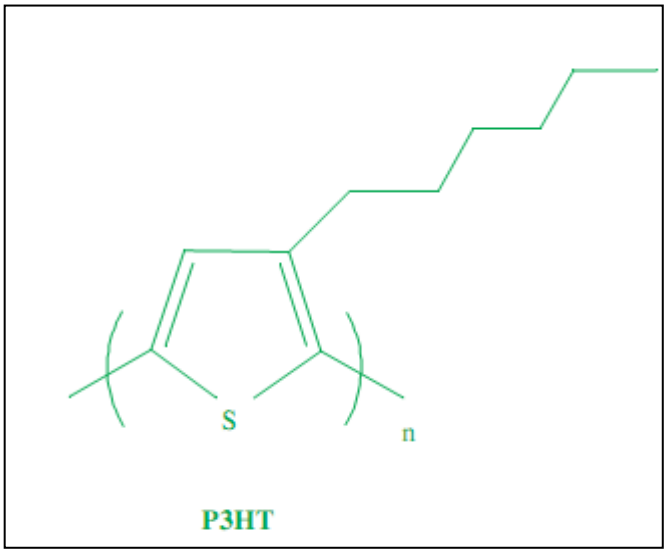
### 4.1.2. P3HT ( Poly(3-hexylthiophene - poli-3-hegziltiyofen)

P3HT ( Poly(3-hexylthiophene ), organik fotovoltaik uygulamalarda en çok çalışılan fotoaktif polimerlerden biridir (Şekil 4.1). Organik güneş pillerinde, donor malzemesi olarak yaygın olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık 1,3 x $10^{-8}$ $cm^2/Vs$ kadar yüksek hol mobilitesine sahiptir. Band aralığı 1,9 eV olup HOMO seviyesi -5,2 eV'da ve LUMO seviyesi ise -3,3 eV' tadır [158,159]. P3HT'nin kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilmektedir. P3HT sıralı düzenli (regioregular) ve rastgele düzenli (regiorandom ) olarak iki şekilde sentezlenebilmektedir. Güneş pili uygulamalarında sıralı düzenli P3HT (rr-P3HT)'den rastgele düzenli P3HT'ye göre daha yüksek verim edilmesinden dolayı bu tez çalışmasında da rr-P3HT kullanılmıştır. rr-P3HT, Rieke Metals'den temin edildi. Çalışmada kullanılan P3HT için spesifik özellikler aşağıda listelenmiştir:

Molekül ağırlığı : yaklaşık olarak 50-70 K

Sıralı düzenlilik (Regioregularity) : %91-94 arası

Metal içeriği ( Br,Ni ve Zn ) : %0,02 den daha az.




Şekil 4.1. Poli(3-hegziltiyofen)'nin kimyasal yapısı

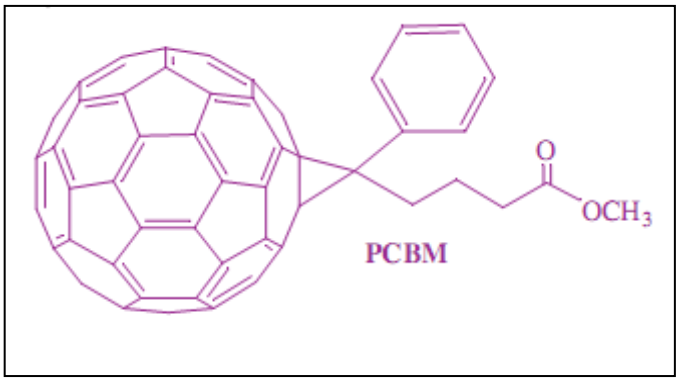
### 4.1.3. PCBM ( [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester ) ( Metano Fuleren)

[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), bukminsterfuleren ($C_{60}$) molekülünün bir türevidir ve elektron akseptör olarak kullanılan bir malzemedir. Bu molekülün kimyasal yapısı Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Bu molekül, yüksek elektron afinitesine, nispeten iyi bir iletkenliğe ve ~2,3 eV kadar büyük bir band aralığına sahiptir. PCBM, klorobenzen, toluen, kloroform ve benzer organik çözücülerde yüksek oranda çözünürdür. Dolayısıyla dönel kaplama gibi çözelti temelli kaplama teknikleri için uygundur. HOMO enerji seviyesi -6,1 eV' da ve LUMO enerji seviyesi -3,8 eV' tadır [158,159]. Çalışmada kullanılan PCBM, Solenbv firmasından satın alındı. Bazı spesifik özellikleri aşağıda listelenmiştir:

Moleküler ağırlık: 910,9

Saflık : %99,5

Organik çözücülerdeki çözünürlüğü: kloroform, toluen, o-diklorobenzen, xyleneler.




Şekil 4.2. PCBM'in kimyasal yapısı

### 4.1.4. Oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüp (Single-walled carbon nanotube-SWNT) (o-SWNT).

Yapılan tez çalışmasında kullanılan oktadeklamin (ODA) ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüpler (o-SWNT), Sigma Aldrich'ten temin edildi. Genel olarak SWNT'lerin enerji seviyeleri 3,8-4eV arasında değişmektedir [33,140]. Şekil 4.3, oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüpün kimyasal yapısını göstermektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpler, genellikle aktif tabaka içinde eksiton ayrılım yerleri olarak ve elektron hareketini kolaylaştırmak için organik güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. Kullanılan o-SWNT'nin spesifik özellikleri:

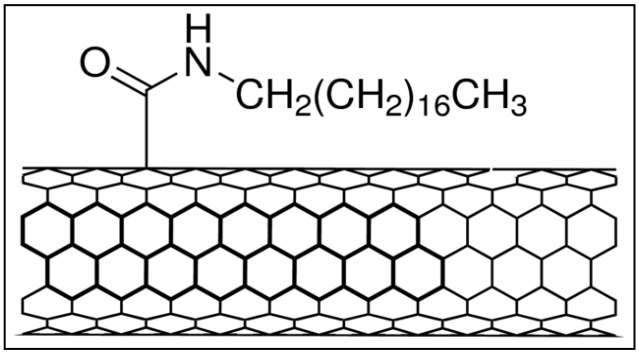
İçeriği %80-90 karbon temelli

Katkı miktarı Ağırlıkça %30-40 (ODA)

Çapı x boyu 2-10 nm × 0,5-2 μm

Kirlilikler %2-6 metaller

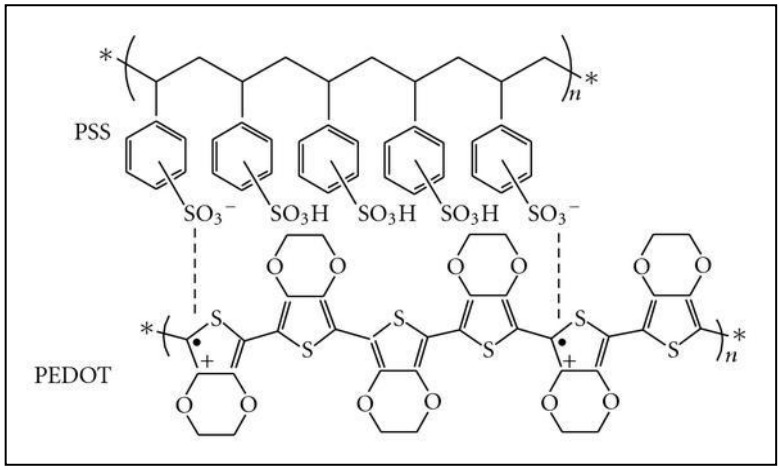
Çözünürlüğü THF ( Tetra hidrofuran): >1 mg/mL, karbon disulfit: >1 mg/mL, benzen, kloroform, metilen klorid ve toluen.




Şekil 4.3. o-SWNT'nin kimyasal yapısı

### 4.1.5. PEDOT:PSS ( Polistiren katkılı polietilen dioksitiyofen)

PEDOT:PSS, poli(stirensulfonat) katkılı poli(3,4-etilendioksitiyofen), hole ileten tabaka olarak kullanılan kararlı ve suda çözünen bir konjuge polimerdir. PEDOT:PSS tabakası (iş fonskiyonu ~ 5 eV ), ITO'nun pürüzlüğünü azaltmak için ve ITO tabakasının iş fonksiyonunu iyileştirmek için dönel kaplama tekniği ile ITO üzerine kaplanır [158,159]. Ayrıca, hol taşınımını kolaylaştırmak için kendi enerji seviyesine yakın HOMO enerjisine sahip donor malzemesinin olduğu tarafa kaplanır. Kimyasal yapısı Şekil 4.4'te gösterilen PEDOT:PSS, H.C Starck'tan satın alındı.




Şekil 4.4. PEDOT ve PSS'in kimyasal yapısı

### 4.1.6. Alüminyum ( Al )

Bu tez çalışmasında Alüminyum (Al), düşük iş fonksiyonlu ( 4,3 eV ) katot olarak kullanıldı [158,159]. Yukarıda tanımlanan bütün malzemelerin LUMO enerji seviyelerinden daha düşük olduğu için, elektron toplayan malzeme olarak seçildi.

Çalışmada kullanılan Al tel şeklinde olup Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Al telin çapı 1,0 mm ve saflığı %99,999'dur.

### 4.1.7. Kloroform ve klorobenzen

Kloroform $CHCl_3$ ve klorobenzen $C_6H_5Cl$ formulasyonuna sahip organik çözücülerdir. Her iki çözücü de renksizdir ve organik malzemelerin [örneğin PCBM,P3HT,PCPDTBT **(**Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b′]dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole) gibi] çoğu için yüksek çözünürlükleri

vardır. Tepkimeye girmezler ve uçucudurlar. Kloroform, düşük kaynama noktasından (61,2º C) ve uçuculuğundan dolayı hızlı bir şekilde kurur ve işleme zamanını kısaltır. Klorobenzenin ise kaynama noktası 131º C dir ve dolayısıyla kloroforma göre daha geç kurur. Her ikisi de dönel kaplama gibi çözelti temelli yöntemler için kullanılabilir. Tezde organik çözücü olarak kullanılmak üzere kloroform ve klorobenzen Merck firmasından temin edildi.

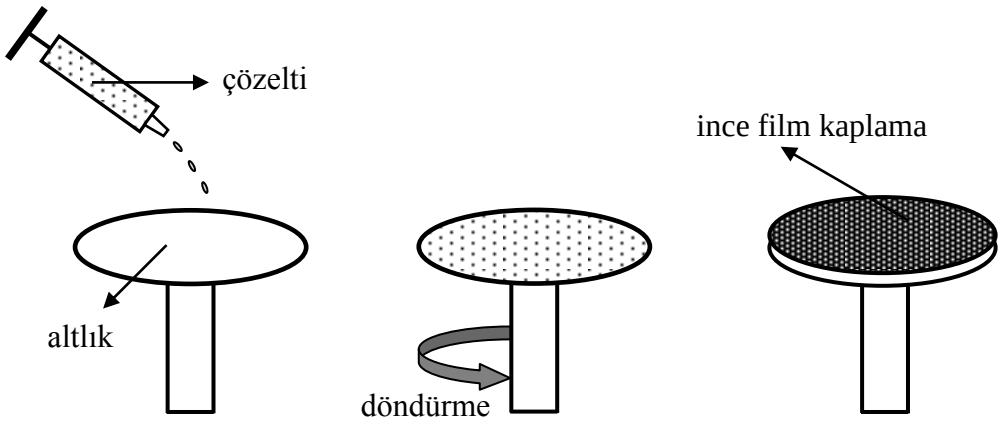
### 4.2. Kullanılan Cihazlar

Güneş pillerinde kullanılan aktif tabakaların üretilmesi, karekterizasyonları ile bu fimler kullanılarak üretilen güneş pillerinin verimi ve özelliklerinin incelenmesi için aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

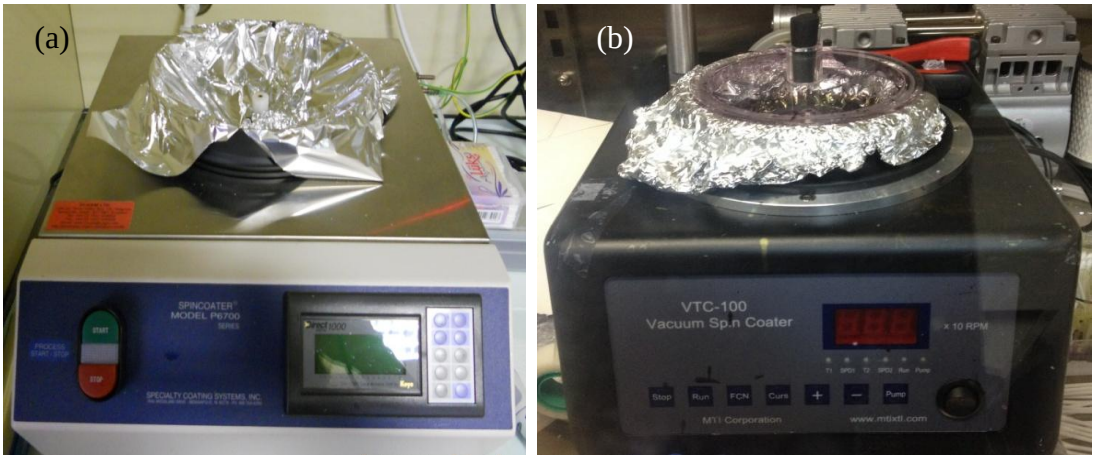
#### 4.2.1. Dönel kaplama cihazı

Dönel kaplama yöntemi, çözeltiden düzgün ince film hazırlamak için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. Bu kaplama yönteminde, belirli bir hızla döndürülen altlık üzerine damlatılan çözelti, merkezcil kuvvetinin etkisi ile katı yüzey üzerinde yayılarak ince bir film oluşturmaktadır. Şekil 4.5'de dönel kaplama yöntemi için kullanılan cihazların şematik şekilleri ve Şekil 4.6'da resimleri gösterilmektedir. Bir motor yardımıyla dönmesi sağlanan altlığın ince film üretimi sırasında yüksek devirli dönme etkisi ile savrulmasını önlemek için bir vakum pompası kullanılmaktadır. Elektronik kontrol ünitesi ile altlığın dönme hızı, dönme süresi ve istenen dönme hızına ulaşması için gereken ivme programlanabilmektedir.

Tipik olarak kaplama işlemi şu üç adımdan oluşur (Şekil 4.5): 1) altlık üzerine yerleştirilen malzemenin tam ortasına ya da her tarafına çözelti damlatılır, 2) istenilen döndürme hızlarında (ya sabit açısal hızla ya da artırımlı açısal hızlarda döndürülerek) fazla çözelti uzaklaştırılır, 3) çözelti yayılır ve çözeltinin içindeki çözücünün buharlaşması ile kaplama işlemi tamamlanır. Altlığın dönme hızı, oluşacak olan ince filmin kalınlığını belirleyeceği için ince film üretiminin en önemli değişkenlerinden biridir. İnce filmin kalınlığına dönme hızının yanı sıra çözeltinin viskozluğu, altlığın dönme süresi ve çözücünün buharlaşma hızının da etkisi vardır.




Şekil 4.5. Dönel kaplama ince film üretim sisteminin şematik şekli




Şekil 4.6. (a)Dönel Kaplama Cihazı ( Spin Coater P6700) (b) GB içindeki Dönel kaplama cihazı (MTI / VTC-100)

Çalışmada kullanılan Spin Coater P6700 dönel kaplama cihazına ait bazı teknik özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Küçük boyutlu örneklerden yaklaşık 8 cm boyutlu örneklere kadar kaplama yapabilmektedir.
- 3 adet programlanabilir basamağı vardır.
- 100-8000 rpm hızlarda döndürme yapabilir.
- Her bir basamak 999 saniyeye kadar ayarlanabilir.
- Hızlanma ve yavaşlama zaman aralığı 1-30 s dir.
- MTI/VTC-100 dönel kaplama cihazının ise;
- Maksimum 8 cm boyutlarında örnekler için kaplama yapılabilir.
- Kaplama hızı 500-8000 rpm arasında ve kaplama süresi 1-60 s arasında programlanabilir temel özellikleri vardır.

### 4.2.2. Manyetik karıştırıcı

Geniş tablası üzerine konabilen kaplar içerisindeki sıvıların, oluşturulan manyetik alan etkisiyle karıştırılmasını ve tabla içindeki ısıtıcılar sayesinde ısıtılmasını sağlayan bir cihazıdır. Karıştırma hızı ve sıcaklık ayarı ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir. Aktif tabaka çözeltilerinin homojen olarak dağılmasını sağlamak için kullanılırlar. Şekil 4.7' de, deneysel çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcıların resimleri gösterilmektedir.

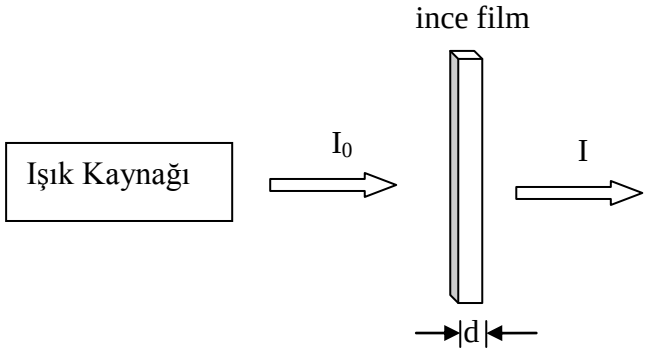



Şekil 4.7. Manyetik karıştırıcılar

### 4.2.3. Mor Ötesi ( UV ) - Görünür Bölge Spektrofotometresi

UV-Görünür Bölge spektrofotometresi, Mor ötesi (UV) (190-400 nm) ve Görünür bölge olan (400-700 nm) dalgaboyu aralıklarındaki elektromanyetik ışımanın, incelenen madde ile etkileşmesini inceleyen bir yöntemdir. İncelenen maddenin hangi dalga boyundaki ışımayı soğuracağı ise maddenin molekül yapısına bağlıdır. İletken polimerlerin ışığı soğurmasıyla, HOMO-LUMO seviyeleri arasında ($\pi$-$\pi^*$) ve ayrıca enerji aralığındaki elektronik durumlar arasında geçişler olur [160,161].

Şekil 4.8'de ince film veya çözelti üzerine gönderilen elektromanyetik ışığın madde tarafından soğurulması görülmektedir. Madde üzerine gönderilen ışık şiddeti $I_0$ ve madde ile etkileşmesinden sonraki şiddeti ise I ile gösterilmektedir. Böyle bir sistem için soğurma (A) ve geçirgenlik (T) değerleri Denklem (4.1) ve (4.2) ile belirlenir. Denklem (4.2), ayrıca sıvılar için soğurma ve geçirgenlik arasındaki ilişkiyi de vermektedir [162].




Şekil 4.8. Işığın madde ile etkileşimi

$$T=\frac{I}{I_0} \tag{4.1}$$

$$A=-\log\left(\frac{I}{I_0}\right)=-\log T \tag{4.2}$$

Sıvılarda kalınlığa bağlı olarak şiddet;

$$\frac{I}{I_0}=10^{-\alpha d} \tag{4.3}$$

ile tanımlandığından;

$$A=\alpha d=\varepsilon dc \tag{4.4}$$

elde edilir. Burada $\alpha$; soğurma katsayısı, d; sıvı ortamın kalınlığı, $\varepsilon$; molar soğurma katsayısı, c; sıvı içindeki soğurgan malzemenin konsantrasyonudur. İnce katı filmler için şiddet;

$$I=I_0 e^{-\alpha d} \tag{4.5}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bu durumda,

$$\frac{I}{I_0}=T=e^{-\alpha d} \tag{4.6}$$

$$A=\log\frac{I_0}{I}=\log\left(\frac{1}{T}\right)=\alpha.d.\log e \tag{4.7}$$

olur.

Böylece soğurum katsayısı için;

$$\alpha=\frac{A}{d}.\frac{1}{\log e}=2{,}303\frac{A}{d} \tag{4.8}$$

elde edilir.

Yukarıda görüldüğü gibi incelenen maddenin ince film olması durumunda soğurma ince filmin kalınlığı ile doğru orantılıdır ve kalınlık arttıkça artmaktadır. Bu özellik kullanılarak ince filmlerin yapısal özellikleri belirlenebilmektedir.

d kalınlıklı ince film örneğinin geçirgenlik spektrumundan soğurma katsayısı ($\alpha$), aşağıdaki formüllerle de hesaplanabilir:

$$T=\frac{I}{I_0}=\frac{(1-R)^2\exp(-\alpha d)}{1-R^2\exp(-2\alpha d)} \tag{4.9}$$

$\alpha d>>1$ ise;

$$T=\frac{I}{I_0}=(1-R)^2\exp(-\alpha d) \tag{4.10}$$

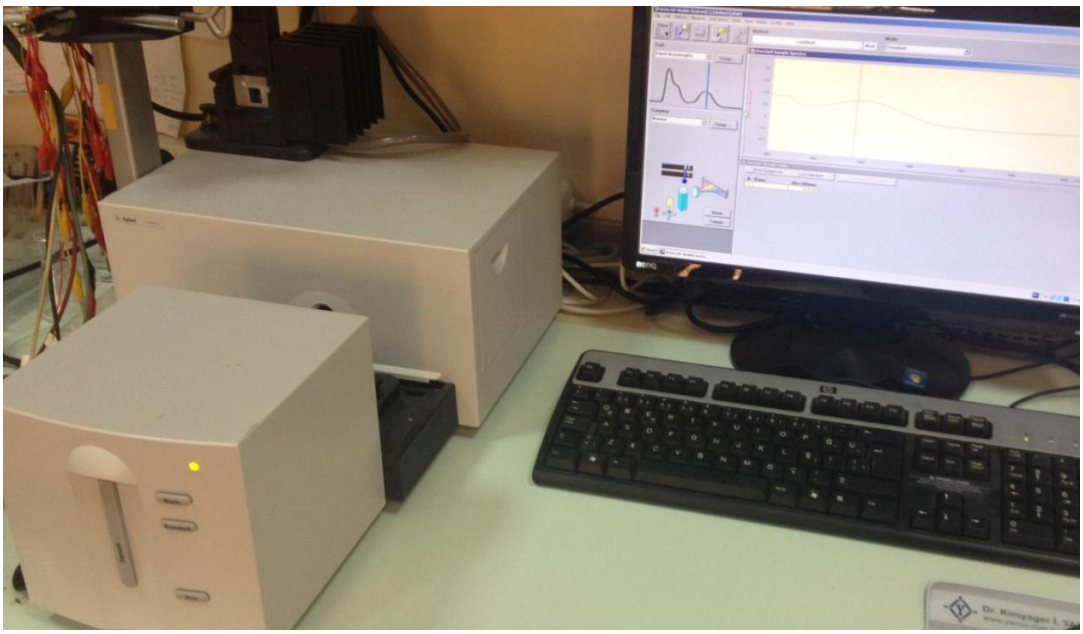
T örnegin optik geçirgenliği, $I_o$ örneğe gelen ışık şiddeti, I örnekten çıkan ışık şiddeti, d: incelenen ince filmin kalınlığı, $\alpha$ soğurma katsayısı, R ise yansıma katsayısıdır [163,164]. Yansıma katsayısı ise,

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{4.11}$$

ile elde edilir. Burada n, kullanılan dalga boyuna ait filmin kırılma indisidir.

Işığın belli optik yollardan geçirilmesi için ışık bölücü, mercek ve prizmalardan oluşan bir demet düzenleyicisi kullanılır. Kullanılan ışık kaynakları hidrojen, döteryum gaz boşalma lambaları, tungsten ve Xe lambalarıdır. Işık kaynağından elde edilen çok renkli ışığın tek renkli ışığa dönüştürülmesinde monokromatörler kullanılmaktadır. Örnekten geçen ışığın şiddetini ölçmek için genellikle fotovoltaik bir algılayıcı, fototüp ve fotoçoğaltıcılardan oluşan dedektörler kullanılır [165].

Çalışmada kullanılan Agilent 8453 UV-görünür bölge spektrofotometresi Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Uv-Vis Görünür Bölge Spektrofotometresi ( Agilent 8543 )

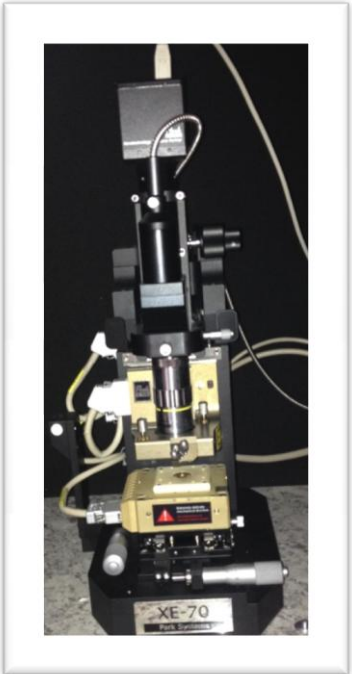
Agilen 8543 spektrofotometresine ait genel teknik özellikler aşağıda listelenmiştir:

Dalgaboyu aralığı : 190 nm - 1100 nm
Aralık genişliği : 1 nm
Dalgaboyu doğruluğu : < ± 0,5 nm
Dalgaboyu Tekrarlanabilirliliği : < ± 0,02 nm
Tipik tarama zamanı : 1,5 s
En kısa tarama zamanı : 0,1 s

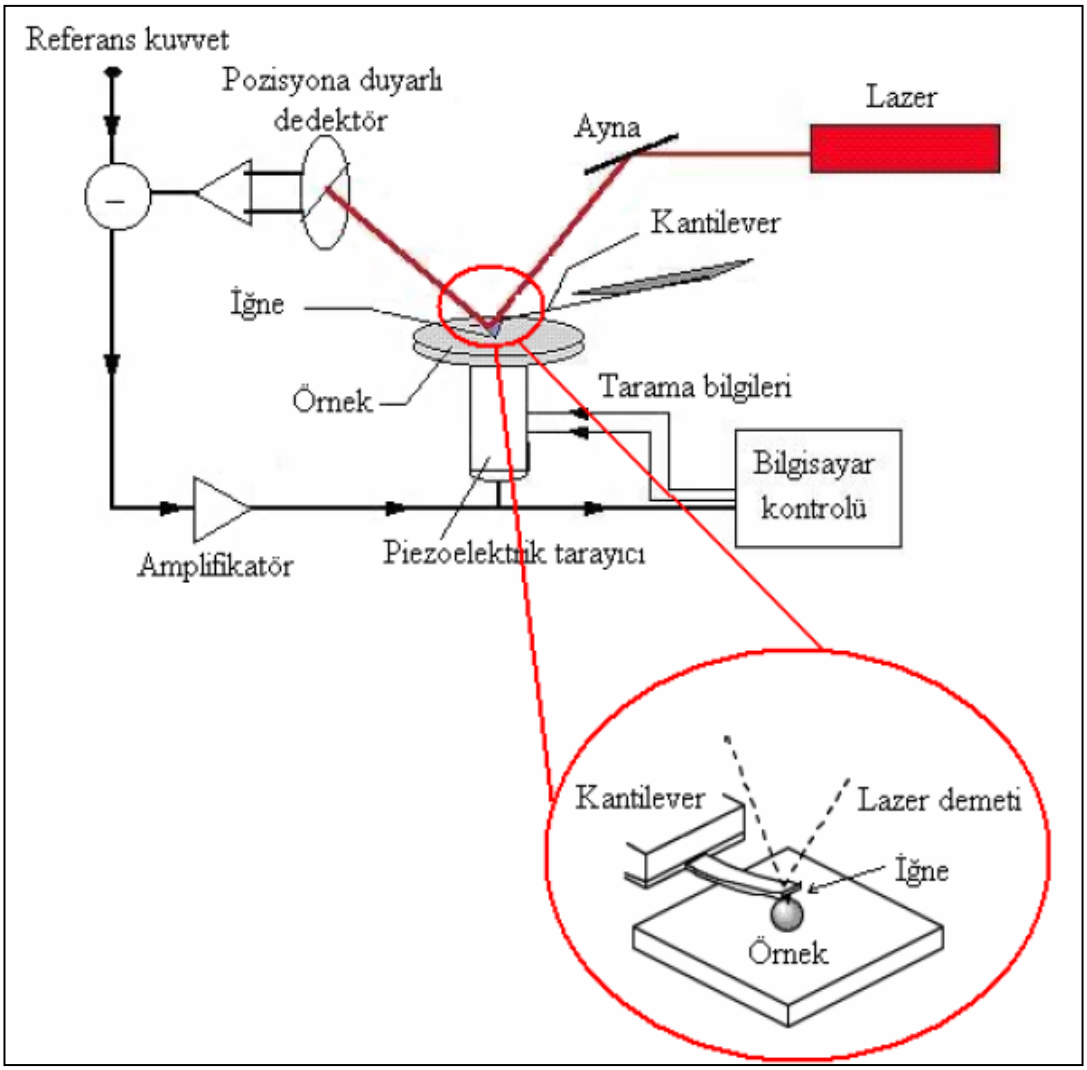
### 4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscope - AFM)

Güneş pillerinin aktif tabakasını oluşturan filmlerin yüzey görüntüleri, Park Sistem XE 70 Atomik Kuvvet Mikroskobu ile elde edildi (Şekil 4.10). İşlem "non-contact" modda gerçekleştirildi. Atomik kuvvet mikroskobu yüzeylerin iki veya üç boyutlu olarak mikrometre ve nanometre aralığında görüntülenmesini sağlayan bir yöntemdir. AFM'de örnek yüzeyini ölçmek için keskin bir ucu (iğne gibi) olan kantilever (iğne tutucu) kullanılır. Kantileverın ucu ve örnek yüzeyindeki atomlar arasındaki mesafeye bağlı olarak çekici veya itici kuvvetler/etkileşmeler oluşur. Bu kuvvetlerden/etkileşmelerden yararlanarak örnek yüzeyi tespit edilir. Kantileverın

ucu ve incelenen örnek yüzeyindeki atomlar arasındaki kuvvetler/etkileşmeler kantileverin eğilmesine ve sapmasına neden olmaktadır. Bu sapma sonucu iğne üzerine yansıtılan lazer demetinin gelen ve yansıyan demetleri arasında bir optik yol farkı meydana gelmekte ve bu optik yol bir detektör tarafından izlenmektedir. Elde edilen bilgilerin bilgisayara aktarılması ile yüzey görüntüsü elde edilmektedir. Şekil 4.11'de bir çok AFM'de olan temel konfigürasyonlar gösterilmektedir.

