

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YARIİLETKEN POLİMERLERDEN HAZIRLANAN İNCE FİLMLERİN
ELEKTRİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Selim Aktuna

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YARIİLETKEN POLİMERLERDEN HAZIRLANAN İNCE FİLMLERİN
ELEKTRİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mehmet Selim Aktuna
(509131121)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra Alveroğlu Durucu

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509131121 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Selim Aktuna, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Yarıiletken Polimerlerden Hazırlanan İnce Filmlerin Elektriksel ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi ve Organik Güneş Hücreleri” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Esra Alveroğlu Durucu**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Esra Özkan Zayim**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nimet Yılmaz Canlı
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 2 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 9 Haziran 2016

Anneme ve babama,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç.Dr. Esra Alveroğlu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve her türlü konuda bilgisyle ve tecrübesiyle bana yardımcı olan sayın Dr. Kenan Koç hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sırasında Eskişehir'de ki laboratuvarının kapılarını bize açan ve oluşturulan örneklerin incelenmesinde her türlü olanağı sağlayan sayın Prof.Dr. Müjdat Çağlar hocama ve laboratuvarında çalışan yüksek lisans ve doktora öğrencilerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Oluşturulan filmlerin soğrulma spektrumunun çekilmesi için gerekli desteği veren Prof.Dr. Hilmi Ünlü hocama ve laboratuvarında çalışan doktora öğrencilerine özellikle her kapısını aşındırdığımda bana yardım etmek için her türlü desteği sağlayan Hadi Sedaghat Pisheh kardeşime teşekkür ederim. Oluşturulan filmlerin X-ışınları spektrumunun çekilmesi için gerekli desteği sağlayan Dr. Tansu Ersoy hocama teşekkür ederim. Son olarak Doç.Dr. Hakan Karaağaç hocama yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Nisan 2016

Mehmet Selim Aktuna
Fizik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1.GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETİ	1
1.1 Organik Yarıiletkenler.....	1
1.1.1 Karbondaki atomik orbitaller ve moleküler orbitaller	1
1.1.2 Organik moleküllerde soğrulma ve emisyon	3
1.2 Güneş Hücreleri.....	4
2. ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ'NİN FİZİĞİ.....	7
2.1 Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensibi	7
2.1.1 Organik güneş hücrelerinde soğrulma	9
2.1.2 Eksitonların oluşumu, aralarındaki bağın kırılması ve yük taşıyıcılarının hareketi	10
2.2 Güneş Hücresinin Yapısı.....	13
2.3 Kullanılan Konjüge Polimerler ve Özellikleri	14
2.4 Organik Yarıiletkenlerin ve Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu	17
2.4.1 UV-vis spektroskopi	17
2.4.2 Kuantum verimliliği (IPCE).....	19
2.4.3 Güneş hücrelerinin verimliliğinin ölçülmesi.....	20
3. KAMFOR SÜLFANİK ASİT KATKILI P3HT İNCE FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ	23
3.1 DeneySEL Çalışmalar.....	24
3.1.1 Kullanılan malzemeler	24
3.1.2 Nanofilmlerin üretimi	24
3.2 Sonuçlar.....	25
3.2.1 Spektroskopik özellikler	25
3.2.2 Morfolojik ve optik özellikler	30
3.2.3 Elektriksel özellikler	34
4. SAF VE KATKILI PCPDTBT İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	37
4.1 Filmlerin hazırlanması.....	37
4.2 Filmlerin Karakterizasyonu.....	37
4.2.1 UV Spektroskopi.....	38

4.2.2 Floresans spektroskopisi	39
4.2.3 X-ışınları spektroskopisi.....	40
4.2.3 Elektriksel Ölçüm.....	41
5. SAF VE KATKILI P3HT İNCE FİMLERİ İLE OLUŞTURULAN GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	43
5.1 Organik Güneş Hücrelerinin Hazırlanması	43
5.2 Filmlerin Karakterizasyonu	45
5.2.1 UV spektroskopisi.....	45
5.2.2 Floresans spektroskopisi	45
5.2.3 Akım-Gerilim Karakteristiği	46
6.SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ	57

KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscopy
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	: Lowest Molecular Orbital
CSA	: Camphorsulfonic acid
DBSA	: Dodecylbenzenesulfonic acid
DFT	: Density functional theory
EQE	: External Quantum Efficiency
VB	: Valance band theory
BHJ	: Bulk heterojunciton
TCO	: Transparent conductive oxide
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene)
PCBM	: Phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester
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)]
THF	: Tetrahydrofuran
UV	: Ultraviolet
IPCE	: Incident Photon to Current Efficiency
IPCE	: Indium Tin Oxide
XRD	: X-ray Diffraction