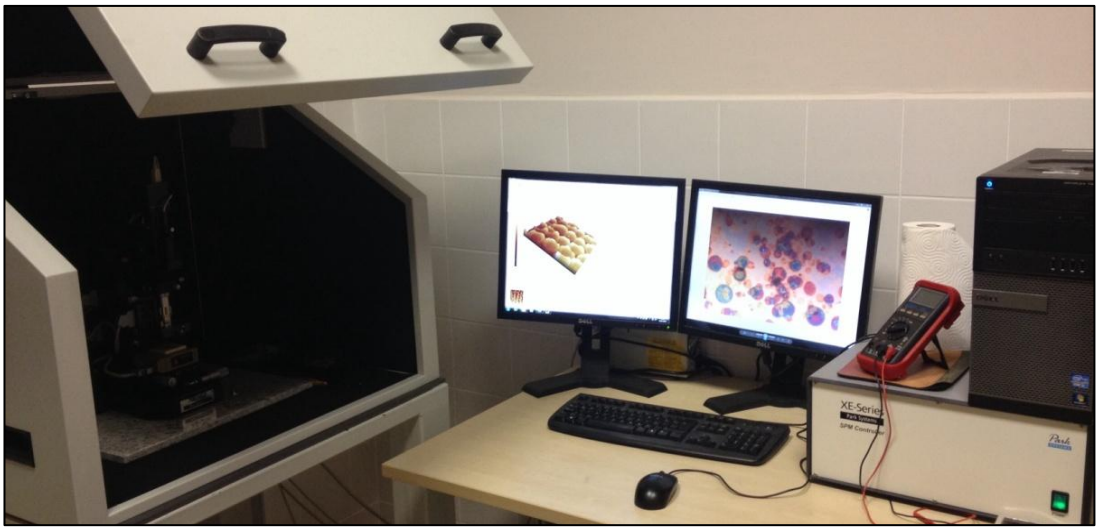



Şekil 4.10. Park System AFM XE-70




Şekil 4.11. Atomik kuvvet mikroskobunun temel elemanları [162]

AFM; temaslı, (contact) temassız (non-contact) ve titreşim (tapping) modu olmak üzere 3 farklı modda çalışabilmektedir. Temaslı modda ölçüm alınırken iğne ile örnek birbirlerine hafifçe temas edecek şekilde tutularak aralarındaki nanonewton mertebesindeki kuvvet sabit olacak şekilde ölçüm alınmaktadır. Temassız modda ise iğne ve örnek birbirlerine değmeyecek şekilde aralarındaki Van Der Waals kuvvetleri kullanılarak ölçüm alınmaktadır. Titreşim modunda iğne örnek üzerinde titreşim yaparken, tarayıcının her veri noktasında osilasyon yüksekliği sabit tutulurken dikey yöndeki hareket mesafesi haritalandırılarak görüntü elde edilmektedir. Titreşim modu ile, yumuşak örneklere zarar verme ihtimali yüksek olan temaslı mod ile yapılamayan ölçümler gerçekleştirilebilmektedir. Elde edilen AFM görüntüleri farklı açılardan incelenebilmektedir. AFM ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü Şekil 4.12'de verilmektedir.




Şekil 4.12. AFM Ölçüm sisteminin genel görüntüsü

Renklendirilerek görüntülenen iki ve üç boyutlu resimlerde yükseklik skalasının yanı sıra Atomik Kuvvet Mikroskoplarının yazılım programları kullanılarak filmin yüzeyinin pürüzlüğü rms cinsinden elde edilebilmektedir. rms değeri yüksek olan bir görüntünün daha pürüzlü olduğu bilinmektedir. Görüntü üzerinde seçilen iki nokta arasındaki doğrultu boyunca yüksekliğin değişimi incelenebilmektedir. Bunlara ek olarak eğer yüzey üzerinde parçacıklar var ise bu parçacıkların boyutları hakkında bilgi edinilebilmektedir [162]. Aşağıda XE-70 AFM cihazına ait bazı özellikler sıralanmıştır:

XY Taraması: max: 50µm x 50 µm ve min: 300 nm x 300 nm

Tarama seçenekleri mevcuttur

XY tarama çözünürlüğü : 0.02nm

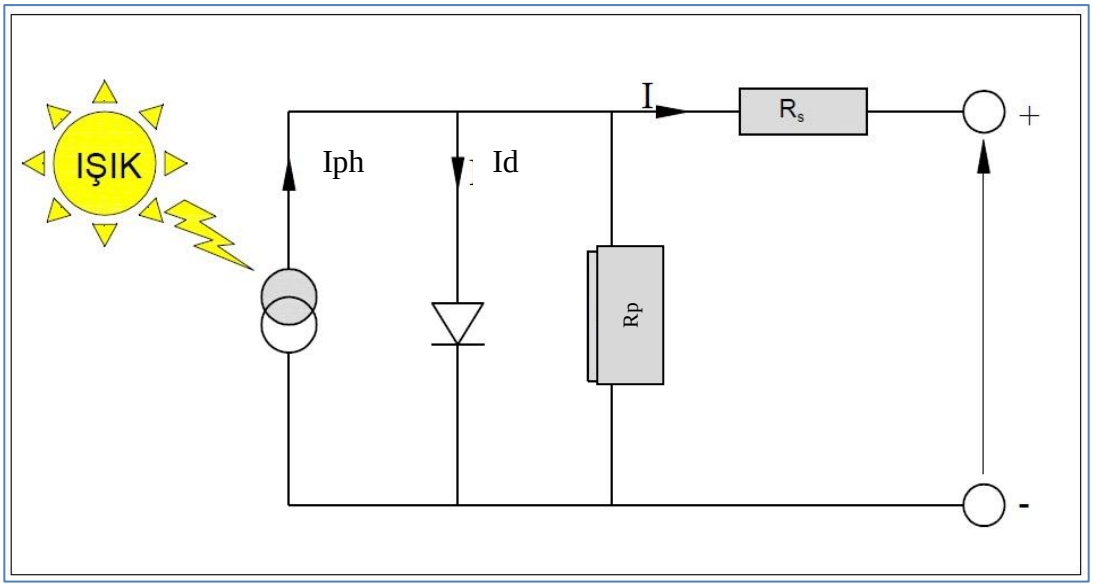
Z-taraması: 12µm

Optiksel Mikroskop: 800x

Modlar : Kontak , Non-Kontak , Tapping

### 4.2.5. Pikoampermetre

Fotovoltaik piller, genellikle aydınlık ve karanlıkta uygulanan gerilime göre degişen akımın ölçülmesi ile karakterize edilirler. Işınım altında ( aydınlıkta ) güneş pili, elektriksel bir devre gibi değerlendirilmektedir (Şekil 4.13).




Şekil 4.13. Organik bir güneş pilinin elektriksel devre şeması [166]

Bir güneş pilinin akım-gerilim karekteristikleri, Denklem (5.12) ile belirlenmektedir.

$$I(V)=I_{sat}\left(\exp\frac{eV}{\xi k_B T}-1\right)-I_{ph} \quad (4.12)$$

Burada I toplam akımı göstermektedir. $I_s$ diyodun doygunluk akımı ve $V_{th}$ ise termal gerilimdir. $I_{aydınlık}$'ın uygulanan gerilimden ($V_a$) bağımsız olduğu kabul edilir.

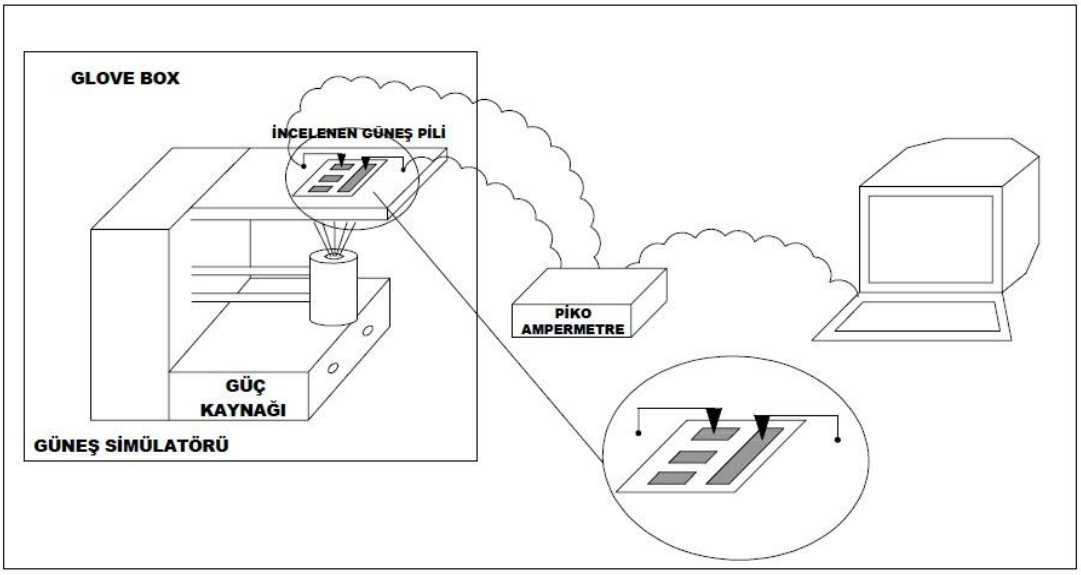
$$V_a=V+R_sI \quad (4.13)$$

Çalışmada pillerin akım-gerilim karekteristikleri KEITHLEY 6487 pikoampermetre ile elde edildi (Şekil 4.14). Bu cihaz, -/+ 505 V gerilim aralığında istenilen gerilimleri istenilen zaman aralıklarında uygulayarak malzemenin direncini ya da içinden geçen akımı 20 nA'den 20 mA'e kadar okuyabilmektedir. nA mertebesinde duyarlılığı ± %0,3 ve mA mertebesinde ± %0,1'dir. ± %0,1 hassasiyetle de gerilim ölçebilmektedir.

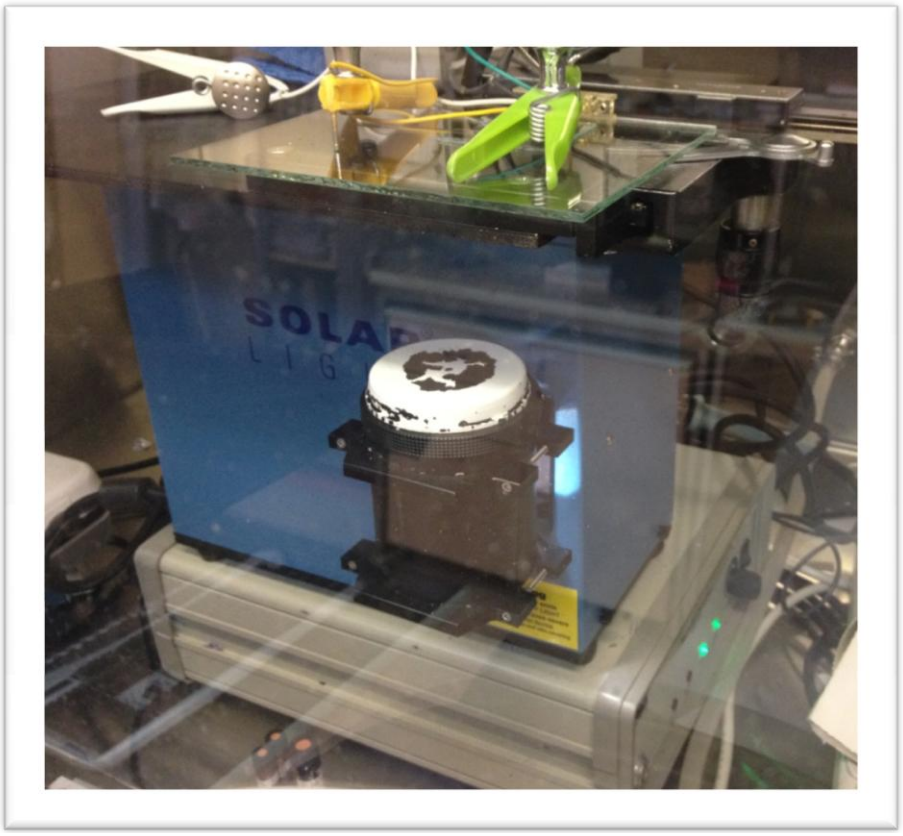



Şekil 4.14. KEITHLEY 6487 Pikoampermetre

Güneş pillerinin I-V karakteristiğini belirlemek için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir. I-V ölçümleri eldivenli kutu (Glove-Box- GB ) (Şekil 4.17) içindeki Solar Light XPS 150 solar simulator ( Şekil 4.16) kullanılarak AM 1.5 (100 mW/cm$^2$) koşullarında alındı. Şekil 4.18, GB içinde yer alan I-V ölçüm sisteminin genel bir görüntüsünü göstermektedir.



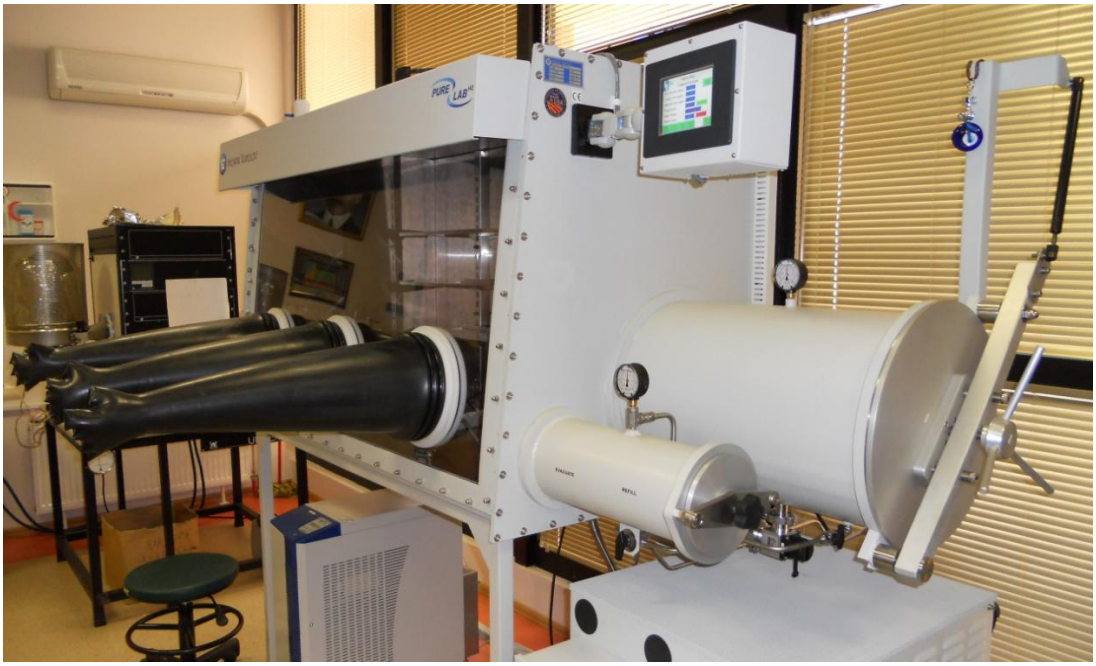

Şekil 4.15. I-V ölçüm sisteminin şematik gösterimi




Şekil 4.16. Solar Light Marka Güneş Simülatörü



Şekil 4.17. I-V ölçüm sisteminin genel görüntüsü



Şekil 4.18. Glove-Box sistemi

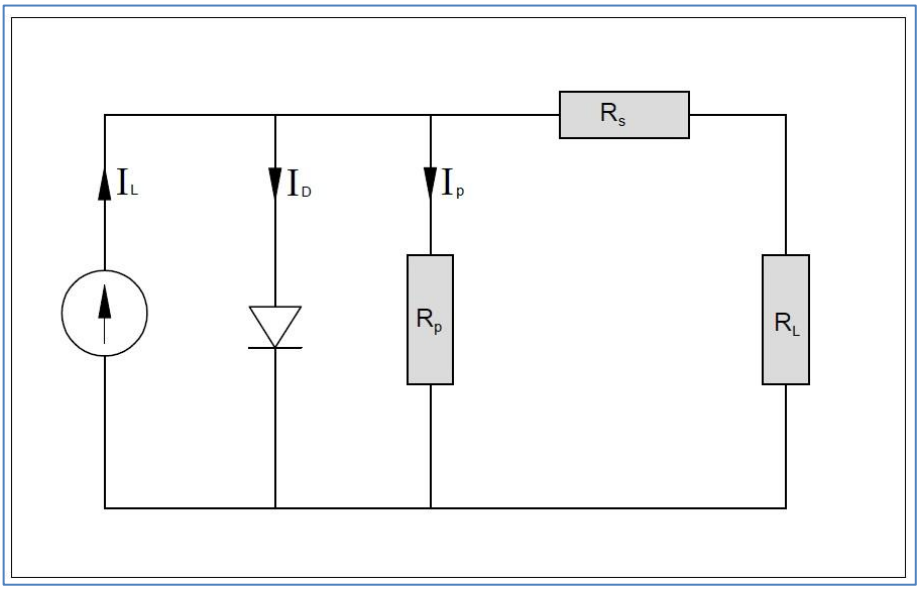
### 4.2.6. IPCE ( Incident Photon to Current Efficiency- Gelen Fotonun Akıma Dönüşüm Verimi ) cihazı

Güneş pillerinin IPCE ölçümleri için Oriel Quantum Efficieny Measurement Kiti kullanıldı. Foto aktif ortamın band aralığının büyüklüğüne ve biçimine bağlı olarak farklı soğurum spektrumuna sahip olması nedeniyle bu aktif ortama sahip güneş pillerinin ışık altında ürettikleri akımın ölçümü, pilleri karakterize etmek için gereklidir. Elde edilen sonuçlar, genellikle spektral tepki eğrisi ile dalga boyunun fonksiyonuna bağlı olarak kuantum verimi olarak ifade edilir.

Yarıiletken cihazlardaki band aralığı yapısı, dalgaboyuna bağlı bir soğurma özelliği kazandırır. Band aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonlar soğurulur. Soğurulan foton enerjisi ile elektrik akımını meydana getiren serbest yüklerin oluşumuna neden olan elektron-hol çiftleri oluşur.

QE (Quantum Efficiency - Kuantum Verimi) ve IPCE terimleri, gelen foton sayısının oluşan yük taşıyıcı sayısına oranını gösterir. QE, iç kuantum verimi (IQE) ve dış kuantum verimi (EQE) olarak iki farklı şekilde tanımlanabilir.

Fotovoltaik literatüründe, IPCE ve EQE aynıdır. IPCE veya EQE güneş pilinin dışına çıkabilen ve foto uyarımla elde edilen yük taşıyıcılarının sayısının gelen fotonların sayısına oranı olarak tanımlanır.




Şekil 4.19. IPCE için eşdeğer devre diyagramı

Eşdeğer devresinde kısa devre koşullarında, $V_{L=}0$ ve $I_L$-Id-Ip=$I_{sc}$'dir.
$I_{sc}=I_L-I_d-I_p$ değeri bir güneş pilinden elde edilebilecek en yüksek akımdır. $I_L$ ışık akımı, aydınlanma şiddeti ile artar. Fotonların dış devrede hangi oranda serbest yüke dönüştürüldüğünü betimleyen bir niceliği tanımlamak için $I_{sc}$'nin ışığın şiddetine bağlı olmasından hareket ediyoruz. Bu hareket noktasında spektral tepki,

$$SR(\lambda)=\frac{J_{sc}(\lambda)}{\phi(\lambda)} \tag{4.12}$$

ile tanımlanır. Burada $J_{sc}$, kısa devre akım yoğunluğu, $\phi$ ($\lambda$) ise aydınlatılmış alan başına ışığın şiddetidir. $J_{sc}$ A/m$^2$ biriminde, $\phi$ ($\lambda$) Watt/m$^2$ biriminde seçildiğinde spektral tepki A/W biriminde olur. Belli bir dalga boyunda, bir Watt'lık ışık şiddeti başına oluşan kısa devre akımı güneş pilinin spektral tepkisi olarak bilinir. EQE, bir fotonun enerjisi kullanılarak spektral tepkiden elde edilebilir.

$$EQE\ (\lambda)=SR(\lambda)\frac{hc}{q\lambda} \tag{4.13}$$

Ancak, bu yöntemle elde edilen EQE daha kısa dalga boylu (daha yüksek enerjili) fotonlar halinde;

$$SR(\lambda).\frac{hc}{q\lambda} \tag{4.14}$$

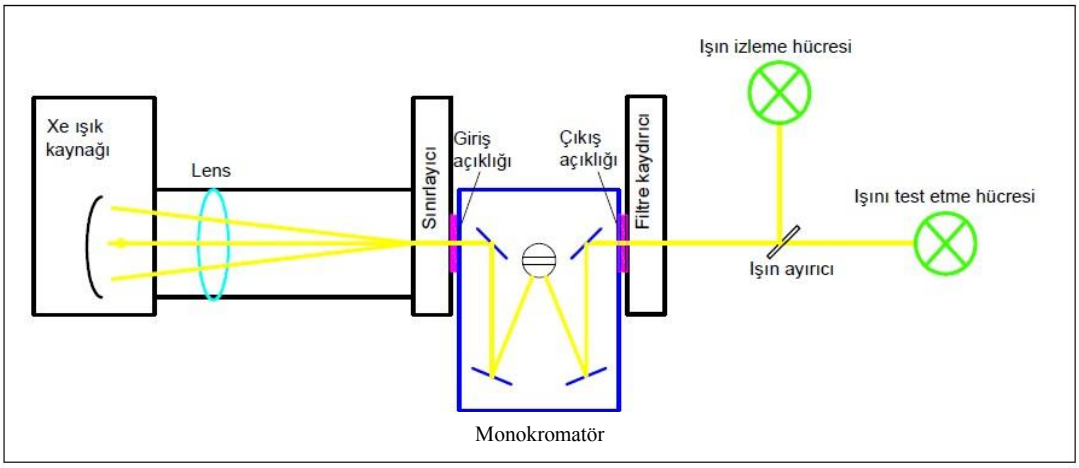
değerinden daha yüksek değerler verir. Bunun nedeni spektral tepkinin fotonların enerjisi ile ilgili olmasındandır. Oysa EQE doğrudan parçacıkların sayısı ile ilgilidir. Çıkış akımı da bu sayı ile orantılı olduğundan EQE doğrudan fotonların akım dönüşüm veriminin daha belirgin bir ölçümü olmaktadır. Sadece gerçek soğrulan fotonlar göz önüne alınırsa iç kuantum verimi;

$$IQE(\lambda)=\frac{EQE\ (\lambda)}{1-R(\lambda)-T(\lambda)} \tag{4.15}$$

ile verilir. Burada R ($\lambda$) yansıtılan ışığın kesri ve T ise iletilen ışığın kesrini göstermektedir. EQE=IPCE'nin $I_{sc}$ ve güneş piline gelen ışığın gücüne bağlı ifadesi Ek A'da elde edilmiştir.

Şekil 4.20, IPCE ölçüm sisteminin temel konfigürasyonunu gösterir. Bu konfigürasyonda, Xe bir ışık kaynağından chopped ışık, taramalı monokromatik ışığı oluşturmak için Cornerstone CS 260i'ye gönderilir. Işık yolu, test pile odaklanır (kalibre edilmiş Si pil). Ölçümü alıncak güneş pili ve kalibre edilmiş referans detektör digital lock-in amplifier ile birleştirilir. dış QE ölçümü için tek bir detektör kullanılır.

Detektöre üzerine gelen toplam optiksel güç, pil tarafından oluşturulan akım ile kıyaslanır. Şekil 4.21'de çalışmada kullanılan IPCE ölçüm sistemi gösterilmektedir.




Şekil 4.20. IPCE Ölçüm sisteminin şematik resmi



Şekil 4.21. IPCE Ölçüm sistemi

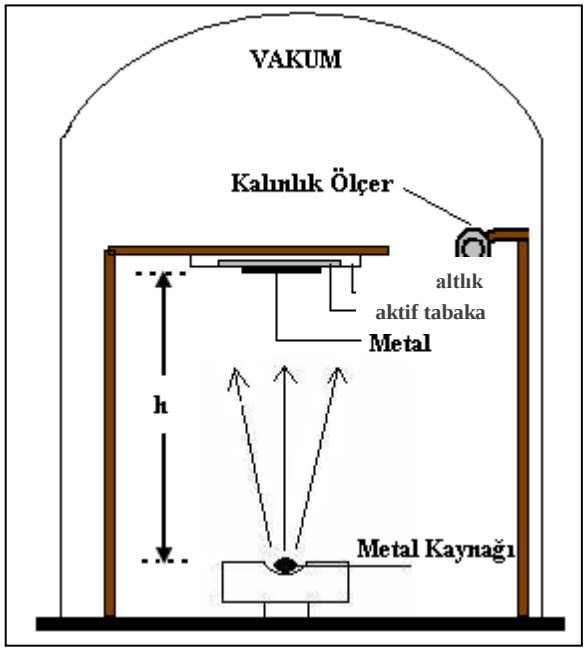
Çalışmada kullanılan IPCE cihazında 300W Xenon Işık Kaynağı kullanılmakta ve dalgaboyu ölçüm aralığı 350 nm-1100 nm arasındadır.

### 4.2.7. Buharlaştırma sistemi

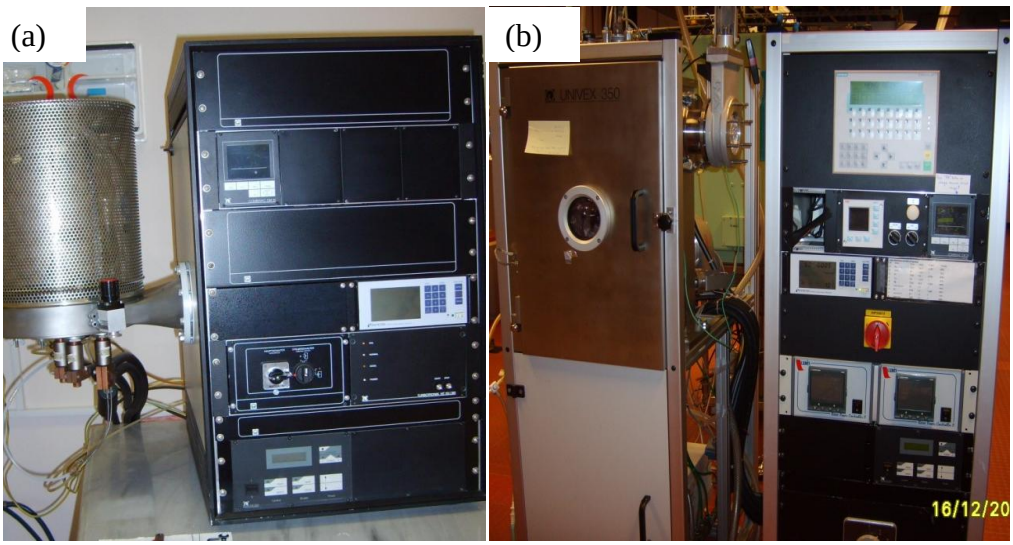
Bu çalışmada, hazırlanan "ITO/PEDOT:PSS/aktif tabaka" yapısı üzerine alüminyum, buharlaştırılarak kaplandı. Metal filmin kalınlığı “Deposition Controller, Inficon-Leybold cihazı ile buharlaştırma esnasında ölçüldü.

Yüksek vakum altında ($1.5x10^{-5}$ mbar) metal malzemelerin buharlaştırılması için UNIVEX 300 ve küçük moleküllerin buharlaştırılması için ise UNIVEX 450 cihazları kullanıldı (Şekil 4.23). Her iki kaplama işleminin şematik şekli Şekil 4.22' de görülmektedir.

Buharlaştırılmak istenen metal malzeme, uygun potaya yerleştirilir. Potadan yüksek akım geçirilerek ısınması sağlanır. Belirli bir sıcaklık değerine ulaştığında metal erimeye başlar ve aktif tabaka üzerine istenilen hızda ve kalınlıkta kaplanır.




Şekil 4.22. Al buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi [167]




Şekil 4.23. (a) UNIVEX 300 ve (b) UNIVEX 450 Buharlaştırma sistemleri

Buharlaştırma sisteminde turbomoleküler pompa ile yüksek vakum altında film kaplanabilir (>$10^{-6}$ mbar) Al, Au, Ag gibi malzemeler kolaylıkla kaplanabilmekte ve kaplanan filmin kalınlığı okunabilmektedir.

### 4.3. Güneş Pillerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları

Organik esaslı kompozitlerde fotonun soğurulmasıyla eksitonlar oluşur. Eksitonlar ara yüzeye yakın bir bölgedeyse, polimer-metal eklemi arasındaki potansiyel farktan dolayı birbirlerinden ayrılırlar. Işınım altında elektronların akseptörlere transferi, hollerin tercihen konjuge polimer içinden transferiyle birbirinden ayrılırlar. Bu işlem fotoindirgenmiş yük transferi olarak bilinir [168]. Fotoindirgenmiş yük transferinin keşfinden beri, güneş pilleri üretmek için çok çeşitli akseptör malzemeleri konjuge polimerler içine katılmıştır; örneğin PCBM, kuantum dotlar ve nanorodlar, tek duvarlı karbon nanotüpler gibi. Tipik bir cihaz, katkılı aktif tabakaların ITO ile metal kontak arasına yerleştirmesiyle yapılır.

Bu tür pillerde karbon nanotüp kullanımının bir kaç neden vardır. Karbon nanotüplerin aşırı yüksek yüzey alanları (~1600 $m^2/g$), eksiton ayrılımı için muazzam bir imkan sağlar. Çapları yaklaşık 1-5 nm ve uzunlukları bir kaç mikrometre olduğundan, çok büyük en/boy oranlarına sahiptirler (> 10 $^3$). Düşük katkılama seviyelerinde, perkolasyon ağları oluştururlar, bu sayede yüksek taşıyıcı mobilitesi sağlanır ve verimli yük transferi gerçekleşir.

Literatürde çalışılanlardan farklı olarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CNT/$C_{60}$/Al yapıda güneş pillerinde farklı bir çözücü ve karbon nanotüp kullanılarak literatüre katkı sağlanması amaçlandı.

Yapılan çalışmada, karbon nanotüp içeren güneş pili üretirken literatürde yaygın olarak kullanılan iki yapı üzerinde duruldu [5,12,22]: çift tabaka ve hacim heteroeklem yapı. Karbon nanotüplerin yukarıda sıralanan özelliklerinden dolayı, ilk olarak bir elektron akseptör olarak çift tabaka güneş pillerine ve kısa yollar sağlayan bir katkı/eksiton ayrılım bölgeleri olarak hacim heteroeklem güneş pillerine uygulanması klorobenzen ortak çözücüsü için gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, karbon nanotüplerin organik güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğine ve çevresel kararlılığına etkisi araştırıldı.

Çift tabaka yapıda güneş pillerinde organik akseptör tabakasının buharlaştıma yöntemi ile kaplanması gereği vardır. Çözelti yöntemiyle kaplama yapılması halinde çözücünün aktif tabaka içine girerek yapının sınırlarını belirsizleştirmesi ve çözücü ile birlikte akseptörün aktif tabaka içine girmesi söz konusudur. Çift tabaka yapıda, bu gibi olumsuzluklar istenmediğinden, buharlaştırma tekniği kaçınılmazdır. Üniversitemizin Araştırma Laboratuvarında organik molekül buharlaştırma sistemi olmadığından organik akseptör filmin buharlaştırılarak elde edilmesi LIOS (Linz Institute for Organic Solar Cells - Avusturya)'da gerçekleştirildi.

### 4.3.1. Çift tabaka güneş pilleri

CNT'ler ilk kez organik güneş pillerine çift katmanlı yapıyla (PPV[Poly(p-phenylene vinylene]-CNT), 1999 yılında Ago ve ark. tarafından uygulanmıştır [94]. CNT-konjuge polimer güneş pillerinin verimi %0,1 gibi çok düşük değerlerde kalmıştır. Ago ve ark. MWNT'yi hol toplayan elektrot gibi düşünerek yaptığı deneylerde elektron transferinin sağlanmadığı sonucuna varmışlardır.

2005 yılında Landi ve ark. SWNT ve P3OT (poly(3-octylthiophene) konjuge polimerini kullanarak esnek tabanlı PET/ITO/P3OT/P3OT:SWNT/Al çift tabaka yapıda ürettikleri güneş pilinin performansını incelemişlerdir. SWNT'yi konjuge polimer içine ağırlıkça %0,1 ve %1,0 olacak şekilde katmışlardır.

Ağırlıkça %1 SWNT katkısıyla referans güneş piline göre daha düşük akım yoğunluğu (0,12 mA/cm$^2$) fakat yüksek açık devre gerilimi (0,98 V) elde etmişlerdir [168]. 2007 yılında Hatton ve ark. ise, MWNT ile CuPc'ın ( bakır fıtalosiyanin ) suda çözünür türevini kullanarak bir kompozit elde etmişlerdir. Ve bu kompoziti çift tabaka güneş pillerinde donor malzemesi olarak kullanmışlardır. Ürettikleri pilin konfigürasyonu ITO/MWNT:TS-CuPc/$C_{60}$/Al şeklindedir. Elde ettikleri sonuçlara göre, referans ve katkılı güneş pillerinde akım yoğunluğu ve FF değişmemiştir. Sadece katkılı pildeki Voc değeri, referans pilinkine kıyasla yaklaşık 2,5 kat artmıştır [169].

Yapılan literatür çalışmalarından farklı olarak, MWNT'nin yaygın olarak çalışılan konjuge polimerlerden biri olan P3HT ile bir kompozitini oluşturduk ve $C_{60}$ ile birlikte çift tabaka güneş pili elde ettik. Buradaki amacımız, aktif tabaka içinde

dağılmış MWNT'nin eksitonları serbest yüklere ayrılmasına yardımcı olması beklentisi ile hem akım yoğunluğu ve FF'de hem de Voc'de artış yakalamaktır. Çalışmada kullanılan MWNT, KOÜ Kimya bölümünde üretildi [170]. En önemli motivasyonlarımızdan biri kendi bünyemizde karbon nanotüpü üretebilecek olmamızdı. Çünkü bu sayede çalışmanın seyrine göre karbon nanotüpün fonksiyonlaştırmasını verim artışı için isteğimize göre değiştirebilecektik.

#### 4.3.1.1. Çift tabaka güneş pili için referans güneş pillerinin üretilmesi

Katkılı çift tabaka güneş pillerinin fotovoltaik parametrelerini kıyaslayabilmek için, içinde karbon nanotüp bulunmayan referans güneş pillerine ihtiyacımız vardır. Çalışmada elektron akseptör malzeme olarak $C_{60}$ tercih edildi. Aslında güneş pillerindeki kaplama kolaylıklarından dolayı sıklıkla kullanılan elektron akseptör malzemesi PCBM'dir. Fakat çift tabaka yapı için uygun değildir. Çünkü PCBM'in çözündüğü çözücü aynı zamanda P3HT'yi de çözeceğinden kaplanan filmin yapısını bozmaktadır. Bu nedenden dolayı, buharlaştırılarak kaplanan $C_{60}$ molekülü kullanılmıştır.

Şekil 2.19'da şematik olarak çift tabaka güneş pillerinin yapısı gösterilmişti. Deneylerde en alt tabaka olarak şeffaf iletken elektrot yani ITO ile kaplanmış cam kullanıldı. ITO kaplı camın 1/3 lük kısmından ITO'nun kaldırılması (etching işlemi) için $HCl:HNO_3:H_2O$ (4,6: 0,4: 5) oranlarına sahip asit çözeltisi kullanıldı.

Bu işlemin yapılmasının nedeni iki kontağın birbiri ile temasını engellemektir. Daha sonra, çeşitli kimyasallar ile (helmanex-destile su-aseton-2-propanol-destile su) ultrasonik banyoda temizleme işlemi yapılan ITO kaplı cam üzerine PEDOT-PSS (poli stiren ile katkılanmış poly(etilen-dioksitiyofen) dönel kaplama tekniği ile sırasıyla 1500 rpm/s'de 20s ve 2000 rpm/s'de 40 s süre ile kaplandı. PEDOT-PSS, hem elektrotlara boşluk transferini kolaylaştırmak için hem de pürüzlü yapıya sahip ITO nun yüzeyini daha düzgün hale getirmek için kullanıldı. Kaplanan PEDOT-PSS filmi içindeki çözücünün tamamen buharlaşması için örnekler 140 °C de 15-20 dk sıcak altlık üzerine konularak kurutuldu. PEDOT-PSS in tamamen kuruması, pillerin verimliliğini etkileyen önemli faktörlerden biridir [171,172]. Buraya kadar anlatılan deneysel kısım bütün pillerin üretim aşamasında aynıdır.

Aktif tabaka için, 18 mg P3HT 1 ml klorobenzen içinde yaklaşık 3-4 saat karıştırıldı. Kuruyan PEDOT:PSS tabakası üzerine hazırlanan P3HT çözeltisi, 1000 rpm hızda 60 s boyunca dönel kaplama tekniği ile kaplandı. Daha sonra üzerine UNIVEX 450 buharlaştırma cihazı ile $C_{60}$ molekülü buharlaştırıldı. Al kontak yine buharlaştırma yöntemiyle $C_{60}$ üzerine kaplanarak çift tabaka referans güneş pili oluşturuldu. Referans pilin konfigürasyonu şu şekildedir:

Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT/$C_{60}$/Al

#### 4.3.1.2. Çift tabaka yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin üretimi

- Çift tabaka yapı için Karbon nanotüp Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, referans olarak belirlediğimiz literatürdeki konsantrasyon değerleri ile işe başlandı [37]. Dolayısıyla en iyi sonucu verdiği literatürden bilinen ağırlıkça %1'in altındaki karbon nanotüp konsantrasyonları kullanıldı. Çift tabaka yapıda ağırlıkça %1 ve %0,5 katkılı piller hazırlandı Ek-B'de çift tabaka için konsatrasyon hesapları bir örnek için verilmiştir.

- Karbon nanotüp içeren Aktif Tabakaların Hazırlanması

Donor malzemesi olarak 18 mg P3HT 1 ml klorobenzen içinde karıştırıldı. MWNT (multi-walled carbon nanotube - çok duvarlı karbon nanotüp), LIOS'taki glove box içinde bulunan hassas terazi ile tartılarak hazırlanan P3HT çözeltisine eklendi.

Oluşturulan toplam çözelti 3-4 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Tablo 4.1'de, P3HT/MWNT aktif tabaka çözeltilerinin ağırlık oranları gösterilmektedir.

Tablo 4.1. P3HT ile MWCNT kullanılarak hazırlanan aktif tabaka çözeltileri

| Aktif tabaka içindeki ağırlıkça MWNT Oranı | P3HT Miktarı (mg) | Çözücü Miktarı (ml) | Çözeltideki MWNT Mitarı (mg) |
|---|---|---|---|
| **%0** | 9 | 0,5 | 0 |
| **%0,5** | 20 | 1,2 | 0,1 |
| **%1** | 50 | 3,0 | 0,5 |

- Katkılı Güneş pillerinin çift tabaka yapıda oluşturulması

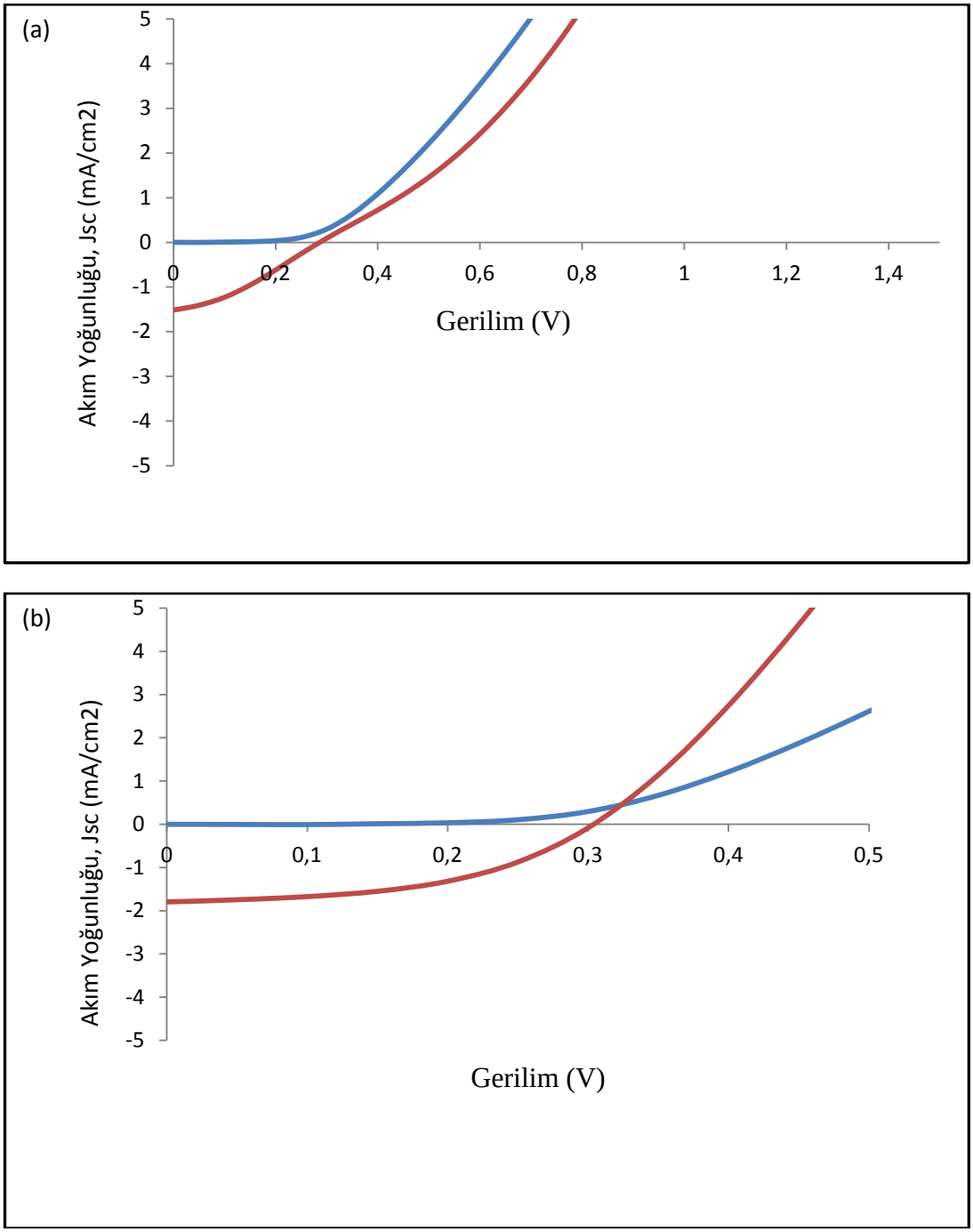
Karbon nanotüplü aktif tabaka çözeltileri, oda koşullarında PEDOT:PSS üzerine 1000 rpm/s hızında ve kaplama süresi 60s olacak şekilde dönel kaplama tekniği ile kaplandı. Örnekler Glove-Box içine alınarak 1-2 saat kurumaları için beklenildi. Kuruyan örnekler UNIVEX 450 cihazına özel maske ile yerleştirildi. Ve $C_{60}$ INFICON kalınlık ölçme cihazı ile yaklaşık 100 nm kalınlığında P3HT-MWNT filmi üzerine buharlaştırıldı. $C_{60}$ ile kaplama işlemi bittikten sonra örnekler hızlı bir şekilde Glove-Box içine alınarak bu sefer üst kontak Al kaplanması için, glove-box içinde bulunan metal buharlaştırma sistemine yerleştirildi. Ve uygun maske yardımıyla 100 nm Al kaplanarak karekterizasyonları yapıldı.

#### 4.3.1.3. Çift tabaka yapıdaki karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin karakterizasyonu

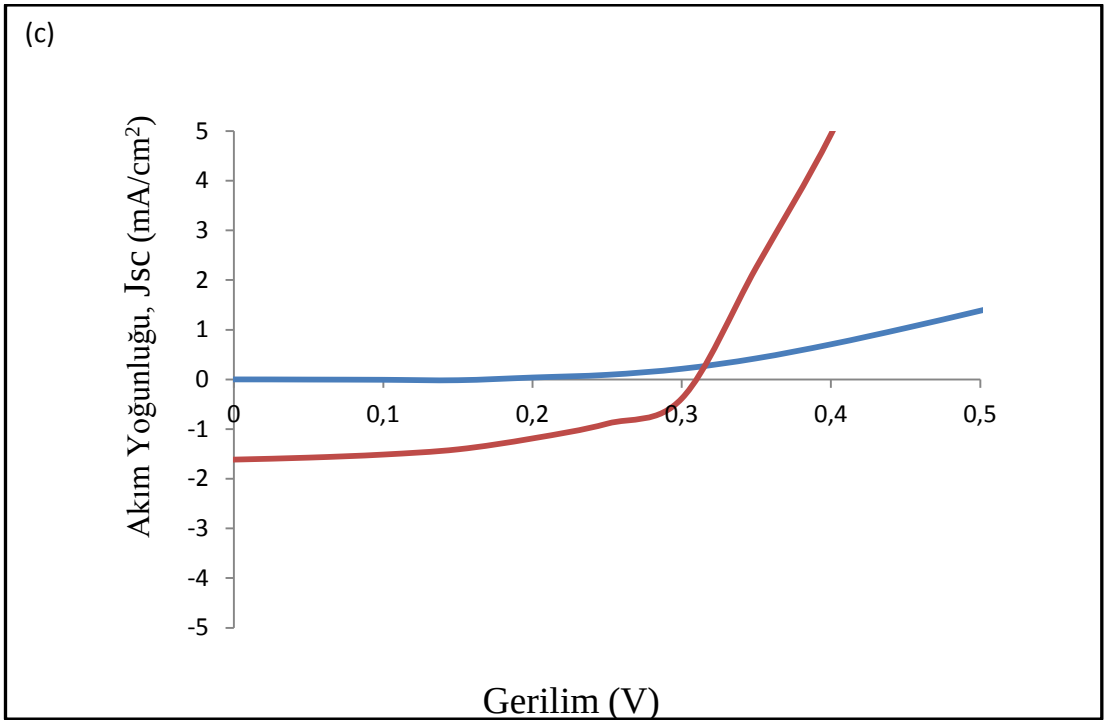
Çift tabaka referans güneş pillerinin literatürdeki güç dönüşüm verimlilik değerleri %0,2 ile %0,4 arasında değişmektedir [173-175]. Çift tabaka güneş pillerinde tek bir donor/akseptör yüzeyi olduğundan eksitonlar sadece bu arayüzeyde oluşabilmektedir. Dolayısıyla, bu arayüzeye uzak olan eksitonlar sınırlı difüzyon uzunluklarından dolayı rekombinasyona uğrayarak kaybolmaktadırlar. Bu sebepten dolayı P3HT yapısı içine MWNT katarak, eksitonların verimli bir şekilde arayüzeye ve elektrotlara ulaşması amaçlandı.

Li ve ark. 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, MWNT'i oktadeklamin ile fonksiyonlaştırarak çift tabaka güneş pilinde aktif tabakaya katmışlardır. ITO/PEDOT:PSS/P3HT/$C_{60}$ yapıdaki referans pile göre verimi ITO/PEDOT:PSS/P3HT-o-MWNT/$C_{60}$ yapısıyla % 0,4'ten %0,8'e yükseltmeyi başarmışlardır [175].

Karbon nanotüp katkısının P3HT:PCBM tabanlı çift tabaka yapıda organik güneş pillerinin verimine etkisinin incelenmesi için, ITO/PEDOT:PSS/P3HT-CNT/$C_{60}$/Al geometride üretilen pillerin akım gerilim karakteristikleri alındı. CNT katkılı ve katkısız pillerin akım-gerilim karakteristikleri Şekil 4.24, a,b,c'de gösterilmektedir. Tablo 4.2'de, güneş pillerinden elde edilen fotovoltaik parametreler verilmiştir.




Şekil 4.24. Dönel kaplama tekniği kullanılarak yapılan güneş pillerinde, MWNT'nin a) olmadığı (referans) b) %0,5 ve c) %1 oranlarında P3HT:PCBM çözeltisne katıldığı durumdaki I-V eğrileri




Şekil 4.24.(Devam) Dönel kaplama tekniği kullanılarak yapılan güneş pillerinde, MWCNT nin a) olmadığı (referans) b) %0,5 ve c)%1 oranlarında P3HT:PCBM çözeltisne katıldığı durumdaki I-V eğrileri

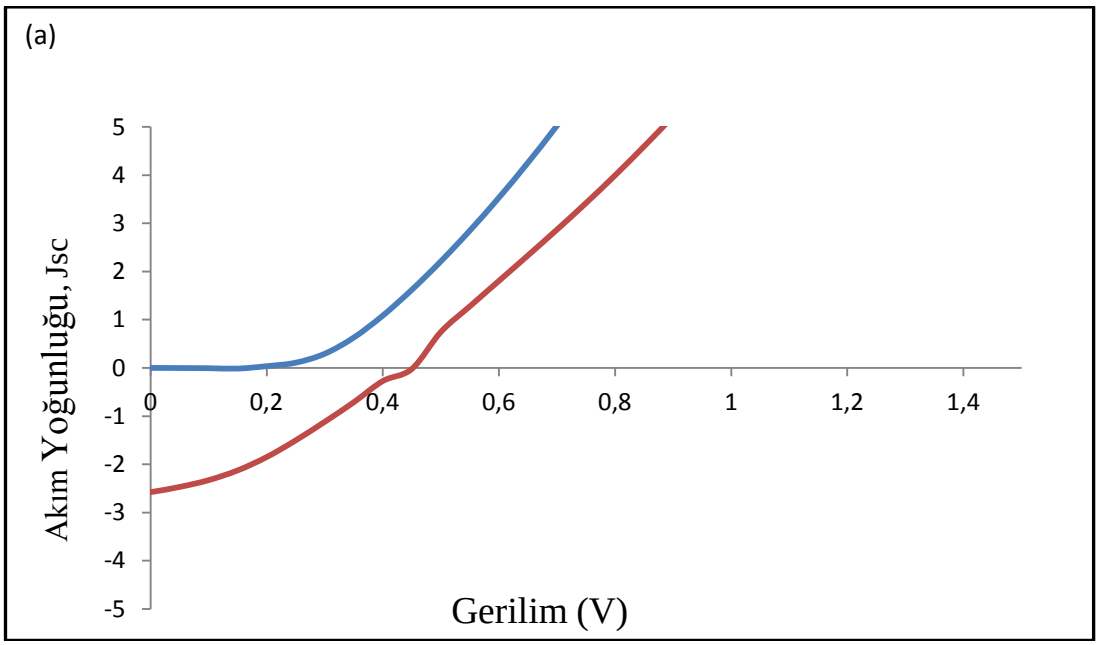
Tablo 4.2. Çift tabaka güneş pillerine ait fotovoltaik parametreler

| CNT Kons. | $J_{sc}$ (mA/cm$^2$) | $V_{oc}$ (V) | FF | η(%) |
|---|---|---|---|---|
| %0 | 1,54 | 0,3 | 0,32 | 0,14 |
| %0,5 | 1,8 | 0,3 | 0,49 | 0,26 |
| %1 | 1,55 | 0,3 | 0,49 | 0,22 |

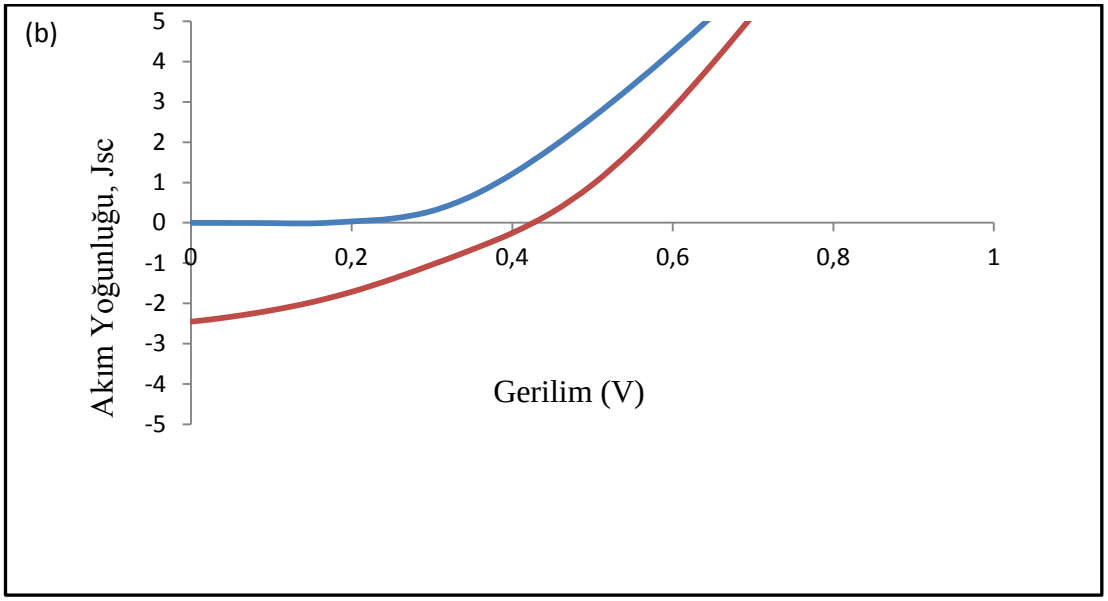
MWNT'nin eklenmesiyle akım yoğunluğunda %0,5 için, referans örneğine göre bir artış gözlenmektedir. Ancak daha yüksek katkı ( %1 ) için akım yoğunluğu tekrar azalmaktadır. Yüksek düzeydeki konsantrasyonda ise yük taşıyıcılarının serbest yolları artarken, yapı içindeki metal tuzaklar (metal kirlilikler) rekombinasyonu artırmakta ve böylece serbest yük taşıyıcılarının sayısı azalmaktadır [34]. $V_{oc}$ değeri sabit kalırken, FF'ler için bir sistematik bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, çok duvarlı karbon nanotüp katkısının çift tabakalı güneş pillerinde çok büyük değişikliğe neden olmadığını göstermiştir.

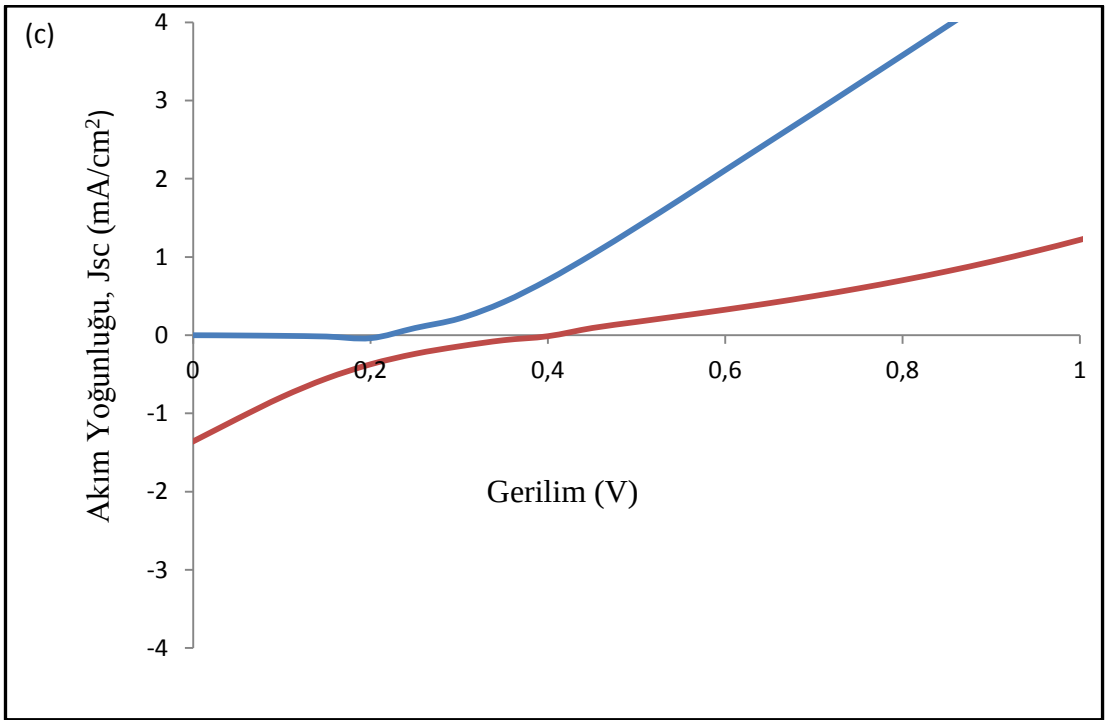
Diğer taraftan, tekrarlanabilirlik için yapılan deneylerde de benzer sistematik olmayan sonuçlar elde edildi. Bu durum üretilen karbon nanotüp içinde yüksek oranda metalik özellik gösteren kirliliklerin olması ile ve MWNT'lerin çözücü içinde iyi çözünmemeleri nedeniyle aktif tabakada yeteri kadar yer alamamaları ile açıklanabilir.

Üretilen pillere uygulanan ısıl işlemin, aktif tabakanın morfolojisini iyileştirdiği ve bundan dolayı verimde artış olduğu bilinmektedir [22,176]. Sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için hazırlanan aynı konsantrasyondaki pillere 150ºC'de 3dk ısıl işlem uygulandı (Şekil 4.25). Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3 de verilmiştir.




Şekil 4.25. 150ºC'de 3 dakika boyunca ısıl işleme maruz bırakılan (a) referans, (b) %0,5 MWNT katkılı ve (c) %1 MWNT katkılı pillerin J-V Eğrileri




Şekil 4.25.(Devam) 150ºC'de 3 dakika boyunca ısıl işleme maruz bırakılan (a) referans, (b) %0,5 MWNT katkılı ve (c) %1 MWNT katkılı pillerin J-V Eğrileri

Tablo 4.3. Tavlanan çift tabaka pillerin fotovoltaik parametreleri

| CNT Kons. | $J_{sc}$ (mA/cm$^2$) | $V_{oc}$ (V) | FF | η(%) |
|---|---|---|---|---|
| %0 | 2,58 | 0,45 | 0,323 | 0,37 |
| %0,5 | 2,45 | 0,4 | 0,323 | 0,316 |
| %1 | 1,35 | 0,4 | 0,153 | 0,08 |

Isıl işlem, çift tabaka yapıda hazırlanan güneş pillerinde akım yoğunluğu ve $V_{oc}$'yi artırmış fakat FF'ü azaltmıştır. Bunun yanı sıra, karbon nanotüp miktarına bağlı olarak %1'in altındaki konsantrasyonda verim artışı gözlendi.

Kullanılan karbon nanotüpün çözünmez oluşu birçok problemi beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin başlıcaları, aktif tabaka içinde homojen dağılmamaları, küme oluşturmaya eğilimli olmaları ve düzenli bir ağ oluşturamamaları sayılabilir. Nanotüplerin fonksiyonlaştırılmasıyla hem enerji seviyeleri değişebilmekte hem de aktif tabaka içine homojen olarak dağılabilmektedirler. Bu özelliklerden dolayı verimde artış sağlanabilmektedir [30]. Bu nedenle, bu tez çalışmasının bundan sonraki karbon nanotüp kullanılarak yapılacak hacim heteroeklem yapısı için, oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış çözünür tek duvarlı karbon nanotüp kullanılmasına karar verildi.

### 4.3.2 Hacim heteroeklem yapılı güneş pilleri

Verimli organik güneş pilleri, konjuge polimerler ile fuleren türevlerinin karışımıyla oluşturulan aktif tabakaya sahip hacim heteroeklem yapıda elde edilebilir [12,177]. Organik yarıiletkenlerdeki nanometre boyutundaki eksiton difüzyon uzunluklarından dolayı, iki bileşen arasındaki büyük arayüzeysel alan fotonla oluşan eksitonların ayrılmaları için gereklidir. Aynı zamanda bileşenlerin, elektrotlara yük taşınımı için elektrotlara kısa yollar oluşturması da beklenir. Faz ayrımının performans üzerindeki etkisi detaylı olarak P3HT ve PCBM'den oluşan hacim heteroeklem yapı için oldukça yoğun bir şekilde araştırılmıştır [22,177].

Hacim heteroeklem yapıdaki güneş pillerinde, CNT ilk olarak elektron akseptör malzeme gibi düşünülmüştür [33,34]. Ancak, fuleren ve türevleri kullanılarak yapılanlara göre çok düşük verim elde edilmiştir. 2006'da CNT ile yapılan BHJ yapıdaki pilde Kymakis ve ark. %0,2'lik (tavlama sonrası) bir verim elde etmişlerdir [35]. BHJ yapıda bugüne kadar ki en iyi verim (%0,52) olmuştur [36]. Bu çalışmada Lanzi ve ark.'nın yeni bir polimeri (poly[3,3’’’-di-(6-methoxyhexyl)-2,2’:5’,2’’:5’’,2’’’-qua-terthiophene) %3 SWNT ile karıştırarak pil üretmişlerdir. Bu deneyimlerden sonra, CNT'ler bu kez üçlü yapıda eksiton ayrılım yerleri ve yük taşınımına yardımcı olması bakımından BHJ'de 3.bileşen olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Farklı çalışma grupları farklı teknikler deneyerek verim artışı için çalışmalar yapmışlardır [37-39]. 2007 yılında Berson ve ark. yaptıkları çalışmayla akım yoğunluğunda %0,1'lik CNT katkısı ile artış yakalamışlardır [40]. 2008'de Kymakis ve ark. P3HT-PCBM: SWNT yi ( ağırlıkça 1:1:0.5 ) oranında karıştırırak BHJ yapıda güneş pili üreterek verimi %1'den %1,4'e çıkarmayı başarmışlardır [41]. Daha sonra Derbal 2011'de P3HT:PCBM'i (1:0,8-1ml klorobenzen içinde) ağırlıkça % 0,2 lik SWNT ile karıştırarak yaptığı BHJ yapıdaki pille, verimi %1,89'dan %2,85'e çıkarmayı başarmıştır [42]. Ju Min Lee ve ark. boron katkılı CNT'ler ile hacim heteroeklem yapıda %4,1'lik bir verime ulaşmışlardır [32].

Çalışmada, karbon nanotüpü 3. bileşen olarak hacim heteroeklem güneş pili yapısında kullandık. Amacımız, şimdiye kadar en iyi verim elde edilen hacim heteroeklem yapıdaki P3HT:PCBM güneş pilinin, karbon nanotüp katkısıyla rekombinasyon problemini ortadan kaldırmaktır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda kullanılan karbon nanotüplerin çözünmez oluşu film şekillenimini etkilediğinden yük taşınımı ve yüklerin ayrılması verimli bir şekilde gerçekleşememektedir. Bu problemi aşabilmek için, karbon nanotüpün çözünür olması gerekmektedir [16]. Bu da ancak karbon nanotüpün fonksiyonlaştırılması ile mümkündür [178]. Bundan dolayı, hacim heteroeklem yapıda kullanılmak üzere oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüpü (o-SWNT) satın aldık. Bu nanotüpü seçmemizde başlıca nedenlerden biri organik çözücülerde çözünür olmasıdır. Ayrıca daha önce hacim heteroeklem yapı güneş pillerinde hiç kullanılmamıştır.

#### 4.3.2.1. Hacim heteroeklem yapılı referans güneş pilinin üretilmesi

İlk olarak laboratuvarımızda çözücü olarak kloroform kullanılarak optimize edilen ağırlık konsantrasyonunda referans çözelti hazırlandı. Yani; aktif tabaka için 12 mg P3HT ve 6,5 mg PCBM tartılarak 1 ml kloroform içinde manyetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık 12 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra kurutulan PEDOT:PSS tabakası üzerine elde edilen P3HT-PCBM çözeltisi yine dönel kaplama tekniği ile 800 rpm hızda 60 s süre ile kaplandı. Son olarak Al, buharlaştırıma tekniği ile aktif tabaka üzerine kaplandı. Hacim heteroeklem yapı için elde edilen referans güneş pilinin konfigürasyonu şu şekildedir ve literatür ile aynı yapıdadır [22];
Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM/Al

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, kloroform çözücüsü kullanılarak elde edilen ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM/Al hacim heteroeklem yapı için ortalama akım yoğunluğu 8-12 mA/cm$^2$, FF genellikle 0,45 - 0,65 arasında optimize olmuştur. En yüksek Voc'nin ise 0,66 V civarında olduğu bulunmuştur [22]. Bu verilere göre güç dönüşüm verimliliği ortalama % 2 ile % 3 arasında değişmektedir.

#### 4.3.2.2. Hacim heteroeklem yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pillerinin üretilmesi

Tez çalışması tek ve çok duvarlı CNT'lerin KOÜ Kimya Bölümü laboratuvarında üretilmesine göre planlanmıştı. Bu amaca yönelik olarak üretilen MWNT'ler çift tabaka yapıda güneş pillerinde kullanıldı. Çift tabaka yapıda kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpün (MWNT) organik çözücüde çözünür hale getirilmesi için fonksiyonlaştırılması gerçekleştirilemedi Bu karbon nanotüplerin çözücü içinde çözünmesi ve böylece aktif ortam içinde düzgün dağılması zor olduğundan hacim heteroeklem yapıda MWNT'nin yerine fonksiyonlaştırılmış SWNT kullanıldı.

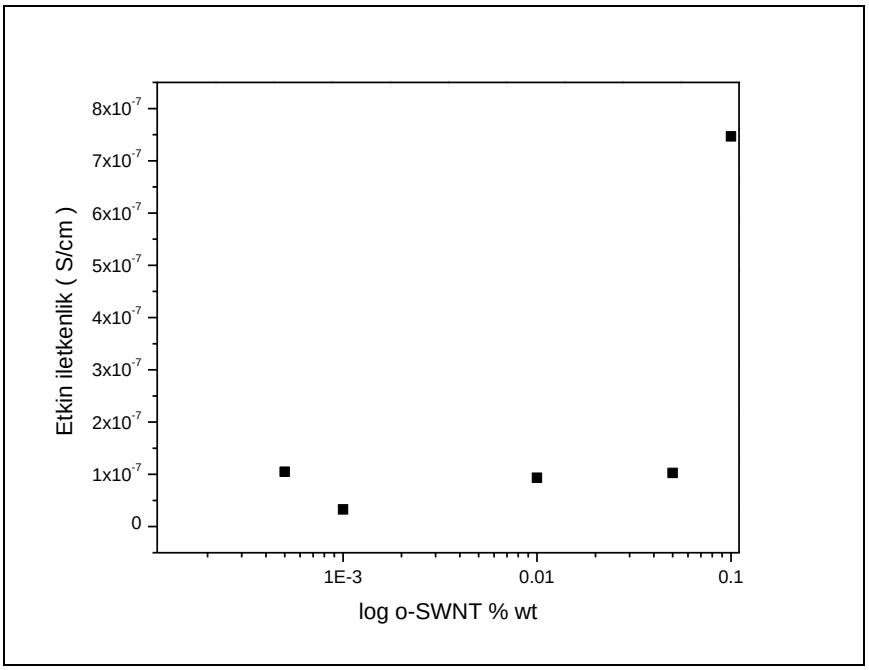
Çözünür olmayan nanotüplerin optoelektronik cihazlarda kullanılmaları için homojen olarak dağılmaları yük transferini verimli şekilde sağlamak için gerekmektedir. Karbon nanotüplerin homojen dağılmaları için yüksek enerjili ultrasonik problar kullanılmaktadır. Bu durum da polimer zincirine zarar vermektedir [24]. Bu nedenle çalışmada organik çözücüde çözünebilen fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüp tercih edildi. Bundan dolayı, Sigma-Aldrich firmasından aktif tabaka ile aynı organik çözücüde çözünür oktadeklamin ile fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüp alımına karar verildi.

- Karbon nanotüp konsantrasyonlarının belirlenmesi ve aktif tabakaların hazırlanması

Güneş pillerinde CNT katkısının verimi artırdığı bilinmektedir [28,32-42]. Ancak aşırı konsantrasyon ve dağılımdaki yerel birikmeler oluşan elektron ve hol çiftinin tekrar birleşmesi için aktif tabaka içinde yerel merkezler ve iletim kanalları oluşturacağı için konsantrasyon miktarının iyi belirlenmesi gerekmektedir.

CNT'nin homojen dağılımı ve yapının morfolojisi kullanılan çözücüye bağlı olduğu kadar çözünme özelliğine de bağlıdır. Deneme amaçlı ilk yapılan CNT katkılı güneş pillerinde yüksek düzeydeki katkılarda elektrotlar arası kısa devre olduğu görüldü. Bu nedenle öncelikle CNT katkılı güneş pilinin ileri yönde besleme durumunda CNT katkısı nedeni ile aşırı DC iletkenliğe geçtiği konsantrasyonun öncelikle belirlenmesi gerekir. Bunun için katkı oranı birbirinin katları olan farklı oranlarda ancak PEDOT:PSS içermeyen altı güneş pili I-V ölçümleri için üretildi.

Bu örneklerin karanlıkta ileri yönde besleme halinde I-V ölçümleri yapıldı. Şekil 4.26 bu katkı oranları için efektif iletkenliklerin değişimini vermektedir




Şekil 4.26. Farklı CNT konsantrasyonu ile hazırlanmış güneş pillerinin karanlıkta iletkenliklerinin konsantrasyona bağlı değişimleri

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi %0,1 düzeyinin üzerindeki katkı oranı ötesinde iletkenlik aşırı hızlı bir artma gösterdi. Bu katkı oranını aşan katkı oranlarına sahip örneklerle yapılan güneş pillerinde yüksek düzeyde iletkenlik nedeniyle oluşan rekombinasyon merkezlerinden dolayı çok küçük verim elde edildi. Bu nedenle CNT'nin verime etkisini araştırmak için ortamın iletkenliğini pek değiştirmeyen %0,01 düzeyinin altındaki ağırlık konsantrasyonları kullanıldı.

Çalışmada temel olarak %0,01 , %0,001, %0,001'lik ağırlık konsantrasyonlardaki katkı oranları için güneş pilleri yapıldı. En yüksek verim elde edilen ağırlıkça %0,001 konsantrasyonu için detaylı hesap Ek-B'de verilmiştir.

Tablo 4.4. P3HT:PCBM ve o-SWNT çözeltileri kullanılarak hazırlanan aktif tabaka çözeltileri

| Ağırlıkça aktif tabaka içindeki CNT oran | Alınan P3HT:PCBM çözelti miktarı | Alınan % CNT çözeltisi ve miktarı |
|---|---|---|
| | | |
| %0,1 | 200 µl | %0,01 - 37 µl |
| %0,05 | 200 µl | %0,01 - 18,5 µl |
| %0,01 | 200 µl | %0,001 - 37 µl |
| %0,005 | 200 µl | %0,001 – 18,5 µl |
| %0,001 | 200 µl | %0,0001 - 37 µl |
| %0,0005 | 200 µl | %0,0001 – 18,5 µl |
| %0,0001 | 200 µl | %0,0001 - 3,7 µl |

12 mg Regioregular P3HT ve 6,5 mg PCBM hassas terazide tartılarak vial şişe içerisine kondu. Üzerine 1 ml kloroform çözücüsü eklenerek Glove-Box içinde manyetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık 20 saat karıştırıldı. Çözücü olarak kloroformun tercih edilmesinin nedeni, satın alınan karbon nanotüpün kloroformda çözünür olmasıdır.

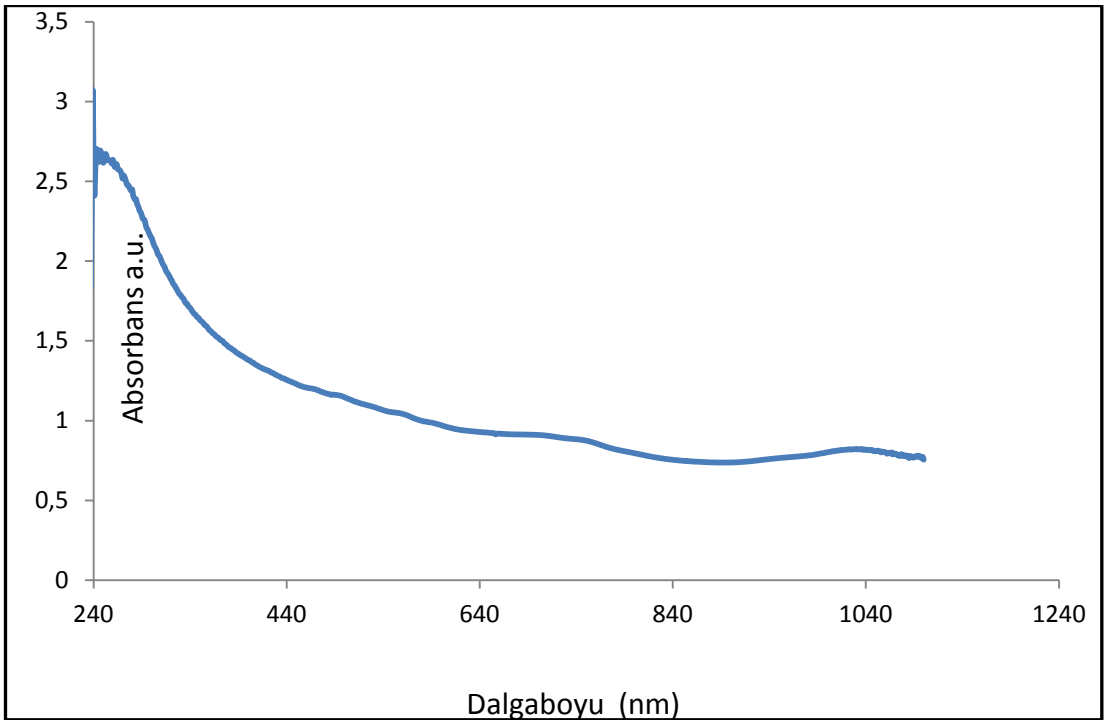
Ayrı bir şişede %1'lik (1 ml çözücü içinde 10 mg CNT) karbon nanotüp çözeltisi hazırlandı. Ve yine 20 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakıldı. Bu çözelti kullanılarak %0,1, %0,01,%0,001 ve %0,0001' lik karbon nanotüp çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan karbon nanotüp çözeltilerinden, P3HT:PCBM güneş pili çözeltisi içinde ağırlıkça 7 farklı o-SWNT içeren aktif tabaka çözeltileri hazırlanarak güneş pili denemeleri yapıldı (Tablo 4.4).

Bu oranlardan sadece üçü tercih edilerek deneylere devam edildi ( %0,01, %0,001 ve %0,0001 ). Bunun nedeni yukarıdaki kısımda ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Tablo 4.4, farklı CNT katkı oranları içeren P3HT:PCBM aktif tabakasının hazırlanışını özetlemektedir. Referans çözelti için hazırlanan ağırlıkça 12:8 mg (1 ml kloroform içinde) P3HT-PCBM çözeltisinden 200 µl alınarak üzerine 37 µl kloroform eklendi.

Amaç, çözelti derişimini aynı tutmaya çalışarak kalınlıkların aynı olmasını sağlamaktır.

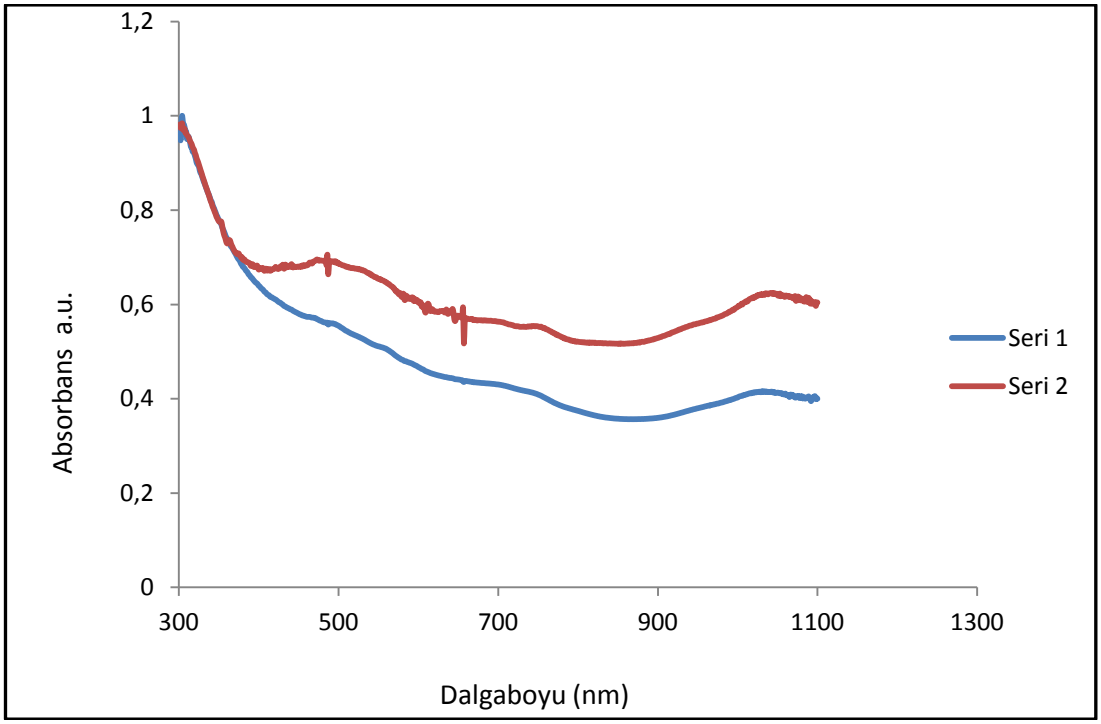
- Absorbans Sonuçları

Şekil 4.27, çözünmüş karbon nanotüpün (o-SWNT) kloroform içindeki soğurum spektrumunu göstermektedir. Spekturumda, SWNT'nin mor ötesi bölgede soğuruma sahip olduğu görülmektedir.




Şekil 4.27. Kloroform çözücüsü içinde dağılan karbon nanotüpe ait absorpsiyon eğrisi

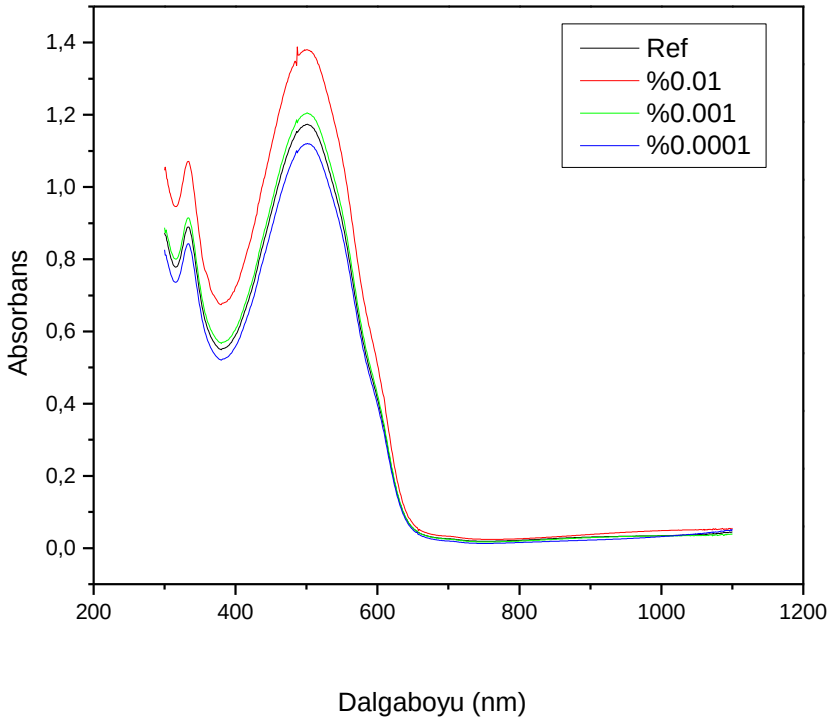
Şekil 4.27'de görüldüğü gibi, kloroform çözücüsü içinde karbon nanotüpün 250 nm belirgin bir piki, 720 nm ve 1035 nm'de de az da olsa iki piki görülmektedir.




Şekil 4.28. Kloroform çözücüsü ile hazırlanan o-SWNT çözeltisinin (%1'lik) damlatarak (seri 2) ve dönel kaplama (seri 1) yöntemleriyle kaplanmış filmlerine ait 1'e normalize edilmiş absorpsiyon eğrisi

Şekil 4.28, karbon nanotüpün kloroform içinde dağılmış çözeltisini kullanarak, ITO cam üzerine damlatarak ve dönel kaplama yöntemleriyle kaplanmış filmlerine ait soğurum eğrileridir. Her iki kaplama yöntemiyle alınan spektrum çözeltinin soğurum piklerinin oluştuğu dalga boylarında (720nm ve 1035 nm'de ) pik vermiştir.

Ağırlıkça %0,01 , %0,001 ve %0,0001 katkı miktarları ile fonksiyonlaştırılmış SWCNT katkılı P3HT-PCBM çözeltisi ve katkısız P3HT-PCBM çözeltisi (referans) ile ITO üzerine kaplanmış filmlerin absorbsiyon spektrumları Şekil 4.29'da gösterilmektedir.

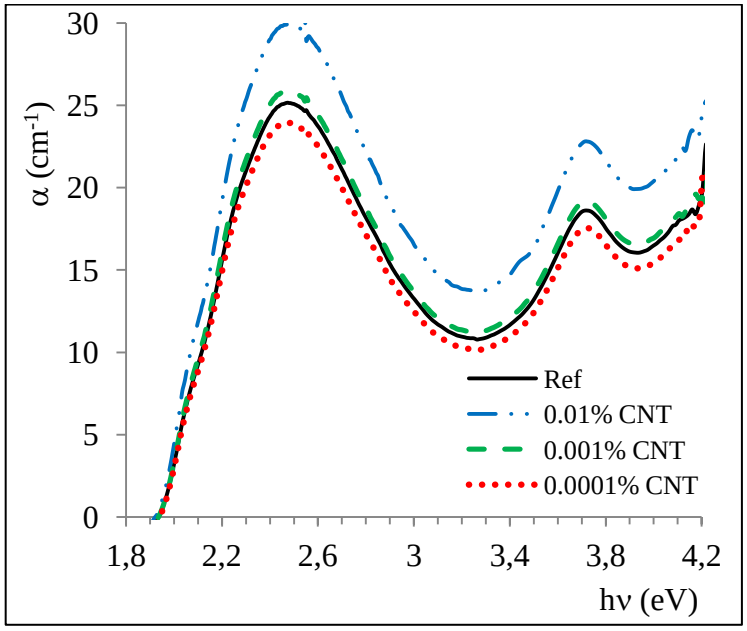



Şekil 4.29. Konsantrasyona bağlı P3HT-PCBM güneş piline ait absorbans eğrileri

Bilindiği gibi, P3HT-PCBM karışımının UV spekturumu iki pik verir [40,42,179]: birincisi 494 nm de P3HT ye ait geniş soğurum piki, öteki 332 nm de PCBM'den kaynaklanan dar soğurum pikidir. CNT'nün katılmasıyla soğurum piklerinin yeri değişmemiş ancak, rezonans soğurum piklerinin şiddeti karbon katkısı ile artmaktadır. Bu artış yapı içine giren CNT'nin gelen fotonlar için ayrı bir saçılma merkezleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır. CNT katkı miktarlarının hiçbiri aktif maddenin HOMO ve LUMO arasındaki enerji aralığını değiştirecek düzeylerde olmadığı söylenebilir. Ancak katkı miktarı optik soğurum hariç geçiş diğer adi soğurumu etkilemiştir. Yani karbon nanotüp katkısı pilin çalışma spektrumunu değiştirmemiştir.

ITO üzerine aynı devirde kaplanan katkılı katkısız bütün örneklerin film kalınlıkları AFM cihazı ile ölçülmüş ve filmlerin hepsi aynı derişimden ve aynı kaplama programı ile kaplandığından yakın kalınlıkta oldukları görülmüştür.

Şekil 4.30, örneklerin soğurum katsayısının gelen foton enerjisine göre değişimlerini göstermektedir. Soğurganlık katsayıları, absorbsiyon verileri, film kalınlıkları ve P3HT ve PCBM' e ait n referans değerleri kullanarak elde edildi [193].



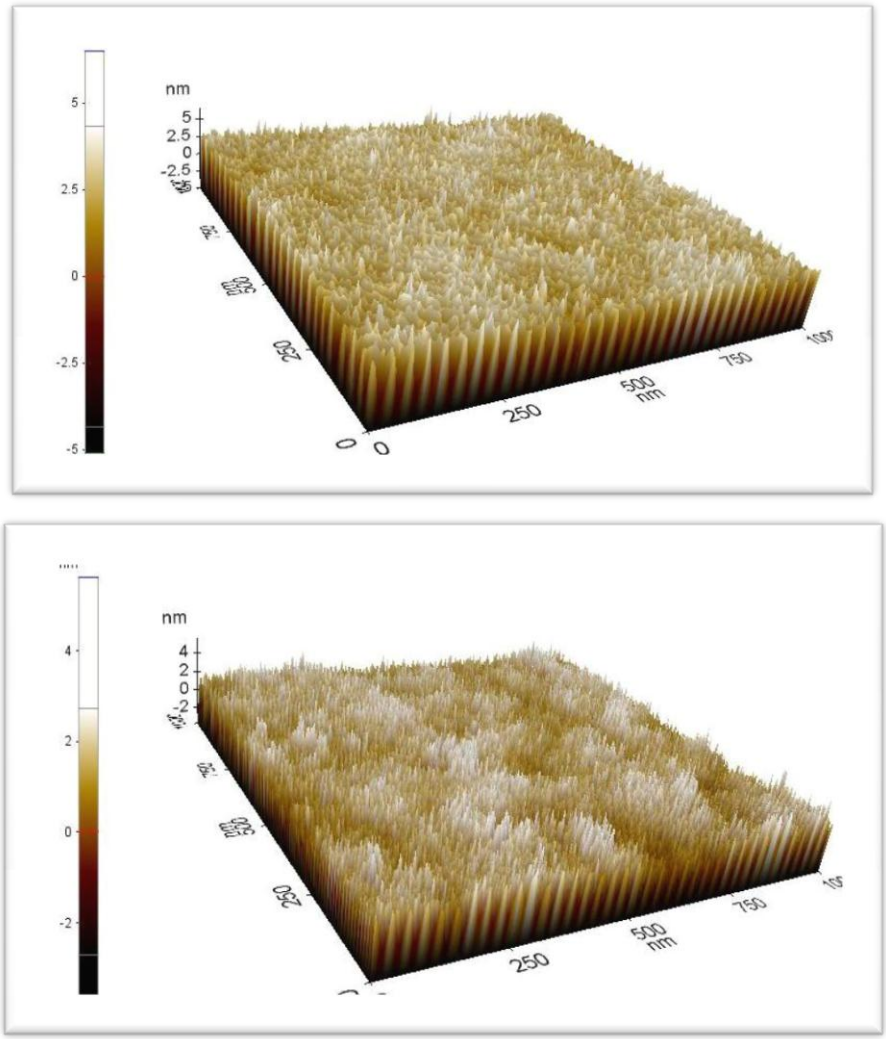

Şekil 4.30. Konsantrasyona bağlı P3HT-PCBM güneş piline ait enerjiye karşı soğurma katsayısı eğrisi

Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi 1,94 eV (639 nm) civarında π-π* geçişleri başlamakta ve eksiton yaratılmaktadır.

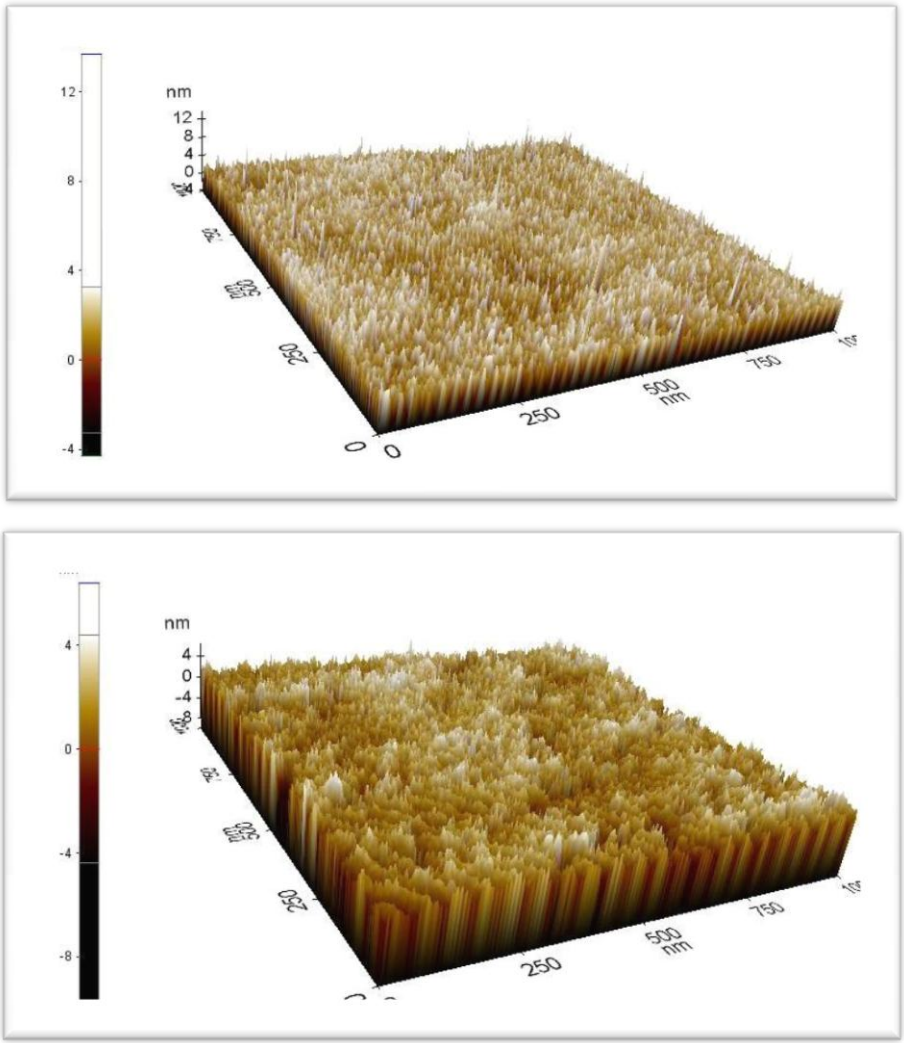
Bu geçiş noktasının tüm örneklerde hemen hemen aynı olması kullanılan konsantrasyonlarda CNT katkısının P3HT-PCBM'in bant yapısını değiştirmediğini gösterir. En yüksek soğurum katsayısı en yüksek karbon nanaotüp katkılı örnekte gözlenirken diğer örneklerdeki soğurum hemen hemen katkısız örneğe yakındır.

Lioudakis ve arkadaşları P3HT'nin soğurumunun karbon nanotüp konsantrasyonunun %25'den %65'e artırılmasıyla azaldığını göstermişlerdir [181]. Deneyimizde kullandığımız karbon nanotüp miktarı çok çok küçük olduğundan (<%0,01) ve bütün örneklerin kalınlıkları hemen hemen aynı olduğundan P3HT'nin soğurum değeri o-SWNT'den dolayı azalmayacaktır. Dolayısıyla soğurumdaki artış, film içinde karbon nanotüp katkısıyla düzensizliğin artmasından kaynaklanmaktadır.

- Film Morfolojsi




Şekil 4.31. CNT katkısının (a) %0 , (b) %0,01, (c) %0,001 ve (d) %0,0001 olduğu P3HT-PCBM güneş pillerinin aktif tabakalarına ait filmlerin AFM görüntüleri (Topografya)



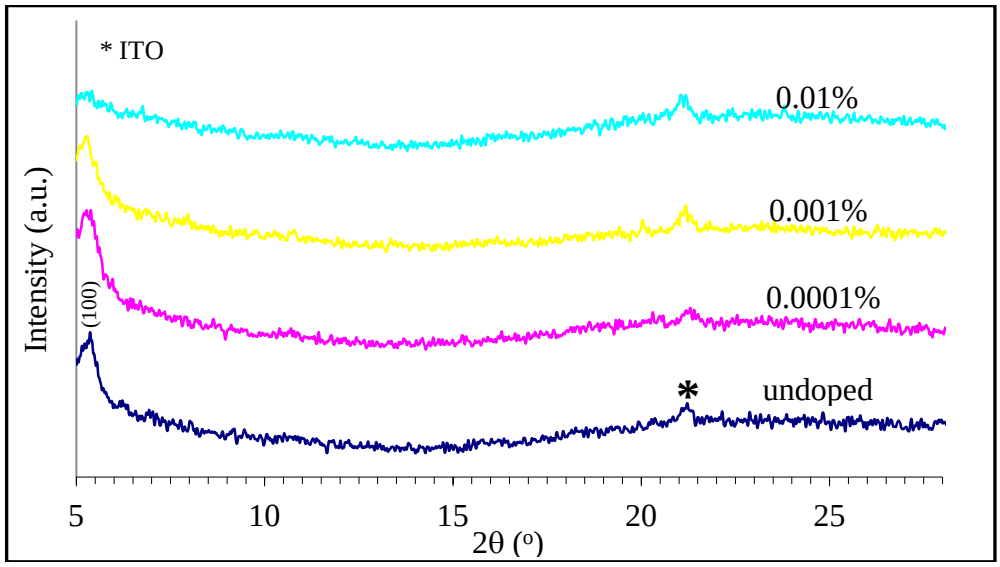

Şekil 4.31.(Devam) CNT katkısının (a) %0 , (b) %0,01, (c) %0,001 ve (d) %0,0001 olduğu P3HT-PCBM güneş pillerinin aktif tabakalarına ait filmlerin AFM görüntüleri ( Topografya )

SWNT katkılı ve katkısız olan filmlerin morfolojisi AFM ile incelendi. Şekil 4.31'de güneş pillerinin aktif tabkalarına ait filmlerin AFM görüntüleri gösterilmektedir. CNT eklenmesiyle filmlerin morfolojisi pek değişmemiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi, aktif tabaka ITO üzerine oldukça düzgün kaplanmıştır. Katkı oranın en fazla olduğu %0,01 lik filmde bile film yüzeyinin çoğunun taranmasına rağmen yüzey morfolojisinde herhangi bir karbon nanotüp izine rastlanamamıştır. Çünkü her üç konsantrasyon katkısı için de, polimer matris içindeki SWNT miktarı çok düşüktür ve bu küçük konsantrasyonlarda tamamen matris içine gömülmüş haldedirler [182].

Aktif tabaka içinde karbon nanotüp izine rastlamak için örneklerin yan kesitten SEM görüntüleri ve yüzeyden HR-TEM görüntülerine bakıldı. Fakat yine çok düşük katkı miktarlarından dolayı incelenen bölgede herhangi bir karbon nanotüp izine rastlanamadı. Bunun için aktif tabakanın tümünün taranması gerekir. Bu da oldukça zor bir işlemdir. Bir kaç mm'lik bölge içinde nanometrik boyutlardaki düşük konsantrasyonlu CNT'yi görmenin mümkün olamayacağı aşikardır. Aktif tabaka içinde CNT'yi göstermek için alternatif bir teknik kullanıldı.

- XRD karakterizasyonu

Aktif yapı içinde karbon nanotüpün varlığını göstermek için katkılı ve katkısız örneklerin XRD spektrumu alındı. Şekil 4.32, katkısız P3HT:PCBM ve seçilen katkı oranlarında o-SWNT katkılı P3HT:PCBM'in XRD spektrumunu göstermektedir.

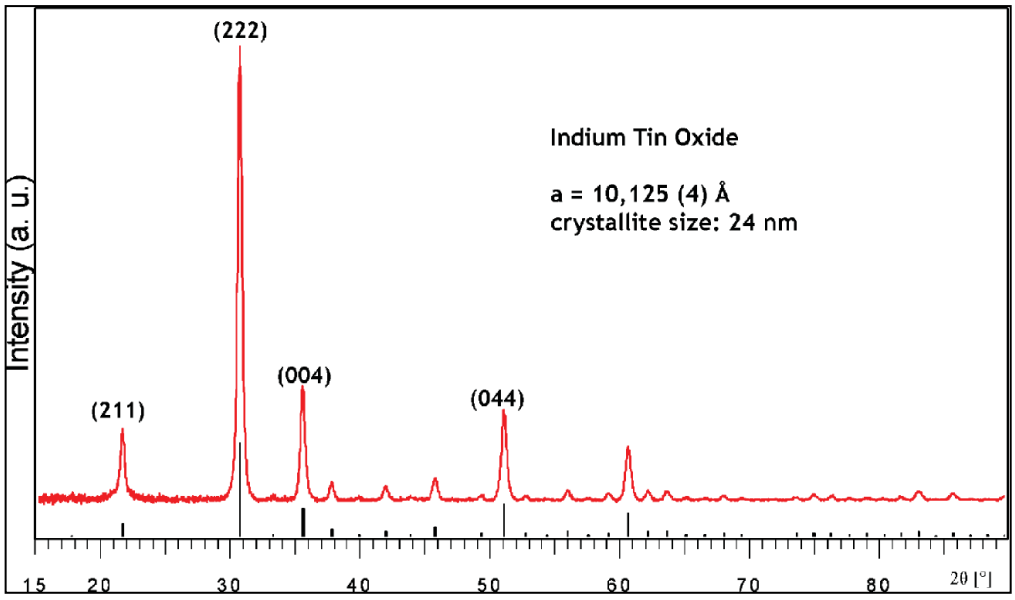



Şekil 4.32. Farklı o-SWNT konsantrasyonlarından oluşan P3HT-PCBM ve katkılı P3HT-PCBM filmlerinin X-ışını kırınım deseni

Şekil 4.32'den görüldüğü iki belirgin pik gözlenmektedir. 2Θ = 21,3º'deki (211) pik ITO'nun karakteristik pikidir. 2Θ ≈5,3◦'deki pik ise P3HT'deki alkil zincirlerinin birbiriyle kenetlenmesi ile ilişkin zincir düzenine karşılık gelen (100) pikidir. [183,184]. P3HT'nin (100) pik şiddetinin aktif ortamdaki o-SWNT konsanstrasyonun artması ile azaldığı görülmektedir.

Bu pikin azalmasının nedeni, o-SWNT'nin polimer zincirleri arasına yerleşerek, üç boyutlu düzeni bozmasından kaynaklanmaktadır. P3HT:PCBM oranı, tavlama sıcaklığı, katkılama oranı gibi fiziksel parametrelerin bu pikin şiddetini etkilediği bilinmektedir [183-186]. XRD spektrumu ile yapı içinde çok küçük ağırlık oranında bile olsa o-SWNT katkısının zincir düzenini önemli ölçüde etkilediği gösterilmiş olmaktadır.

Şekil 4.32'de görülen "*" ile belirtilmiş pik, ITO'nun karakteristik pikidir. 2Θ değerlerinin 80 º'ye kadar olduğu geniş spektrumuna baktığımızda ITO'ya ait daha çok pik görülmektedir. Şekil 4.33, literatürden alınan ITO'nun XRD grafiğini göstermektedir.




Şekil 4.33. ITO'nun XRD Grafiği [187]

- Güneş pillerinin hacim heteroeklem yapıda oluşturulması

"Referans güneş pillerinin hazırlanması" bölümünde (Bkz. Bölüm 4.3.1.1) ayrıntılı olarak anlatılan PEDOT:PSS'in kurumasına kadar olan kısım deneysel çalışmanın bu kısmında da aynıdır.

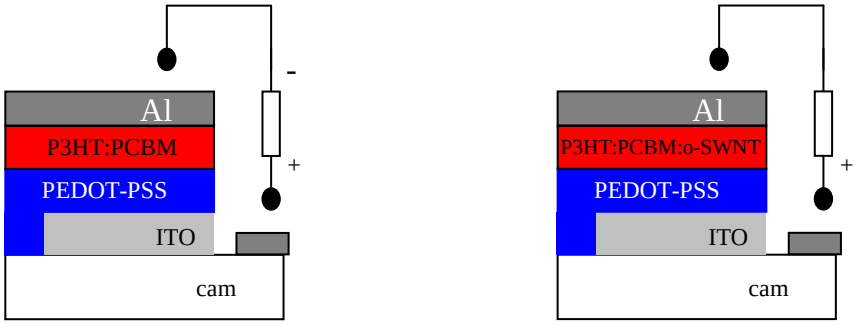
Hazırlanan katkılı aktif tabaka çözeltileri dönel kaplama tekniği kullanılarak 800 rpm/s hızda 60 s boyunca kurutulan PEDOT:PSS üzerine kaplandı. Aktif tabakanın kuruması için glove-box içinde yaklaşık 1 saat kurumaları beklendi.

Uygun maske yardımıyla üst kontak için Al, buharlaştırma tekniği ile 100 nm kalınlıkta olacak şekilde aktif tabaka üzerine kaplandı. Bu son haliyle örneklerin karekterizasyonları yapıldı. Hacim heteroeklem yapıda hazırlanan örneklerin şematik gösterimi Şekil 4.34'te verilmektedir. Konfigürasyonları ise;

ITO kaplı cam/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM/Al (referans güneş pili)

ITO kaplı cam/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM:o-SWNT/Al (katkılı güneş pili)

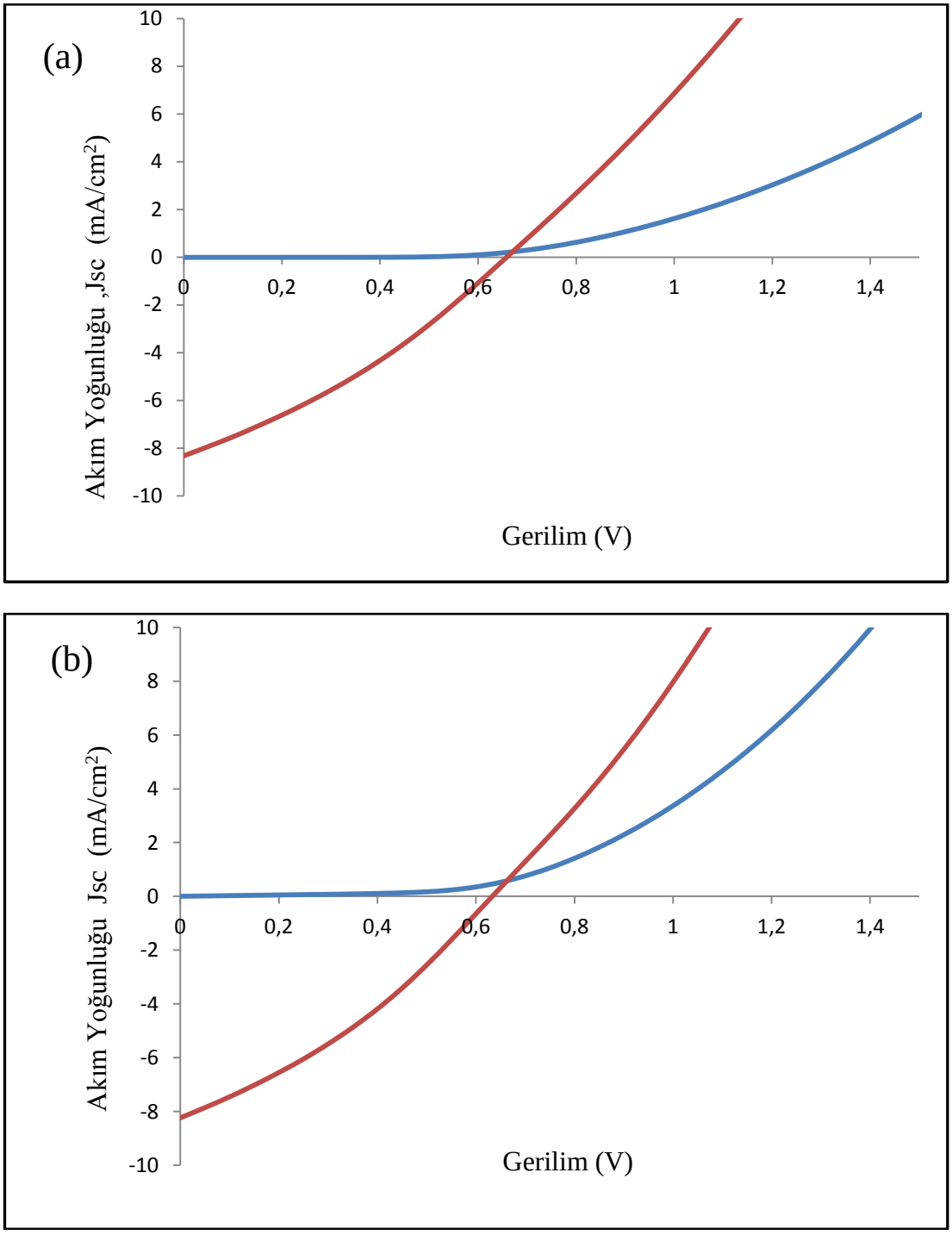
şeklindedir.



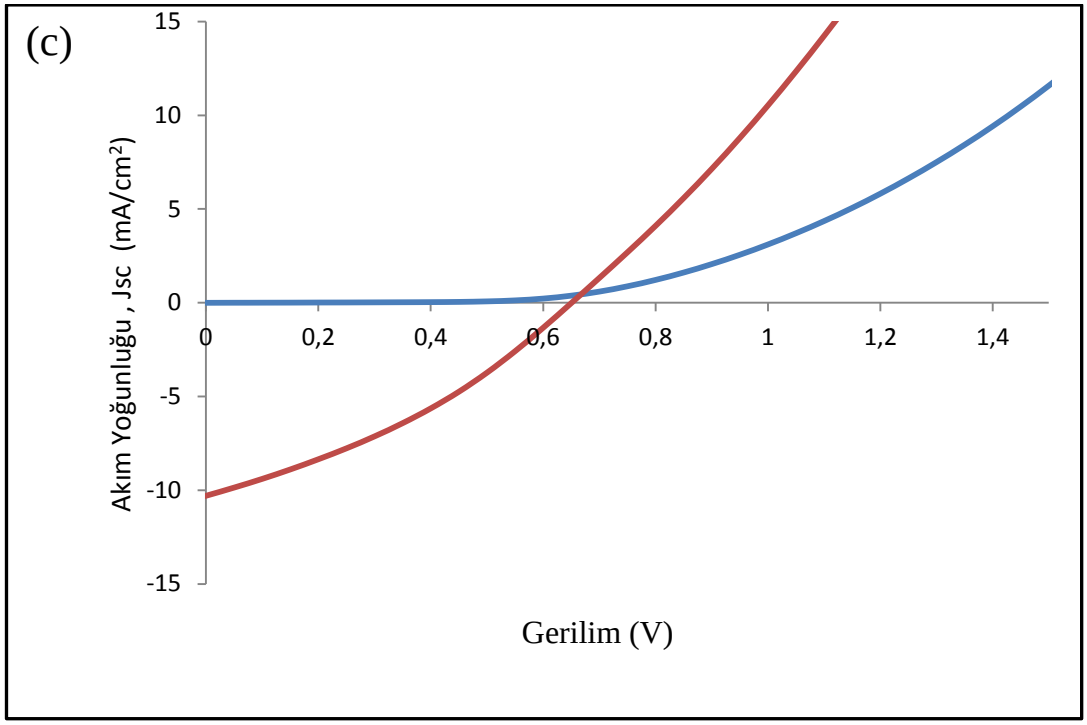

Şekil 4.34. Hacim heteroeklem yapıdaki a) referans pilin b) o-SWNT katkılı pilin şematik gösterimi

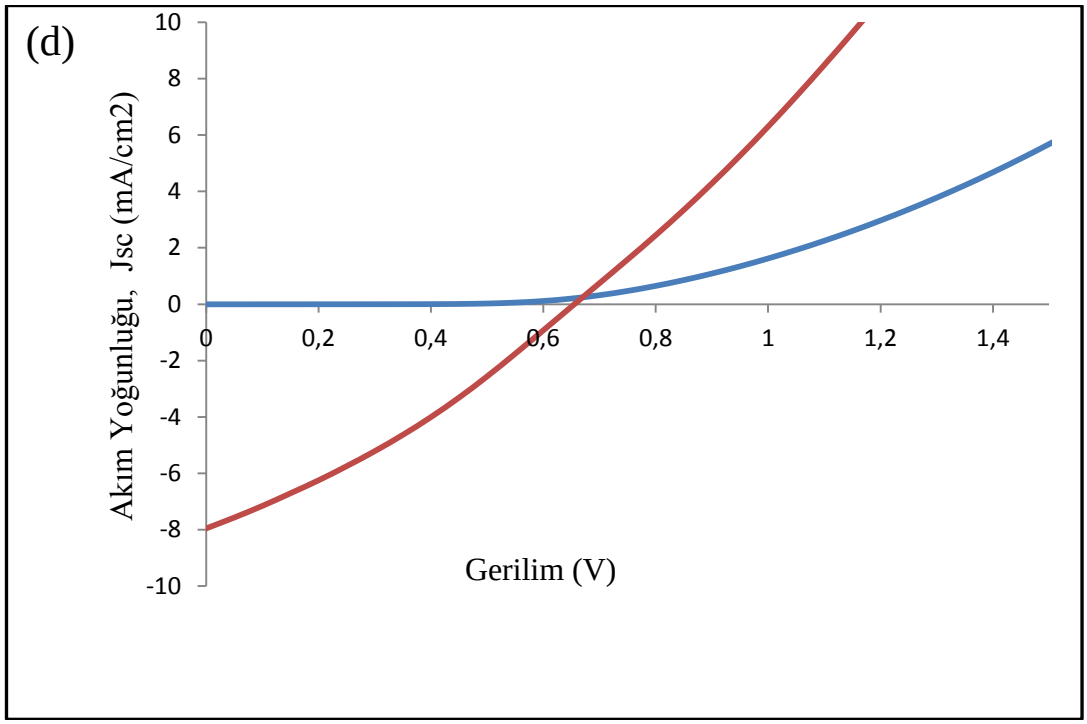
### 4.3.2.3. Hacim heteroeklem yapıda karbon nanotüp katkılı güneş pilinin karakterizasyonu

CNT'nin ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al fotovoltaik cihazların akım gerilim karakteristiklerine etkisi inceleyebilmek için, aydınlık ve karanlıkta pillerin akım-gerilim ölçümleri alındı. Hacim hateroeklem yapıda hazırlanan katkısız ve %0,01, %0,001 ile %0,0001 oranlarda CNT katkılı pillerin akım gerilim karakteristikleri AM 1.5 koşullarında ve 100mW/cm$^2$ ışınım altında alınmıştır. Şekil 4.35, konsantrasyona bağlı üretilen güneş pillerinin karanlıkta (mavi çizgi) ve aydınlıktaki (kırmızı çizgi) akım-gerilim karakteristiğini göstermektedir.



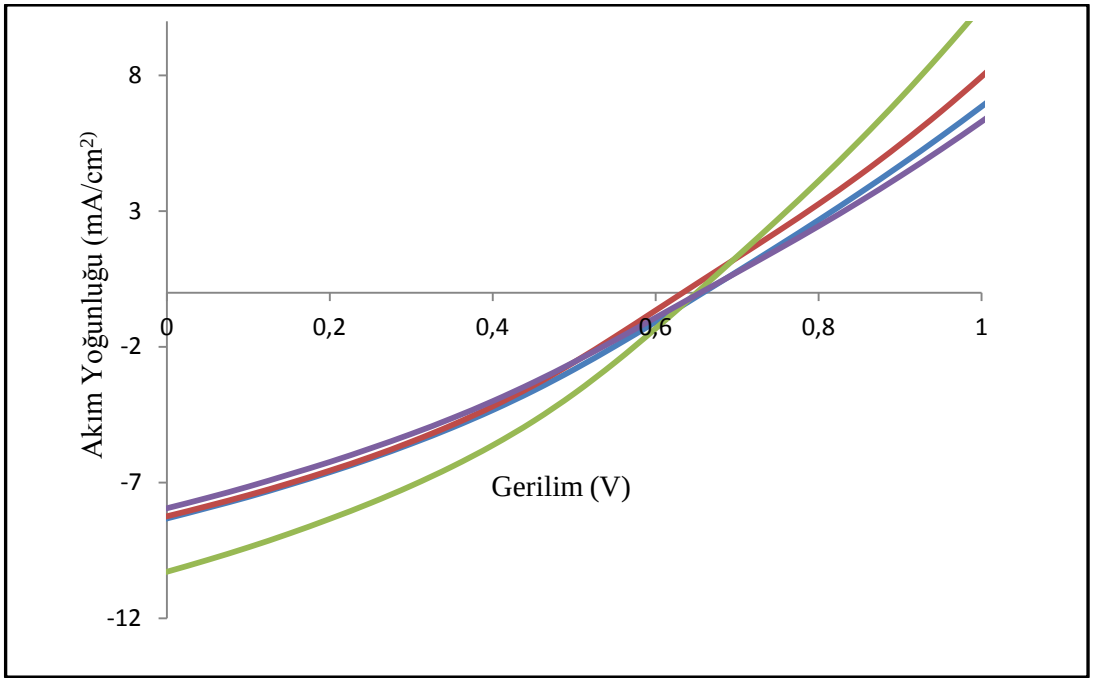

Şekil 4.35. Farklı konsantrasyonda CNT içeren (a) %0 (referans), (b) %0,01katkılı, (c) %0,001 katkılı ve (d) %0,0001 katkılı P3HT-PCBM güneş pillerinin akım gerilim karakteristikleri




Şekil 4.35.(Devam) Farklı konsantrasyonda CNT içeren (a) %0 ( referans ), (b) %0,01katkılı, (c) %0,001 katkılı ve (d) %0,0001 katkılı P3HT-PCBM güneş pillerinin akım gerilim karakteristikleri

Şekil 4.36, CNT katkılı ve katkısız üretilen güneş pillerinin sadece ışınım altındaki I-V eğrilerini göstermektedir. Işık altında bu eğrilerden elde edilen fotovoltaik parametreler ise Tablo 4.5'te özetlenmiştir.




Şekil 4.36. Işınım altında referans (mavi çizgi), %0,01 katkılı (kırmızı çizgi), %0,001 katkılı (yeşil çizgi) ve %0,0001 katkılı (mor çizgi) pillerin I-V Karektersitiği

Tablo 4.5. Konsantrasyona bağlı üretilen Güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri

| | Jsc ($mA/cm^2$) | Voc (V) | FF | %η | Aydınlık Rp(kΩ) | Aydınlık Rs (Ω) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| % 0 | 8,31 | 0,67 | 0,311 | 1,73 | 1,37 | 306 |
| %0,01 | 8,29 | 0,62 | 0,313 | 1,61 | 1,36 | 212 |
| %0,001 | 10,29 | 0,65 | 0,341 | 2,28 | 1,28 | 175 |
| %0,0001 | 8,00 | 0,64 | 0,326 | 1,65 | 1,38 | 327 |

Pillerden elde edilen akım yoğunlukları kıyaslandığında, akım yoğunluğunun ağırlıkça %0,001 karbon nanotüp katkısı içeren pilde en yüksek olduğu görülmektedir. Bir fotovoltaik pilin güç iletim kapasitesini tanımlayan FF ise yine aynı pilde en yüksek değerine ulaşmıştır.

Literatürde CNT'nin yüksek taşıyıcı mobilitesinin, rekombinasyonu ve seri direnci azalttığı bilinmektedir [34]. Tablo 4.5'te bu açıkça görülmektedir. %0,001 karbon nanotüp katkısında en yüksek akım yoğunluğu ve en düşük seri direnç hesaplanmıştır.

Ayrıca karbon nanotüplerin büyük yüzey alanları, özellikle eksitonların serbest yük taşıyıcılarına ayrılmalarına yardım etmesinden dolayı akımda artış gözlenir. Akımın artması, yapı içinde toplam serbest yük rekombinasyonunun azalmasındandır. Azalan rekombinasyonun nedeni de yük taşıyıcıları için sürekli yolların artmasından kaynaklanır. Sonuçta, elektronlar verimli bir şekilde ilgili kontağa taşınırlar.

Tekrarlanan deneylerde de en yüksek güç dönüşüm verimliliği, referans güneş pili ile kıyaslandığında %0,001 karbon nanotüp katkısında elde edilmiştir. Tekrarlanabilirlik sonuçları %0,001 katkı oranı için Tablo 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.5'teki değerler, konsantrasyona bağlı karşılaştırmalar için kullanılmıştır.

Tablo 4.6. Güneş pillerinin tekrarlanabilirliliği

| Tekrarlama Sayısı | Örnek | $J_{SC}$ ($mA/cm^2$) | $V_{OC}$ (mV) | FF | η% |
|---|---|---|---|---|---|
| | Ref. Pil | 8,31 | 0,66 | 0,31 | 1,73 |
| 1 | %0,001 | 10,29 | 0,65 | 0,34 | 2,28 |
| 2 | %0,001 | 11,26 | 0,55 | 0,353 | 2,18 |
| 3 | %0,001 | 11,87 | 0,60 | 0,31 | 2,2 |
| 4 | %0,001 | 12,18 | 0,55 | 0,334 | 2,24 |

Tablo 4.5'ten görüldüğü gibi, Voc CNT konsantrasyonununa bağlı olarak çok az değişmiştir. Bu da çalışmada kullanılan CNT katkı konsantrasyonlarında donor materyalinin HOMO, akseptor materyallerinin LUMO seviyesini değiştirmediği anlamına gelir. Bu sonuç absorbsiyon sonuçları ile de uyum halindedir.

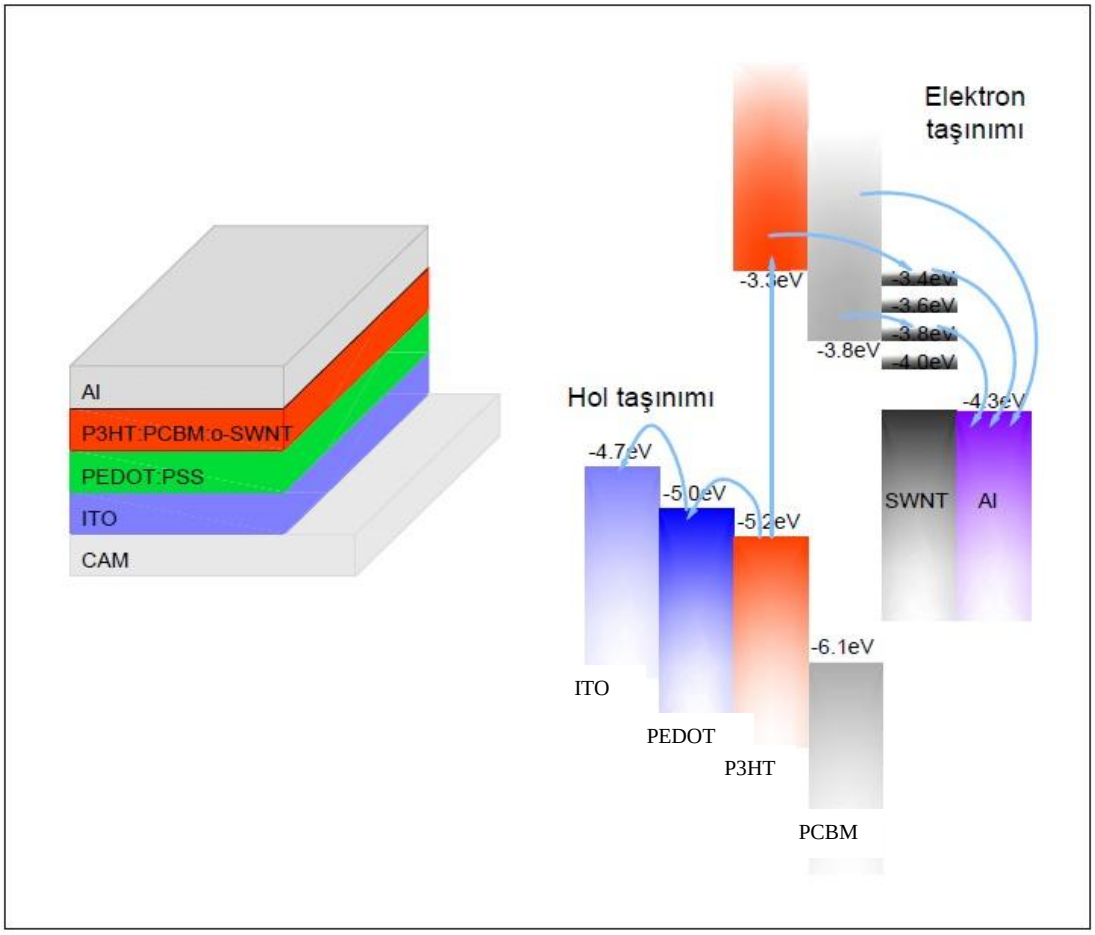
Konsantrasyona bağlı olarak, kısa devre akımı ve bunlara bağlı olarak FF ile verim katkı konsantarasyon miktarından etkilenmiştir. Katkılı örnekler Referans örneği ile kıyaslandığında %0,001 hariç diğer konsantrasyonlarda verim azalma eğiliminde iken aksine %0,001 de verim % 31,8 düzeyinde artmıştır.

Tablo 4.5'te ayrıca Şekil 4.35'teki I-V eğrilerinden elde edilen seri ve paralel direnç değerlerini gösterilmektedir. En yüksek verim elde edilen %0,001 CNT örneğinde seri ve paralel direnç değerleri diğer örneklere göre daha düşüktür.

Bu da %0,001 düzeyindeki katkının elektronlara yüksek mobilite kazandırmalarına karşın rekombinasyonu da artırdığını gösterir. Ancak mobilitedeki artış daha baskın olmakta ve böylece akım yoğunluğu da artmaktadır. CNT katkılı organik güneş pilinde elde edilen fotoakımdaki artış, elektron transferinin nanotüp perkülasyon yolları üzerinden daha kolay olmasına atfedilebilir [22]. %0,001 düzeyindeki katkı oranına bu iki etkinin oprtimize edildiği bir optimum katkı oranı değeri olarak görülebilir. SWNT'nin gereğinden fazla artmasıyla rekombinasyon hızı da artacak ve aynı zamanda SWNT içinde metal kirlilikler tuzaklama ve rekombinasyon merkezleri olarak davranacaktır [25].

Genellikle SWNT'lerden, P3HT'nin kristalinetesini artırmak için yararlanılır. Aynı zamanda SWNT'ler elektron akseptör ve elektron taşıyan tüneller olarak görev yaparlar ve verimli bir şekilde eksiton ayrılımını sağlayarak yükün taşınmasına yardım ederler [143]. SWNT'lerin yüksek elektron afinitesinden dolayı eksiton ayrılımında ve yük taşıyıcılarının taşınımında etkili olduğu akım-gerilim ölçüm sonuçlarından görüldü. SWNT'ler özellikler fotonların akıma dönüşüm basamaklarından en sonuncusu olan yük taşımasında önemli bir rol oynarlar. Karbon nanotüplerin tek boyutlu konjuge yapısı, oda sıcaklığında diğer organik yarıiletkenlerinki ile kıyaslandığında SWNT'ler için 10,000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ kadar yüksek elektron mobilitesi sağlar [16]. Yine de diğer yarıiletkenlerdeki gibi kirliliklerin varlığı taşıma özelliklerini etkiler.

Elektron taşıma özellikleri, ayrıca SWNT'lerin alabileceği iş fonksiyonu değerleriyle desteklenir. SWNT'lerin iş fonksiyonu, kendi fonksiyonlaştırılmalarına ve kullanılan adımlara/kimyasallara göre 3,4 eV ve 4,0 eV arasında değişmektedir [143,188].




Şekil 4.37. o-SWNT katkılı güneş pilini oluşturan malzemelerin enerji band diyagramları

Bir güneş pilinin çalışması, güneş pilini oluşturan malzemelerin enerji band diyagramı göz önüne alınarak daha iyi anlaşılabilir. Şekil 4.37, tezde hacim heteroeklem yapıda oluşturulmuş karbon nanotüp içeren güneş pilini meydana getiren malzemelerin enerji band diyagramını göstermektedir. Pil üzerine foton gönderildiğinde donor malzemesinde (P3HT) oluşan eksitonlar D/A arayüzeyinde ayrılarak elektronlar karbon nanotüp üzerinden Al elektrota, holler PEDOT:PSS üzerinden ITO elektrota doğru hızlı bir şekilde yol alırlar. Kullanılan tek duvarlı karbon nanotüpün iş fonksiyonunun 3,4-4,0 eV arasında olmasıyla elektron verimli bir şekilde Al elektrota ulaşır [140]. Şekil 4.37, ayrıca elektronun Al elektrota taşınımına ait farklı olasılıkları göstermektedir. Böylece akım değerleri artar, dolayısıyla güç dönüşüm verimliliği artar. Yalnız burada o-SWNT için hangi iş fonksiyonu değerinin kullanılacağı ile ilgili bir takım soru işareti vardır.

Karbon nanotüplerin kralitelerine bağlı olarak iletkenlik özelliklerinin değişeceği bilinmektedir. Yani kralitelerine bağlı olarak nanotüpler metalik veya yarıiletken özellik gösterebilmektedirler.

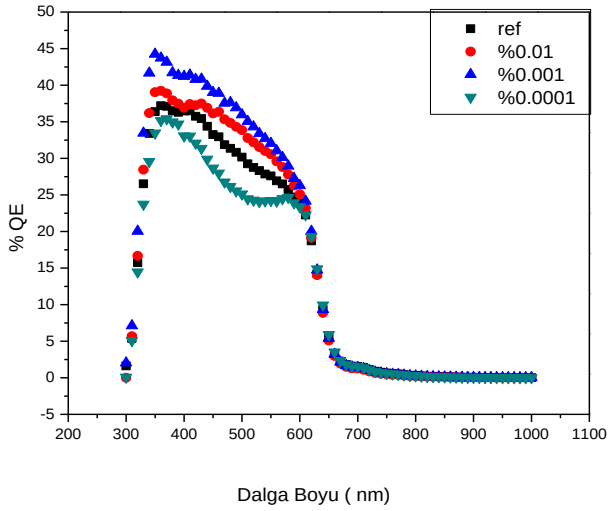
Aynı zamanda karbon nanotüpün kusurlu oluşu ve saflığı bu özellikleri büyük oranda etkilemektedir. Karbon nanotüp ve polimer arasındaki etkileşimin, eksiton ayrılımının meydana geldiği eklemleri doğrudan etkilediğini düşünürsek bu durum daha da önemli hale gelir. Eğer SWNT'lerden öncelikli olarak iletim ağları olarak yararlanmak istersek metalik olanları tercih edilecektir. Son zamanlardaki yayınlarda SWNT'lerde foto-iletkenliğin ispatlanmasından beri, yarı iletken SWNT'lerin foto-dönüşüm sürecinde elektron ileten akseptörler gibi yardımcı eleman olarak görev yaptığı sınırlı çalışmalar yapılmıştır [88,140].

- IPCE sonuçları

Yüzde IPCE (Incident photon to current efficiency) kısa devre koşulları altında elektrik akımına dönüşen fotonların oranıdır. IPCE (%),

$$IPCE(\%) = Isc.1240 / Pin . \lambda incident$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada Isc ($mA/cm^2$) güneş pilinin kısa devre koşulları altında ölçülen akım değeridir, Pin ($W/m^2$) gelen ışığın gücüdür , λ (nm) gelen fotonun dalga boyudur




Şekil 4.38. Konsantrasyona bağlı üretilen örneklerin IPCE eğrileri

Şekil 4.38 konsantrasyona bağlı IPCE değerlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi katkı değerlerine bağlı olarak IPCE maksimumlarında artış gözlenmektedir. IPCE eğrisi 350 nm civarında % 45 maksimum fotoakım katkısı göstermektedir. Spekturum ise 300 nm- 650 nm gibi geniş bir bölgede yer almaktadır. Beklendiği gibi %0,001 CNT konsantrasyona sahip örnek bu bölgede en yüksek kuantum verimini vermektedir. Hemen hemen tümü aynı $V_{oc}$ değerlerine sahipken en yüksek akım ve en yüksek verim vermesi bu örnekte daha çok sayıda elektronun CNT iletim kanalları yolu ile rekombine olmadan elektrotlara ulaştığını göstermektedir.

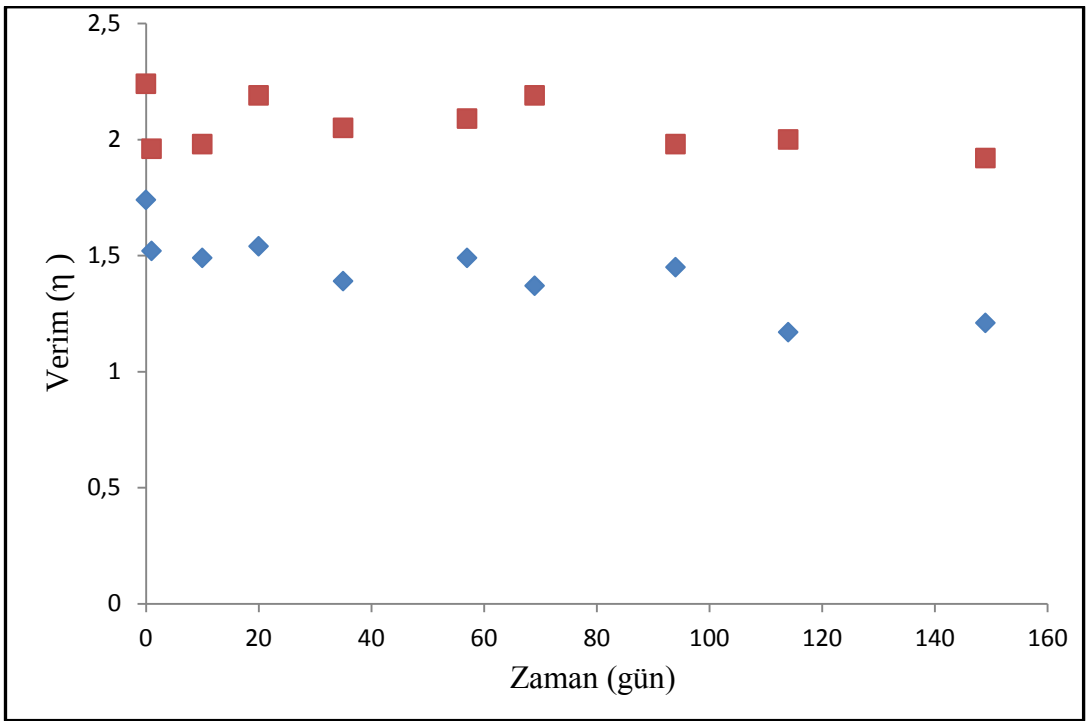
- Yaşlanma

İletken polimerlerin kimyasal kararlılığı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır, çünkü pil üretimi esnasında organik malzemeler havaya ve özellikle ışığa maruz kalmaktadırlar. Işığa maruz kalma genellikle organik malzemelerin foto-bozunumuna neden olur. Çeşitli yöntemler, iletken polimerlerin termal, mekaniksel, elektriksel ve optiksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır; polimer ana zincirine alkil grupların eklenmesi, çözünür öncül maddelerin sentezi, iletken polimer kompozitlerin hazırlanması, metal tuzları/nanoparçacıklarla blend oluşturma ve kopolimerizasyon [189,190] bu yöntemlere örnek olarak verilebilir.

π konjuge polimerler, düşük redoks potansiyellerine sahip olmalarından dolayı doğal olarak oksijen ve suyun varlığına hassasiyet gösterirler. Çevre koşullarına kararlılık, 4,9 eV'tan daha büyük iyonizasyon potansiyeline sahip olmayı gerektirir [21,191]. 4,9 eV'tan daha düşük iyonizasyon potansiyeline sahip olduklarında kendiliğinden olan oksidasyon, aydınlık altında oksijen ve tiyofen molekülleri arasında yük transfer komplekslerinin oluşumuna olanak sağlayacaktır.

Karbon nanotüplerin sadece zor olan kimyasal reaktivitesinin sürekli bir fotokararlılık sağlaması değil aynı zamanda karbon nanotüplerin yükseltgenme türlerini fiziksel olarak söndürmesi, P3HT ile karışan karbon nanotüp fotokararlılığı artırdığı gösterilmiştir [189].

Karakterizasyonları alınan örnekler GB içinde saklanarak belli aralıklarla aydınlık altında akım-gerilim ölçümleri alındı. Şekil 4.39, bu pillerin zamana göre verimlilik değerlerini göstermektedir. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de, sırasıyla ilk ve son ölçümler için konsantrasyona bağlı fotovoltaik parametreler verilmiştir.




Şekil 4.39. Referans (SWNT katılmadan) (mavi noktalar) ve SWNT katılmış (kırmızı noktalar)güneş pillerinin kararlılığı

Tablo 4.7. Güneş pillerine ait fotovoltaik parametrelerin ilk değerleri

| Örnek Adı | $J_{sc}$ (mA/cm$^2$) | $V_{oc}$(V) | FF | %η |
|---|---|---|---|---|
| **%0** | 8,31 | 0,65 | 0,32 | 1,74 |
| **%0,01** | 8,23 | 0,6 | 0,37 | 1,7 |
| **%0,001** | 10,28 | 0,65 | 0,33 | 2,24 |
| **%0,0001** | 7,94 | 0,65 | 0,31 | 1,61 |

Tablo 4.8. Güneş pillerine ait fotovoltaik parametrelerin 817 gün sonraki değerleri

| Örnek Adı | $J_{sc}$ (mA/cm$^2$) | $V_{oc}$(V) | FF | %η |
|---|---|---|---|---|
| **%0** | 3,22 | 0,6 | 0,17 | 0,34 |
| **%0,01** | 5,57 | 0,55 | 0,239 | 0,73 |
| **%0,001** | 6,93 | 0,6 | 0,23 | 0,97 |
| **%0,0001** | 4,96 | 0,6 | 0,20 | 0,62 |

Tablo 4.9, aynı dört örneğe ait ölçümleri alınan pillerin zamanla verimdeki değişimlerini göstermektedir.

Tablo 4.9. Alınan bütün zamanlardaki verim değerleri

| Gün / Örnek | %0 | %0,01 | %0,001 | %0,0001 |
|---|---|---|---|---|
| **0** | 1,74 | 1,7 | 2,24 | 1,61 |
| **1** | 1,52 | 1,26 | 1,96 | 1,4 |
| **10** | 1,49 | 1,62 | 1,98 | 1,47 |
| **20** | 1,54 | 1,87 | 2,19 | 1,3 |
| **35** | 1,39 | 1,74 | 2,05 | 1,45 |
| **57** | 1,49 | 1,74 | 2,09 | 1,53 |
| **69** | 1,37 | 1,22 | 2,19 | 1,62 |
| **94** | 1,45 | 1,49 | 1,98 | 1,26 |
| **114** | 1,17 | 1,12 | 2 | 1,34 |
| **149** | 1,21 | 1,02 | 1,92 | 1,11 |
| **747** | 0,4 | 0,82 | 1,09 | 0,68 |
| **817** | 0,34 | 0,73 | 0,97 | 0,62 |
| | | | | |

%0,001 ağırlıkça katkılı olan güneş pili referans güneş piline göre verimliliği %31,8 oranında artırmıştır. Aynı zamanda bu güneş pili referans pil ile kıyaslandığında daha kararlıdır. 817 gün sonunda referans güneş pilinin verimliliği %80 azalırken, %0,001 ağırlıkça CNT içeren güneş pilinin verimliliği %56 azalmıştır. Bu durum karbon nanotüpten dolayı pilin daha geç oksidasyonuyla ilişkilendirilebilir.

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Organik bir güneş pilinin verimliliğinin gelişiminde donor/akseptör bölgesi, eksitonların oluşumu, ayrılması ve oluşan serbest yük taşıyıcılarının elektrotlara ulaşması için çok önemlidir. Karbon nanotüpler PPV (poli-p fenil vinil) ve politiyofen türevleriyle kombine edilerek akseptörler ve eksiton oluşum/ayrılım yerleri olarak, aynı zamanda elektrotlara kısa ağlar oluşturması bakımından organik güneş pillerinde kullanılmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak KOÜ Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlenen MWNT ile çift tabaka yapıda organik güneş pilleri üretildi. Çift tabaka güneş pili için, elektron donor malzemesi olarak P3HT ve elektron akseptör malzemesi olarak $C_{60}$ kullanıldı. MWNT'nin P3HT ile belli ağırlık oranlarında karışımları elde edildi. $C_{60}$, spinle kaplanan P3HT:MWNT aktif tabakası üzerine buharlaştırılarak kaplandı. Referans pili ile katkılı pilin konfigürasyonu sırası ile;
ITO/PEDOT:PSS/P3HT/$C_{60}$/Al
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:MWNT/$C_{60}$/Al
şeklindedir. İki pil yapısı için -2V/+2V arasında yapılan IV ölçümlerine göre, katkılı pilin referans pile göre verimlilik gelişiminde tüm katkı oranı için bir verim artışı elde edilemedi. Ağırlıkça % 0,5 konsantrasyona sahip güneş pilinde verim referans değerine göre %85 düzeyinde artmıştır. Bu artış aktif madde içine katılmış MWNT' nin bu örnekte aktif alanın tümünde etkin ve düzgün dağılmış olmasına atfedilebilir. Daha yüksek katkı oranında (%1) yine referansa göre daha yüksek verim elde edilmiş olsa bile daha düşük verim elde edilmesi iki etken ile açıklandı. Birincisi bu örnekte MWNT çözünmediği için aktif ortam içinde dağılımı yeteri kadar düzgün olmadı ve yüksek konsantrasyon nedeni ile oluşan daha fazla sayıdakı metalik tuzaklar rekombinasyona sebep oldu.

MWNT'nin aktif polimer içindeki konsantrasyonu önemlidir. Belli bir eşik değerin üzerindeki miktarlarda pili kısa devre yapabilmektedirler. Bu yüzden bu çalışmada kullanılan cihaz geometrisinde karbon nanotüp konsantrasyonunun %1'in altında olması gerekmektedir. Kullanılan MWNT çözünmediğinden, bu doktora

çalışmasında belirlenen MWNT konsantrasyonlarından daha küçük konsantrasyonlarda karışım hazırlanması tartım hassasiyeti nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Ancak aynı konsantrasyonu sağlamak amacıyla P3HT ile hazırlanan çözelti konsantrasyonu artırılabilir ki bu da malzeme israfı anlamına gelir.

CNT nin düzgün dağılması ortak çözücü içinde iyi çözünmesine bağlıdır. Bunun için CNT ler fonksiyonlaştırılmakta ve böylece çözücü içinde asılı kalarak aktif tabaka içinde düzgün dağılması sağlanmaktadır. Çalışmanın ikinci aşamasında üretilen hacim heteroeklem yapılarda fonksiyonlaştırılmış SWNT kullanıldı.

P3HT ve PCBM için en iyi ağırlık konsantrasyonu öncelikle belirlendi. Bunun için aktik tabaka çözeltisi olarak 12 mg P3HT ile 6,5 mg PCBM 1 ml kloroform içinde karıştırılarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al hacim heteroeklem yapıda referans güneş pilleri üretildi. Katkılı güneş pilleri ile aynı çevre koşulları ile üretilen referans güneş pillerinde verim için % 1,73 elde edilmiştir. Bu referans aktif tabaka çözeltisine farklı oranlarda ağırlıkça o-SWNT katkılandı. karanlıkta etkin DC iletkenliğn ölçülmesi ile çalışılacak konsantrasyon aralığı belirlendi. DC akım ölçümlerinde %0,1 düzeyinin üzerindeki katkı oranlarında iletkenlik aşırı bir artış gösterdiğinden ağırlıkça %0,01 düzeyinin altındaki konsantrasyonlara sahip SWNT katkılı hacim heteroeklem güneş pilleri üretildi. Katkı oranları için birbirlerinin katları olan %0,01, %0,001 ve %0,0001 katkı oranları belirlendi. Sırası ile referans ve katkılı güneş pillerine ait pil konfigürasyonları;

Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PCBM/Al (referans güneş pili)

Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT-0-SWNT:PCBM/Al (katkılı güneş pili)

şeklindedir.

Polimer matris içinde karbon nanotüplerin kullanılmasıyla, elektronların oluşan kısa yollar vasıtasıyla daha hızlı ve rekombinasyona maruz kalmadan elekrotlara ulaşması amaçlandı. İlk olarak foton polimer tarafından soğurulur ve karbon nanotüplerin yüzeylerindeki yüksek elektrik alan fotonla oluşmuş yükleri ayırır ve oluşturduğu ağlar sayesinde elektrotlara yük taşıyıcıları kısa yollar üzerinden ve hızlı bir şekilde ulaşır.

Karbon nanotüplerin aktif tabaka içindeki varlığı katkılı P3HT-PCBM filmlerin XRD ölçümü ile kanıtlandı. Karbon nanotüp konsantrasyonunun artmasıyla, P3HT'nin

2θ=5º civarındaki karekteristik piki belirgin bir şekilde azalttığı görüldü. Bu konsantrasyonlardaki CNT katkısının, güneş pillerinin aktif tabakasına ait optiksel soğurumu çok az değiştirdiği gözlendi. Optiksel soğurumda herhangi bir kayma olmadı, sadece en iyi verime ulaşılan % 0,001 SWNT konsantrasyonuna ait filmde soğurum daha fazla olarak gerçekleşti. Bunun yanı sıra katkılı örneklerin $V_{oc}$ değerlerinin referans örneğinin $V_{oc}$ değerlerine çok yakın değerler olduğu görüldü. Bu iki gözlemle, bu konsantrasyonlardaki CNT katkısının P3HT'nin HOMO seviyesi ile PCBM'in LUMO seviyesini değiştirmediği diğer bir şekilde gösterilmiş oldu. IV ölçümleri, %0,001 CNT konsantrasyonuna sahip örneğin referans örneğine göre % 31,8 daha fazla verime sahip olduğunu göstermiştir. Bu verim artışı, bu orandaki CNT katkısının foto uyarımı ile oluşan elektronların bulk yapısı içinde nano boyutlu CNT iletim yollarının elektronların mobilitesini artırmasına atfedildi. Mobilitedeki bu artış %0,001 konsantrasyonunda daha düşük düzeyde ölçülen seri dirençle de belirlendi. %0,001 CNT katkılı örnekte seri direnç referans örneğine göre %42,8 düzeyinde azalmıştır ve Isc referans örneğine göre %23,8 düzeyinde artmıştır. λ= 350 nm'de referans örneğinde IPCE %37 iken %0,001 oranında CNT katkılı pilde %45 düzeylerine yükselmiştir. Bu sonuç da, fotonla oluşan yük taşıyıcılarının referans pile göre daha az rekombinasyona uğrayarak elektrotlara ulaştığı gösterilmiş oldu [192].

Bu dört örnek üzerinde yapılan yaşlanma deneyi de, o-SWNT katkılı pilin çevre koşullarına daha dayanıklı olduğunu gösterdi. 817 günlük yapılan ölçüm sonuçlarına göre referans güneş pili % 80 değer kaybedip verimi %1,74'ten % 0,34'e azalmıştır. Oysa % 0,001 katkılı organik güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği ise ilk alınan ölçüme göre %56 azalmıştır. Bu örnekte verim % 2,24'ten % 0,97' ye azalmıştır.

- Gelecek Perspektif

Morfoloji-performans ilişkisi fuleren esaslı güneş pillerinde tamamen araştırılmasına rağmen, polymer-fuleren sistemleri üzerine CNT'nin etkisi kısmen araştırılmıştır. Üretilen karbon nanotüplerin doğasında olan yapısal ve morfolojik heterojenlik ve polimer-CNT sistemlerinin üretim koşullarına hassasiyeti yayınlanan literatür sonuçlarının da çeşitli olmasına neden olmuştur.

Organik güneş pillerindeki temel sorun, tek tek ışığın soğurumu, eksiton ayrılımı ve yük taşıyıcılarının toplanması için aynı zamanda yüksek verimlilik elde edilememesidir. Hacim heteroeklem pillerde, rekombinasyon kayıplarını minimize etmek için film kalınlıklarının çok iyi optimize edilmesi gerekir. Çünkü, kalınlığa bağlı olarak ışığın soğrulmasından kazanç sağlanırken serbest yüklerin toplanmasında kayıp yaşanmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için; yapı içinde karbon nanotüpler önemli bir ajandır. Bu sayede CNT'ler donor/akseptör karışımda, sürekli ağlar boyunca en az rekombinasyon ile yük taşıyıcı taşınımında yüksek mobilite sağlayan perkolasyon ağları oluşturur. Diğer problemlerden biri ise organik güneş pillerinin kısa ömrüdür. Sıklıkla elektrot malzemesi olarak kullanılan Al oksidasyona çok çabuk maruz kalır ve Al atomları kolaylıkla aktif tabaka içine difüz ederek polimeri çok çabuk bir şekilde bozar. Cihaz bozunumunu kısmen engellemek için tersine çevrilmiş ( inverted yapı ) güneş pilleri üzerinde çalışılmalar yapılmaktadır.

Şimdiye kadar yapılan literatür çalışmalarında da CNT ve fotoaktif polimer arasındaki ilişki net olarak anlaşılamamıştır. Bundan dolayı, bu tez çalışmasında aktif tabaka için kullanılan çözücü değiştirilerek ve farklı çözücülerle birlikte kombine edilerek o-SWNT'nin organik güneş pillerine uygulanması araştırmalarına devam edilecektir. Aynı zamanda deney sonuçlarından açık bir şekilde gözlenen kararlılıktaki iyileşmeden dolayı, o-SWNT'nin, organik güneş pillerinin tersine çevrilmiş yapısında da detaylı olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

CNT'nin ileriki yıllarda yapılacak özellikleri ve yapısındaki düzenlemelerdeki büyük gelişmeler, polimer-CNT aktif malzemelerin optoelektronik davranışının temellerinin anlaşılmasında önemli bir ilerlemeye katkı sağlayacaktır, bu sayede iyi kontrol edilebilen deneylerin başarılacağına ve dizayn edileceğine inanılmaktadır.

## KAYNAKLAR


[1] Singh O. P., Singh S. K., Gaur A., Performance of amorphous silicon solar cell module and solar lantern, *Renewable Eneryy*, 1997, **4**, 421-426.

[2] Bergmann R. B., Crystalline Si thin-film solar cells: a review, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 187-194.

[3] Prentice J. S. C., Current - voltage curve asymmetry in a-Si:H solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **64,** 197-207.

[4] Stefaan De Wolf, Descoeudres A., Holman Z. C., Ballif C., High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review, *Green*, 2012, **2**, 7–24.

[5] Blom P. W. M., Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E., Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1551–1566.

[6] Spanggaard H., Krebs F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**, 125–146.

[7] Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Solar Cell Efficiency Tables (Version 33), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2009, **17**, 85–94.

[8] http://www.ecsblog.org/wp-content/uploads/2014/12/efficiency_chart., ( Ziyaret tarihi: 20 Kasım 2014 ).

[9] Chidichimo G., Filippelli L., Organic Solar Cells: Problems and Perspectives, *International Journal of Photoenergy*, 2010, **2010**.

[10] Jørgensen M., Norrman K., Gevorgyan S. A., Tromholt T., Andreasen B., Krebs F. C., Stability of polymer solar cells, *Adv. Mater.*, 2011, **24**(5), 580–612.

[11] Gunes S., Sariciftci N. S., Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta*, 2008, **361**, 581–588.

[12] Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4), 1324-1338.

[13] Reyes M., Kim K. and Carroll D. L., High-efficiency photovoltaic devices based on annealed pol(3-hexylthiophene ) and 1-(3-methoxycarbonyl )-propyl-1-phenyl- (6,6 )C 61 blends, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 083506.

[14] Markus C. Scharber, Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 %Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789–794.

[15] Lee J. K., Ma W. L., Brabec C. J., Yuen J., Moon J. S., Kim J. Y., Lee K., Bazan G. C., Heeger A. J., Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3619 - 3623.

[16] Cataldo S., Salice P., Menna E., Pignataro B., Carbon nanotubes and Organic Solar Cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5919-5940.

[17] Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S. T., Wu Y., Li G., Ray C., Yu L., For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1–4.

[18] Park S. H., Roy A., Beaupre´ S., Cho S., Coates N., Moon J. S., Moses D., Leclerc M., Lee K., Heeger A. J., Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, *Nature Photonics*, 2009, **3**, 297-303.

[19] http://en.wikipedia.org/wiki/Konarka_Technologies, ( Ziyaret tarihi: 12 Eylül 2011)

[20] http://en.wikipedia.org/wiki/Solarmer_Energy,_Inc., ( Ziyaret tarihi: 12 Eylül 2011)

[21] Bounioux C., Katz E. A., Yerushalmi–Rozen R., Conjugated polymers - carbon nanotubes-based functional materials for organic photovoltaics: a critical review, *Polym. Adv. Technol.*, 2012, **23**, 1129 –1140.

[22] Dang M. T., Hirsch L., Wantz G., P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3597–3602.

[23] Lee S., Yeo J. S., Ji Y., Cho C., Kim D. Y., Na S.-I., Lee B. H., Lee T., Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 344013.

[24] Jang S. K., Gong S. C., Chang H. J., Effects of various solvent addition on crystal and electrical properties of organic solar cells with P3HT:PCBM active layer, *Synthetic Metals*, 2012, **162**, 426- 430.

[25] Kim S. -S., Na S. -I., Kang S. -J., Kim D. -Y., Annealing-free fabrication of P3HT:PCBM solar cells via simple brush painting, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**, 171–175.

[26] Sariciftci N. S., Smilowitz L., Heeger A. J., Wudl F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *Science*, 1992, **258**, 1474-1476.

[27] Gogotsi Y., *Carbon Nanomaterials*, Taylor and Francis Group, Pennsylvania, 2006.

[28] Scarselli M., Castrucci P., De Crescenzi M., Electronic and Optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes, *J. Phys.:Condens. Matter*, 2012, **24,** 313202.

[29] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.

[30] Kymakis E., Koudoumas E., Franghiadakis I., Amaratunga G. A. J., Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**, 1058-1062.

[31] Ago H., Petritsch K., Milo S. P., Shaffer M. S. P., Alan H. Windle and Richard H. Friend, Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices, *Adv. Mater*., 1999, **11**, 1281-1285.

[32] Lee J. M., Park J. S., Lee S. H., Kim H., Yoo S., Kim S. O., Selective Electron- or Hole-Transport Enhancement in Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells with N- or B-Doped Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 629–633.

[33] Kymakis E., Amaratunga G. A. J., Single wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(1), 112-114.

[34] Mallajosyula A. T., Iyer S. S. K. and Mazhari B., Role of single walled carbon nanotubes in improving the efficiency of poly-(3-hexylthiophene) based organic solar cells, *J. Appl. Phys.*, DOI: 10.1063/1.3493067.

[35] Kymakis E., Koudoumas E., Franghiadakis I., Amaratunga G. A. J.,' Post-fabrication annealing effects in polymer-nanotube photovoltaic cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, DOI: 10.1088/0022-3727/39/6/010.

[36] Lanzi M., Paganin L., Caretti D., New photoactive oligo- and poly-alkylthiophenes, *Polymer*, 2008, **49**, 4942–4948.

[37] Pradhan B., Batabyal S. K., Pal A. J., Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 093-106.

[38] Miller A. J., Hatton R. A., Silva S. R., Interpenetrating multiwall carbon nanotube electrodes for organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, DOI: 10.1063/1.2357844.

[39] Li J., Liu J., Gao C., Zhang J., Sun H., Influence of MWCNTs Doping on the Structure and Properties of PEDOT:PSS Films, *International Journal of Photoenergy*, 2009, **2009**.

[40] Berson S,, Bettignies R. D., Bailly S., Guillerez S., Jousselme B., Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3363–3370.

[41] Kymakis E., Kornilios N., Koudoumas E., Carbon nanotube doping of P3HT-PCBM photovoltaic devices, *J. Phys. D: Appl. Phys*., DOI: 10.1088/0022-3727/41/16/165110.

[42] Derbal-Habak H., Bergeret C., Cousseau J., Nunzi J. M., Improving the current density Jsc of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**, 53–56.

[43] Rahman G. M. A., Guldi D. M., Cagnolli R., Mucci A., Schenetti L., Vaccari L., Prato M., Combining single wall carbon nanotubes and photoactive polymers for photoconversion, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10051-10057.

[44] Landi B. J., Raffaelle R. P., Castro S. L., Bailey S. G., Single-wall carbon nanotube-polymer solar cells, *Prog. Photovoltaics Res Appl.*, 2005, **13**(2), 165-172.

[45] Williams R., Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds, *The Journal of Chemical Physics*, 1960, **32**(5), 1505–1514.

[46] http://en.wikipedia.org/wiki/Charles_Fritts, (Ziyaret tarihi: 1 Ağustos 2014)

[47] Tao M., Inorganic Photovoltaic Solar Cells: Silicon and Beyond, *The Electrochemical Society Interface*, 2008, **4**, 30-35.

[48] Heeger A. J., Sariciftci N. S., Namdas E. B., *Semiconducting and metallic polymers*, 1st ed., Oxford University Press, New York, 2010.

[49] Ilıcalı D., Tersine Çevrilmiş Hacim Heteroekleme Dayalı Güneş Gözeleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[50] Barth S., Bassler H., Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers, *Physical Review Letters*, 1997, **79**(22), 1445-1448.

[51] Costa P. G. D., Conwell E. M., Excitons and the band gap in poly (phenylene vinylene), *Am.Phys.Soc.-Rap.Comm*., 1993, **48**(3), 1993-1997.

[52] Markst R. N., Hallst J. J. M., Bradleyt D. D. C., Friendt R. H., Holmes A. B., The photovoltaic response in poly(ppheny1ene vinylene) thin-film devices, *I. Phys.: Condens. Maser*, 1994**, 6**, 1379-1394.

[53] Choong V., Park Y., Gao Y., Wehrmeister T., Muellen K., Hsieh B. R., Tang C. W., Dramatic PL quenching of PPV oligomer thin films upon submono-layer Ca deposition, *Appl.Phys.Lett.*, 1996, **69**, 1492-1494.

[54] Halls J. J. M., Friend R. H., The photovoltaic effect in a PPV/perylene heterojunction, *Synth. Met.*, 1996, **85**, 1307-1308.

[55] Petritsch K., Organic Solar Cell Architectures, PhD Thesis, Technisch Naturwissenschaftliche Fakult¨at der Technischen Universit¨at, Graz, Austria, 2000.

[56] DAG Ü., Sodyumhipoklorit ile İletken Polianilinin Sentezi ve Karekterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.

[57] Green M. A., *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice.*, University of New South Wales, Sydney, 1995.

[58] Wolfe J. P., Mysyrowicz A., Excitonic Matter, *Scientific American*, 1984, **250**, 98-107.

[59] Lee C. H., Yu G., Moses D., Heeger A. J., Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene), *Phys. Rev. B.*, 1994, **49**, 2396-2407.

[60] Costa P. G. D., Conwell E. M., Excitons and the band gap in PPV, *Am. Phys .Soc. -Rap. Comm.*, 1993, **48**, 1993-1997.

[61] Chandross M., Mazumdar S., Jeglinski S., Wei X., Vardeny Z. V., Kwock E. W., Miller T. M., Excitons in poly(para-phenylenevinylene), *Physical Review B*, DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14702.

[62] Frenkel J., Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 309-320.

[63] Heinze J., Mortensen J., Muellen K., Schenk R., The charge storage mechanism of conducting poly-mers: A voltametric study on defined soluble oligomers on the phenylene-vinylene type, *J. Chem. Soc. Chem .Commun*., 1987, **9**, 701-703.

[64] Heinze J., Stoerzbach M., Mortensen J., Experimental and poly-mers(conducting), Electrical and theoretical studies on the redox properties of conducting polymers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, **91**(9), 960-967.

[65] Kogo K., Goda T., Funahashi M., Hanna J., Po-larized light emission from a calamitic liquid crystalline semiconductor doped with dyes, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**, 1595-1597.

[66] Petritsch K., Friend R. H., Lux A., Rozenberg G., Moratti S. C., Holmes A. B., Liquid crystalline phthalo-cyanines in organic solar cells, *Synth. Met.*, 1999, **102**, 1776-1777.

[67] Petritsch K., Dittmer J. J., Marseglia E. A., Lux A., Rozenberg G., Moratti S. C. , Holmes A. B., Friend R. H., Dye based Donor/Acceptor Solar Cells, *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, 2000, **61**(1), 63-72.

[68] http://en.wikipedia.org/Förster_resonance_energy_transfer, (Ziyaret Tarihi: 3 Temmuz 2014).

[69] Mott N. F., Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 568-572.

[70] Schottky W., Semiconductor Theory of The Blockmg Layer, *Naturwiss*, 1938, **26**, 843.

[71] Sze S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981.

[72] Bardeen J., Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact, *Physical Review*, 1947, **71**(10), 71.

[73] Lieten R. R., Degroote S., Kuijk M., Borghs G., Ohmic contact formation on n-type Ge, *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(2), 022106-3.

[74] Kao K. C., Hwang W., *Electrical Transports in Solids - with Particular Reference to Organic Semiconductors*, 1st Ed, Pergamon Press, Oxford, 1981.

[75] Miranda P. B., Moses D., Heeger A. J., Ultrafast Photogeneration of charged polarons in Conjugated Polymers, *Phys. Rev B*, 2001, **64**, 81201.

[76] Halls J. J. M., Pichler K., Friend R. H., Moratti S. C., Holmes A. B., Exciton diffusion and dissociation in a PPV/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**, 3120-3122.

[77] Halls J. J. M., Friend R. H., The photovoltaic effect in a PPV/perylene heterojunction, *Synth. Met.*, 1996, **85**, 1307-1308.

[78] Choong V., Park Y., Gao Y., Wehrmeister T., Muellen K., Hsieh B. R., Tang C. W., Dramatic PL quenching of PPV oligomer thin films upon submono-layer Ca deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 1492-1494.

[79] Ghosh A. K., Feng T., Merocyanine organic solar cells, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 5982-5989.

[80] Law K. Y., Organic photoconductive materials: Recent trends and developments, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 449-486.

[81] Bruder I., Organic solar cells: Correlation between molecular structure, morphology and device performance, PhD Thesis, Max Plank Institute, 2010.

[82] http://www.worldscibooks.com/physics/p276.html, ( Ziyaret Tarihi: 1 Ekim 2013).

[83] Brabec C., Cravion A., Meissner D., Sariciftci N. S., Frommherz T., Rispens M., Sanchez L., Hummelen J. C., Origin of the opencircuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 374.

[84] Rand B., Burk D., Forrest S., Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 115327.

[85] Gadisa A., Svensson M., Andersson M., Inganas O., Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes fullerene derivative, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 1609-1611.

[86] Pagliaro M., Palmisano G. and Ciriminna R., *Flexible Solar Cells*, 2nd Ed, John Wiley, New York, 2008.

[87] Hoppe H., Sariciftci N. S., Polymer Solar Cells, *Adv. Polym. Sci*, 2008, **214**, 1-86.

[88] Freitag M. M. Y., Misewich J. A., Martel R., Avouris P. H., Photoconductivity of single carbon nanotubes, *Nanoletters*, 2003, **3**(8), 1067-1071.

[89] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P., *Carbon Nanotubes*, Springer–Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001.

[90] Yang C., Wohlgenannt M., Vardeny Z. V., Blau W. J., Dalton A. B., Baughman R., Zakhidov A. A., *Phys. B Condens. Matter.*, 2003, **338**, 366–369.

[91] Lijima S., Helical Microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 1991, **354**, 57-58.

[92] Kymakis E., Kornillios N., Koudoumas E., Carbon nanotube doping of P3HT: PCBM photovoltaic devices**,** *J. Phys. D-Appl. Phys*., 2008, **41**, 165110.

[93] Romero D. B., Carrard M., Heer W., Zuppiroli L., A Carbon Nanotube/organic semiconducting polymer heterojunction, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 899-902.

[94] Ago H., Petritsch K., Shaffer M. S. P., Alan H., Windle and Richard H. Friend, Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1281-1283.

[95] Rowell M. W., Topinka M. A., McGehee M. D., Prall H. J., Dennler G., Sarıciftci N. S., Hu L., Gruner G., Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 233506.

[96] Curran S. A., Ajayan P. M., Blau W. J., Carroll D. L., Coleman J. N., Dalton A. B., Davey A. P., Drury A., McCarthy B., Maier S., Strevens A., A Composite from Poly(*m*-phenylenevinylene-*co*-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1091-1093.

[97] Nogales A., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Sics I., Hsiao B. S., Sanz A., Gutierrez M. C., Rueda D. R., Domingo C., Ezquerra T. A., Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based On Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate, *Macromolecules*, 2004, **37**(20), 7669-7672.

[98] Du F., Scogna R. C., Zhou W., Brand S., Fischer J. E., Winey K. I**.,** Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity, *Macromolecules*, 2004, 37, 9048-9055.

[99] Rahman G. M. A., Guldi D. M., Cagnolli R., Mucci A., Schenetti L., Vaccari L., Prato M., Combining single wall carbon nanotubes and photoactive polymers for photoconversion, *J. Am Chem Soc.*, 2005, **127**, 10051.

[100] Guildi D. M., Rahman G. M. A., Prato M., Jux N., Quin S., Ford W., Single-Wall Carbon Nanotubes as Integrative Building Blocks for Solar-Energy Conversion, *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**, 2015-2018.

[101] Landi B. J., Raffaelle R. P., Castro S. L., Bailey S. G., Single Wall Carbon Nanotube-Polymer Solar Cells, *Prog. Photovoltaics Res Appl.*, 2005, **13**, 1-8.

[102] Itoh E., Suzuki I., Miyairi K., Field Emission from carbon nanotube dispersed conducting polymer thin film and its application to photovoltaic devices, *Jpn. J. Appl. Phys*, 2005, **44**, 636-640.

[103] Kimura T., Ago H., Tobita M., Ohshima S., Kyotani M., Yumura M., Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1380-1383.

[104] Cao J., Sun J. Z., Hong J., Li H. Y., Chen H. Z., Wang M., Carbon nanotube/CdS core/shell nanowires prepared by a simple room temperature chamical reduction method, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 84-87.

[105] Robel I., Bunker B. A., Kamat P. V., Single-walled carbon nanotube-CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2458-2463.

[106] Landi B. J., Castro S. L., Ruf H. J., Evans C. M., Bailey S. G., Raffaelle R. P., CdSe Quantum Dot-Single Wall Carbon Nanotube Complexes for Polymeric Solar Cells, *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, **87**, 733-738.

[107] Pradhan B., Batabyal S. K., Pal A. J., Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 093106.

[108] Patyk R. L., Lomba B. S., Nogueira A. F., Furtado C. A., Santos A. P., Mello R. M. Q., Micaroni L., Hümmelgen I. A., Carbon nanotube–polybithiophene photovoltaic devices with high open-circuit voltage, *Phys Status Solid RRL*, 2007, **1**, 43-45.

[109] Xu Z., Wu Y., Hu B., Ivanov I. N., Geohegan D. B., Carbon nanotube effects on electroluminescences and photovoltaic response in conjugated polymers, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 263118/1-3.

[110] Basudev P. S. K., Batabyal A., Amlan J. P., Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett*., 2006, **88**, 093106-3.

[111] Karg S., Riess W. and Meier M., Characterization of Light-Emitting-Diodes and Solar-Cells Based on Poly-Phenylene-Vinylene, *Sythetic Metals*, 1993, **57**, 4186-4191.

[112] Ilıcalı D., Tersine Çevrilmiş Hacim Heteroekleme Dayalı Güneş Gözeleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[113] Ameri T., Dennler G., Lungenschmied C., Brabec C. J**.,** Organic tandem solar cells: a review, *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**(4), 347-363

[114] Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098–1101.

[115] Jonas F., Schrader L., Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes, *Synth. Met.*, 1991, **41**, 831-836.

[116] Haddon R. C., Brus L. E., Raghavachari K., Electronic structure and bonding in icosahedral $C_{60}$, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **125**, 459–464.

[117] Haddon R. C., Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped ($C_{60}$), *Acc. Chem. Res*., 1992, **25**, 127–133.

[118] Hoppe H., Sariciftci N. S., Organic solar cells: An overview, *Journal of Materials Research*, 2004, **19**(7), 1924-1945.

[119] Dergan A., Electronic and transport properties of carbon nanotubes, University of Ljubljana, Faculty of Mathematics and Physics, Seminar, 2010.

[120] Pasquier A. D., Unalan H. E., Kanwal A., Miller S., Chhowalla M., Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 203511.

[121] Rowell M. W., Topinka M. A., McGehee M. D., Prall H. J., Dennler G., Sariciftci N. S., Organic Solar Cells with Carbon Nanotube Network Electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 233506-3.

[122] Lagemaat J. V., Barnes T. M., Rumbles G., Shaheen S. E., Coutts T. J., Weeks C., Levitsky I., Peltola J., Glatkowski P., Organic solar cells with carbon nanotubes replacing $In_2O_3$:Sn as the transparent electrode, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 233503.

[123] Bartelmess J., Ballesteros B., Torre G., Kiessling D., Campidelli S., Prato M., Torres T., Guldi G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16202–16211.

[124] Derbal-Habak H., Bergeret C., Cousseau J., Nunzi J. M., Improving the Current density Jsc of organic solar cells P3HT:PCBM by structuring the photoactive layer with functionalized SWCNTs, *Sol Energy Mater Sol* Cells, 2011, **95**, 53–56.

[125] Radbeh R., Parbaile E., Chakaroun M., Ratier B., Aldissi M., Moliton A, Enhanced efficiency of polymeric solar cells via alignment of carbon nanotubes, *Polym. Int.*, 2010, **59**, 1514–1519.

[126] Zheng M., Jagota A., Semke E. D., Diner B. A., Mclean R. S., Lustig S. R., Richardson R. E., Tassi N. G., DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes, *Nature Mater*, 2003, **2**, 338-342.

[127] Zheng M., Jagota A., Strano M. S., Santos A. P., Barone P., Chou S. G., Diner B. A., Dresselhaus M. S., McLean R. S., Onoa G. B., Samsonidze G. G., Semke E. D., Usrey M., Walls D. J. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly, *Science*, 2003, **302**, 1545-1548.

[128] Strano M. S., Zheng M., Jagota A., Onoa G. B., Heller D. A., Barone P. W., Usrey, M. L., Understanding the nature of the DNA-assisted separation of single-walled carbon nanotubes using fluorescence and Raman spectroscopy, *Nano Letters*, 2003, **4**, 543-550.

[129] Ratier B., Nunzi J. M., Aldissi M., Kraft T. M., Erwin B., Organic solar cell materials and active layer designs – improvements with carbon nanotubes: a review, *Polym. Int.*, 2012, **61**, 342–354.

[130] Viswanathan G., Chakrapani N., Yang H., Wei B., Chung H., Cho K., Ryu C. Y., Ajayan P. M., Single-step in situ synthesis of polymer-grafted single-wall nanotube composites, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9258-9.

[131] Jin Z., Huang L., Goh S. H., Xu G., Ji W., Characterization and nonlinear optical properties of a poly ( acrylic acid )- surfactant multi walled carbon nanotube complex, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **332**, 461-466.

[132] Aldea G., Nunzi J. M., Dispersion of single-walled carbon nanotubes using polyelectrolytes, *Proc. SPIE*, 2009, 72131N.

[133] Chen R. J., Zhang Y., Wang D., Dai H., Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3838-9.

[134] O'Connell M. J., Boul P., Ericson L. M., Huffman C., Wang Y., Haroz E., Kuper C., Tour C., Ausman K. D., Smalley R. E., Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **342**, 265-271.

[135] Ago H., Shaffer M. S. P., Ginger D. S., Windle A. H., Friend R. H., Electronic interaction between photoexcited poly (p-phenylene vinylene) and carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 2000, **61**, 2286

[136] Li Z., Saini V., Dervishi E., Kunets V. P., Zhang J., Xu Y., Biris A. R., Salamo G. J., Biris A. S., *Appl. Phys. Lett.*, Polymer functionalized n-type single wall carbon nanotube photovoltaic devices**,** 2010, **96**, 033110.

[137] Nogueira A. F., Lomba B. S., Mauro A. S. O., Correira C. R. D., Polymer Solar Cells Using Single-Wall Carbon Nanotubes Modified with Thiophene Pedant Groups, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18431–18438.

[138] Patyk R. L., Lomba B. S., Nogueira A. F., Furtado C. A., Santos A. P., Mello R. M. Q., Micaroni L., Hümmelgen I. A., Carbon nanotube–polybithiophene photovoltaic devices with high open-circuit voltage, *Physica Status Solidi RRL: Rapid. Res. Lett.*, 2007, **1**,43-45.

[139] Li C., Chen Y., Wang Y., Iqbal Z., Chhowalla M. M. S, Mitra S.,A Fullerene-Single Wall Carbon Nanotube Complex for Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2406-2411.

[140] Arranz-Andr´es J., Blau W. J., Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices, *Carbon*, 2008, **46**, 2067-2075.

[141] Kymakis E., Amaratunga G. A. J., Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2005, **10**, 300-305.

[142] Derbal-Habak H., Bergeret C., Cousseau J., Nunzi J. M., *Proc. SPIE*, DOI: 10.1117/12.873162.

[143] Geng J., Zeng T., Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16827–16833.

[144] Baibara M., Gómez-Romero P., Nanosci J., *Nanotechnol.*, 2006, **6**, 1–14.

[145] Ago H., Electronic interaction between photoexcited poly(*p*-phenylene vinylene) and carbon nanotubes, *Phys. Rev. B.*, 2000, **61**, 2286.

[146] Kazaoui S., Minami N., Nalini B., Kim Y., Hara K., Near infrared photoconductive and photovoltaic devices using single-walled carbon nanotubes in conducting polymer films, *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**, 084314.

[147] Rodolfo L., Patyk B. S. L., Nogueira A. F., Furtado C. A., Santos A. P., Mello R. M. Q., Micaroni L., Hümmelgen I. A., *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.*, 2007, **1**, 43-45.

[148] Chang C. K., Hwang J. Y., Lai W. J., Chen C. W., Huang C. I., Chen K. H., Chen L. C., Influence of Solvent on the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Polymer Matrix and the Photovoltaic Performance, *Chem. J. Phys.*, 2010, **114**, 10932–10936.

[149] Singh I., Bhatnagar P. K., Mathur P. C., Kaur I., Bharadwaj L. M., Pandey R., Optical and electrical characterization of conducting polymer-single walled carbon nanotube composite films, *Carbon*, 2008, **46**(8), 1141–1144.

[150] Mallajosyula A. T., Lyer S. S. K., Mazhari B., A Comparative Study of Poly (3-octylthiophene) and Poly (3-hexylthiophene) Solar Cells Blended with Single Walled Carbon Nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, **48**, 011503.

[151] Li C., Chen Y., Wang Y., Iqbal Z., Chhowalla M., Mitra S., A fullerene–single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells, *Mater. J. Chem.*, 2007, **17**, 2406–2411.

[152] Li C., Chen Y., Addo N. S., Mitra S., Fullerene-Multi Walled Carbon Nanotube Complexes for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 143303.

[153] Mandoc M. M., Kooistra F. B., Hummelen J. C., Boer B., Blom P. W. M., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 263505.

[154] Pradhan B., Kohlmeyer R. R., Setyowati K., Chen J., Electron-doping of small-diameter carbon nanotubes with exohedral fullerenes, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 223102–3.

[155] Bindl D. J., Safron N. S., Arnold M. S., Dissociating excitons photogenerated in semiconducting carbon nanotubes at polymeric photovoltaic heterojunction interfaces, *ACS Nano*, 2010, **4**, 5657–5664.

[156] Chaudhary S., Lu H., Muller A. M., Bardeen C. J., Ozkan M., Hierarchical Placement and Associated Optoelectronic Impact of Carbon Nanotubes in Polymer-Fullerene Solar Cells, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1973–1979.

[157] Sugiyama K., Ishii H., Ouchi Y., Seki K., Dependence of Indium-Tin-Oxide Work Function on Surface Cleaning Method as Studied by Ultraviolet and X-ray Photoemission Spectroscopies, *J. Appl. Phys.*, 2008, **87**(1), 295-298.

[158] Guogiang X., *Electronic properties of carbon-based Devices*,1st Ed, ProQuest LLCi, Baltimore, Maryland, 2009.

[159] Yasin M., Tauqeer T., Karimov K. S., San S. E., Kosemen A., Yerli Y., Tunc A. V., P3HT:PCBM blend based photo organic field effect transistor, *Microelectronic Engineering*, 2014, **130**, 13–17.

[160] Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R., Electrochromic and organic polymeric materials for display applications, *Displays*, 2006, **27**, 2-18.

[161] Kvanström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J., Kankare J., Ivaska A., In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2739-2750.

[162] Çapan İ., Kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri ile üretilen organi ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2008.

[163] Saraf R., High Efficiency and cost effective Cu2S/CdS thin-film solar cells, *Journal of electrical and Electronics Engineering*, 2012, **4**, 47-51.

[164] Kuznetsov S. N., Saren A. A, Pikulev V. B, Gardin Y. E, Gurtov V. A., Modified chemical deposition and physico-chemical properties of cupper sulphide ( Cu2S ) thin films, *Applied Surface Science*, 2002, **20**, 247-56.

**[**165] Evyapan M., Organik gaz sensör maddelerinin Langmiur-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2005.

[166] Zafer C., Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.

[167] Aydın Yüksel S., Gözenekli Silisyum Esaslı Sensörlerin Hazırlanması ve İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Tekink Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[168] Landi B. J., Ryne P., Raffaelle S. L., Castro S., Bailey G., Single walled carbon nanotube - polymer solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl*., 2005, **13**, 165-172.

[169] Hatton R. A., Blanchard N. P., Miller A. J., Silva S. R. P., A Multi-wall carbon nanotube -molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells, *Physica E*, 2007, **37**, 124-127.

[170] Ozan Aydın G., CVD Yöntemiyle karbon nanotüp üretimi, karakterizasyonu, modifikasyonu ve kullanım alanlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2010.

[171] Koch N., Vollmer A., Elschner A., Influenceofwater on the work function of conducting poly(3,4ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate), *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 043512.

[172] Friedel B., Brenner T. J. K., McNeill C. R., Steiner U., Greenham N. C., Influence of solution heating on the properties of PEDOT: PSS colloidal solutions and impact on the device performance of polymer solar cells**,** *Organic Electronics*, 2011, **12**, 1736-1745.

[173] Nam C. Y., Wu Q., Su D., Chiu C. Y., Tremblay N. J., Nuckolls C., Black C. T., Nanostructured electrodes for organic bulk heterojunction solar cells: Model study using carbon nanotube dispersed polythiophene-fullerene blend devices, *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**, 064307.

[174] Li C., Chen Y., Ntim S. A., Mitra S., Fullerene-multiwalled carbon nanotube complexes for bulk heterojunction photovoltaic cells, *Applied Physics Letter,* 2010, **96**, 143303.

[175] Li Y., Mastria R., Li K., Fiore A., Wang Y., Cingolani R., Manna L., Gigli G., Improved photovoltaic performance of bilayer heterojunction photovoltaic cells by triplet materials and tetrapod-shaped colloidal nanocrystals doping, *Applied Physics Letters*, 2009, **95**, 043101.

[176] Bagienski W., Gupta M. C., Temperature dependence of polymer/fuleren organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **95**, 933-941.

[177] Gevaerts V. S., Koster L. J. A., Wienk M. M , Janssen R. A. J., Discriminating between bilayer and bulk heterojunction polymer: fullerene solar cells using the external Quantum efficiency, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2001, **3**, 3252-3255.

[178] Sun Y. P., Fu K., Lin Y., Huang W., Functionalized carbon nanotubes: Properties and Applications, *Acc. Chem. Res*., 2002, **35**, 1096-1104.

[179] Singh R. K., Kumar J., Kumar A., Kumar V., Kant R., Singh R., Poly (3-hexylthiophene): Functionalized single-walled carbon nanotubes : (6,6)-phenyl-$C_{61}$-butric acid methyl ester composites for photovoltaic cell at ambient condition., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**, 2386-2394.

[180**]** www.horiba.com/scientific, (Ziyaret Tarihi: 5 Mayıs 2013).

[181] Alexandrou I., Lioudakis E., Delaportas D., Zhao C. Z., Othonos A., Monitoring Charge Exchange in P3HT-Nanotube Composites Using Optical and Electrical Characterisation, *Nanoscale Res. Lett*., 2009, **4**(7): 635–639.

[182] Chang C. K., Hwang J. Y., Lai W. J., Chen C. W., Huang C. I., Chen K. H., Chen L. C., Influence of Solvent on the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Polymer Matrix and the Photovoltaic Performance, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 10932-10936.

[183] Baek W. H., Yang H., Yoon T. S., Lee H. H., Kim Y. S., Effect of P3HT-PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**, 1263-1267.

[184] Eom S. H., Park H., Mujavar S. H., Yoon S. C., Kim S. S., Na S. I., Kang S. J., Khim D., Kim D. Y., Lee S. H., High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additive, *Organic Electronics*, 2010, **11**, 1516-1522.

[185] Baek W. H., Yoon T. S., Lee H. H., Kim Y. S., Composition-dependent phase seperation of P3HT-PCBM composites for high performance organic solar cells., *Organic Electronics*, 2010, **11**, 933-937.

[186] Lin R., Wright M., Chan K. H., Puthen-Veettill B., Sheng R., Wen X., Uddin A., Performance improvement of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells by incorporating P3HT, *Organic Electronics*, 2014, **15**, 2837-2846.

[187] Veith M., Bubela C., Zimmer M., A novel precursor system and its application to produce tin doped indium oxide, *Dalton Trans*., 2011, **40**, 6028.

[188] Somani S. P., Somani P. R., Umeno M., Carbon nanotube incorporation: A new route to improve the performance of organic-inorganic heterojunction solar cells, *Diamond & Related Materials*, 2008, **17**, 585-588.

[189] Goutam P. J., Singh D. K., Giri P. K., Iyer P. K., Enhancing the photostability of poly(3-hexylthiophene ) by preparing composites with multiwalled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem* B, 2011, **115**, 919-924.

[190] McCullough R. D., The Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 93-116.

[191] Perepichka F., Perepichka D. F., *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*, Vol. 2, John Wiley and Sons, Hoboken, 2009.

[192] Cakmak G., Guney H. Y., Aydın Yuksel S., Gunes S., The effect of functionalized single walled carbon nanotube with octadecylamine on efficiency of poly-(3-hexylthiophene): [(6,6)] phenyl C61 butyric acid methyl ester organic solar cells, *Physica B: Condensed Matter*, 2015, **461**, 85-91.

# EKLER

**Ek-A**

Güneş Pillerinin Kuantum Verim Hesabı

$$\text{Kuantum Alanı} = \frac{\text{Yük taşıyıcılarının sayısı (n)}}{\text{Fotonların sayısı (N)}}$$

$$\phi = \frac{en}{eN} = \frac{en/s}{eN/s} = \frac{I(amp)}{eN/s}$$

$$\phi = \frac{I(amp)/cm^2}{\frac{eN}{s}/\,cm^2}$$

Gelen güç; $P = Nh\upsilon$

$$P\left(\frac{Watt}{cm^2} \text{ veya } \frac{Joule}{s.cm^2}\right) = Nh\frac{c}{\lambda}$$

$$P\left(\frac{J}{s.cm^2}\right) = \left(\frac{N}{s.cm^2}\right)\left(6.62x10^{-34}J.s\right) x \frac{3.10^8 m/s}{\lambda(nm)x10^{-9}m}$$

$$\frac{N}{s.cm^2} = \frac{P\left(\frac{J}{s.cm^2} \text{ veya } \frac{Watt}{cm^2}\right) x\lambda(nm)}{(6.62x10^{-17} \text{ x } 3}$$

$$\frac{N}{s.cm^2} = \frac{\text{Güç } \left(\frac{W}{cm^2}\right) \text{ x } \lambda(nm) \text{ x } 10^{17}}{19.86}$$

$\frac{N}{s.cm^2}$'nin değerini Denklem 1'de yerine yazarsak;

$$\phi = \frac{I_{sc}\left(\frac{amp}{cm^2}\right) x\ 19.86}{e \text{ x } P\left(\frac{Watt}{cm^2}\right) x\ \lambda(nm) x\ 10^{17}}$$

$$= \frac{I_{sc}\left(\frac{amp}{cm^2}\right) x\ 19.68}{1.6x10^{-19} x\ P\left(\frac{Watt}{cm^2}\right) x\ \lambda(nm) x 10^{17}}$$

$$= \frac{I_{sc}\left(\frac{amp}{cm^2}\right) x\ 19.86}{P\left(\frac{Watt}{cm^2}\right) x\ \lambda(nm) x\ 1.6x10^{-2}}$$

$$= \frac{I_{sc(\frac{amp}{cm^2})}}{P(\frac{Watt}{cm^2})} \text{ x } \frac{1240}{\lambda(nm)}$$

$$\% \phi = \% \text{ IPCE} = \frac{I_{sc}(\frac{amp}{cm^2})}{P(\frac{Watt}{cm^2})} \text{ x } \frac{1240}{\lambda(nm)} \text{ x } 100$$

$$\% \text{ IPCE} = \frac{I_{sc}\,(A)}{P(W)} \text{ x } \frac{1240}{\lambda(nm)} \text{ x } 100$$

**Ek-B**

Çift Tabaka için Konsantrasyon Hesabı;

Ağırlıkça %0,5 MWNT konsantrasyonu için örnek hesap;

20 mg P3HT ile 1,116 ml çözücü vial şişe içinde karıştırıldı. İçine ağırlıkça 0,1 mg MWNT katıldı. Dolayısıyla;

20 mg P3HT çözeltisi içinde — 0,1 mg MWNT varsa

100 mg P3HT çözeltisi içinde — x mg MWNT vardır?

x = 0,5 yani hazırlanan çözelti içinde %0,5 MWNT vardır.

- Hacim Heteroeklem Yapı için Konsantrasyon Hesabı;
- Ağırlıkça %0,1 o-SWNT katkısı için örnek hesap;

Hacim heteroeklem yapıda çok düşük konsantrasyonlar kullanıldığından karbon nanotüpün ağırlık miktarı direk olarak tartılamadı. Nanotüpün çözünür olmasından yararlanılarak o-SWNT çözücü içinde çözüldü.

12 mg P3HT ile 6,5 mg PCBM 1 ml kloroform içinde karıştırıldı. Çözücü içindeki toplam ağırlık 18,5 mg.

Ayrı bir şişede 5 mg o-SWNT ile 5 ml kloroform karıştırıldı. %0,1'lik çözelti hazırlandı. 2 gün karışması beklenen bu çözeltiden 100 µl alınarak üzerine 900 µl kloroform eklendi. Böylece %0,01'lik çözelti hazırlanmış oldu ( yani 1000 µl içinde 0,1 mg CNT )

1000 µl P3HT:PCBM içinde — 18,5 mg malzeme varsa

200 µl P3HT:PCBM içinde — x kadar malzeme vardır

x= 3,7 mg elde edilir.

İstenen konsantrasyon; %0,1

100 mg P3HT:PCBM içinde — 0,1 mg CNT isteniyor

3,7 mg P3HT:PCBM içinde — x kadar olması gerekir.

x= 0,0037 mg CNT miktarı lazım.

Bunu elde edebilmek için, homojen olarak dağıldığını düşündüğümüz %0,01'lik karbon nanotüp çözeltisinden hacim olarak alındı:

0,1 mg CNT 1000 µl çözcü içinde ise

0,0037 mg CNT için x çözücü alınmalı

x= 37 µl

Özet olarak ;

200 µl P3HT:PCBM çöz. ( 3,7 mg ) + 37 µl CNT çöz. ( 0,0037 mg ) karıştırılarak, ağırlıkça %0,1'lik CNT katkılanmış aktif tabaka çözeltisi elde edilmiş olur.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

### Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

[1] Cakmak G., Guney H. Y., Aydın Yuksel S., Gunes S., The Effect of functionalized single walled carbon nanotube with octadecylamine on efficiency of poly-(3-hexylthiophene): [(6,6)] phenyl $C_{61}$ butyric acid methyl ester organic solar cells, *PHYSICA B: Condensed Mater.*, 2015, **461**, 85–91.

[2] Ongül F., Aydın Yüksel S., Bozar S., Cakmak G., Güney H. Y., Egbe D., Gunes S., Vacuum-free processed bulk heterojunction solar cells with E-GaIn cathode as an alternative to Al electrode, *Journal of Physics D: Applied Physics* , 2015, **48**, 17502.

[3] Tekin N., Kara A., Kayiran Beyaz S., Simsek E., Cakmak G., Guney H. Y., Lamari F. D., Preparation, Solubility, and Electrical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes/Poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) Composites via in situ Functionalization, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, **53**, 840-850.

[4]. Tekin N., Kayiran Beyaz S., Kara A., Simsek E., Lamari F. D., Cakmak G., Guney H. Y., The Synthesis of Covalent Bonded Single-Walled Carbon Nanotube/Polyvinylimidazole Composites by In Situ Polymerization and Their Physical Characterization, *Polymer Composites*, 2012, **33**, 1255-1262.

[5] Abbas M., Cakmak G., Tekin N., Kara A., Guney H. Y., Arici E., Sariciftci N. S., Water soluble poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) as novel dielectric layer for organic field effect transistors, *Organic Electronics*, 2011, **12**, 497-503.

[6] Kayiran Beyaz S., Tekin N., Kara A., Simsek E., Cakmak G., Guney H. Y., Lamari F. D., In situ polymerization synthesis and characterization of single wall nanotubes/ poly(vinyl)triazole nanocomposites, *Journal of Composites Materials*, DOI: 10.1177/0021998310383731.

### Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

[1] Cakmak G., Abbas M., Tekin N., Kara A., Sariciftci N. S., Guney H. Y., Suda Çözünür Poli (Vinil triazol)'ün Dielektrik Olarak Organik Alan Etkili Transistörlerde Kullanımı, *3.Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.

[2] Likoglu G., Guney H. Y., Tarcan E., Abaci U., Yarıiletken Hegzafloropropilenvinilidinflorid ( PVDF-HFP ) kopolimerin elektriksel özelliklerinin sıcaklık ve elektrik alan şiddetine bağlılığı, *I.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 21-23 Haziran 2006.

[3] Almasulu H. N., Guney H. Y., Tarcan E., Likoglu G., Abacı U., Farklı oranlarda karbon içeren Poliviniliden florit-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP) kopolimerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *1.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 21-23 Haziran 2006.

[4] Abacı U., Guney H. Y., Tarcan E., Likoglu G., Polistiren katkılı Poli(Vinil Klorür)'ün dielektrik özelliklerinin katkı oranına ve sıcaklığa bağlı değişimi, *I.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 21-23 Haziran 2006.

**Uluslararası toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler**

[1] Cakmak G., Aydın Yüksel S., Guney H. Y., Gunes S., Effect Of Deposition Temperature of CdS Films on the Performance of Inverted Type Solar Cells, *Solar Energy for World Peace* 2013, Istanbul, Turkey, 17-19 August 2013.

**Uluslararası bilimsel etkinliklere sunulan posterler**

[1] Aydin Yüksel S., Ongül F., Bozar S., Cakmak G., Yazmacıyan A., Yenel E., Kazici M., Güney H. Y., Egbe D., Günes S., AnE-PVab:PCBM Based Organic Solar Cell With TiO2 Films Used As Electron Selective Layer In Inverted Configuration, *International Workshop on Flexible Bio-and Organic Printed Electronics*, Konya, Turkey, 1-3 May 2014.

[2] Cakmak G., Guney H. Y., Aydın Yüksel S., Gunes S., The effect of functionalized single wall carbon nanotube on the stability of P3HT-PCBM based bulk heterojunction solar cells, *Solar Energy for World Peace*, Istanbul, Turkey, 17-19 August 2013.

[3] Cakmak G., Aydın Yuksel S., Guney H. Y., Gunes S., Hybrid Solar Cells Employing CuxS:CuOx Thin Films, *Solar Energy for World Peace*, Istanbul, Turkey, 17-19 August 2013.

[4] Aydın Yuksel S., Gunes S., Cakmak G., Guney H. Y., Effect of Crystallinity of electron transport layers ( CDS) on the photovoltaic characteristics of inverted type organic solar cells, *Turkish Physical Society 29. International Physics Congress*, Bodrum, Turkey, 5-8 September 2012.

[5] Cakmak G., Abbas M., Tekin N., Kara A., Sariciftci N. S., Guney H. Y., Low voltage operation of organic field effect transistors based on Poly(1-vinyl-1,2,4- triazole ), *The 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, Izmir, Turkey, 15-18 June 2010.

[6] Likoglu G., Guney H. Y., Abacı U., Non-reproducible electrical properties of semiconductor PVDF-HFP (hexafluoropropylenevinylidinfluoride) copolymer, *International Balkan Physical Union 6*, Istanbul, Turkey, 22-26 August 2007.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Almanya'nın KÖLN şehrinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon/Sürmene'de tamamladı. 1999 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2003 yılında mezun oldu. 2003-2006 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2003-2005 yılları arası Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde Araş.Gör. olarak çalıştı. 2005 yılından beri de Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araş.Gör. olarak çalışmaktadır.