SEMBOLLER

ϵ	: Dielektirik sabiti
c	: Işıık hızı
λ	: Dalgaboyu
h	: Planck sabiti
I_{sc}	: Kısa devre akımı
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
FF	: Dolum faktörü
P	: Güç
R	: Direnç
σ	: İletkenlik
A	: Alan
L	: Uzunluk
σ	: İletkenlik
E_g	: Yasak Enerji aralığı
q	: Elektiriksel yük
n	: İletkenlik bandındaki elektron yoğunluğu
E_F	: Fermi enerji düzeyi
Φ	: Metalin iş fonksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Katkısız P3HT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik değerleri.....	35
Çizelge 3.2: Katkılı P3HT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik değerleri.....	35
Çizelge 4.1: Katkısız ve katkılı PCPDTBT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik Değerleri.....	41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: S ve p orbitallerinin gösterimi ve sp^3 hibritleşmesi.....	2
Şekil 1.2: Orbitalerin gösterimi, çift ve tek bağ oluşumu gösterilmiştir.	2
Şekil 1.3: Eten molekülü için enerji diyagramı. Tek ve çift bağların atomik orbitalerden oluşumu.[7].....	3
Şekil 1.4: Organik bir molekölün Jablonski diyagramı. Elektronik ve titreşim enerji düzeyleri gösterilmiştir.	4
Şekil 1.5: 2015 yılına kadar yapılan güneş hücrelerinin verimliliği. Turuncu yuvarlak olarak gösterilen organik güneş hücreleridir.[8]	5
Şekil 2.1: Metal, katkısız yarıiletken, p-tipi yarıiletken ve n-tipi yarı iletkenin enerji diyagramı. E_f Fermi enerjisi, Φ metalin iş fonksiyonu, E_{vac} vakum enerji düzeyidir.....	8
Şekil 2.2: (a) E_g yasak enerjili bir organik yarıiletkenin karanlıktaki gösterimi. (b) Gelen ışık enerjisi E_g den büyük, elektronun HOMO düzeyinden LUMO düzeyine geçişi (c) Fotonun enerjisinin çok daha büyük olduğu durum ve elektronun termal enerji kaybı ile LUMO düzeyine geçişi.....	9
Şekil 2.3: Güneşten gelen elektromanyetik dalganın spektrumunu, siyah olan eğri atmosferin dışındaki spektrum, yeşil olan ise deniz seviyesindeki spektrum.....	10
Şekil 2.4: Tipik Organik güneş hücrelerinin gösterimi : a) İki tabakalı düzlemsel “Heterojunction” güneş hücresi. b) BHJ organik güneş hücresinin gösterimi, aktif tabaka konjüge polimer ve akseptör malzemenin karışımından oluşur. Alttaş olarak cam kullanılmıştır. Onun üzerinde TCO, yani ışığı geçirgen iletken oksit anot olarak kullanılır. PEDOT poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyrolsulfonate deşikleri geçirici tabaka ve en üstte herhangi bir metal katot olarak kullanılır. Şekilde okun gösterdiği gibi ışık cam tarafından gelir.[24]	12
Şekil 2.5: Güneş hücresinin, normal geometri ve ters çevrilmiş geometrideki enerji düzeylerinin gösterimi.[25]	13
Şekil 2.6: Bir alkenin moleköl enerji diyagramı A) Temel enerji düzeyini göstermektedir. B) Uyarılmış durumu göstermektedir. Molekül bir enerji soğurduğu zaman bir elektron π orbitalinden π^* orbitaline uyarılmış olur.[25].....	14
Şekil 2.7: Polimer zinciri boyunca delokalize olmuş çift bağlar. A) çift bağların toplam delokalizasyonu, burdaki polimer metal gibi bir iletken olarak görülebilir.B) Daha kısa olan çift bağlar ve daha uzun olan tek bağlar....	14
Şekil 2.8: Poly(3-hexylthiophene) monomeri.	15
Şekil 2.9: PCPDTBT monomeri.	16
Şekil 2.10: Düşük yasak enerjili polimer yarıiletkenler.	16
Şekil 2.11: PC61BM moleköl.....	17
Şekil 2.12: UV-vis bölgedeki ışığın soğrulması sonucunda olabilecek elektronik geçişler.	17
Şekil 2. 14: Bir güneş hücresinin eşdeğer devresi.	20

Şekil 2.15: P3HT:PCBM güneş hücresine ait akım-voltaj grafiği. Ölçümler 80 mW/cm ² ışık şiddeti altında alınmıştır. Açık kareler, üretim esnasında herhangi bir tavlama sıcaklığı uygulanmadan, üçgen olan eğri 70 °C de tavlama sıcaklığı uygulandığında ve içi dolu kareler ise, 150 °C tavlama sıcaklığı uygulandığındaki akım gerilim değerlerini göstermektedir.	22
Şekil 3.1: Katkısız P3HT filmlerin soğrulma spektrumu (a) Katkılı P3HT filmlerin soğrulma spektrumu. (b) 40°C ve 70 °C deki Katkısız ve katkılı P3HT filmlerin normalize edilmiş soğrulma spektrumu.	26
Şekil 3.2: 5mg/1ml P3HT solüsyonunu 20mg, 40mg ve 60mg katkılayarak hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumu.	27
Şekil 3.3: Katkısız (a) ve katkılı (b) P3HT ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki floresans spektrumu. 40°C ve 70 °C deki katkısız ve katkılı P3HT ince filmlerinin spektrumlarının karşılaştırılması (c).	28
Şekil 3.4: Katkılı ve katkısız filmlerin XRD grafiği.	29
Şekil 3.5: Katkılı filmlerin 90° polarizasyondaki optik mikroskop görüntüleri.	29
Şekil 3.6: Regioregular P3HT'nin mikroyapısı. a,b,c kristal latis parametreleri, d _c , lamellar kristallerinin kalınlığı.d _a , amorf tabakaların kalınlığı d ₁ = d _c + d _a (Şema skala edilmemiştir. Bu yüzden d ₁ latis parametrelerinden daha büyüktür.)[58].....	30
Şekil 3.7: Katkısız ve katkılı filmlerin 40 °C deki AFM görüntüleri.	31
Şekil 3.8: Katkısız ve katkılı filmlerin 70 °C deki AFM görüntüleri.	31
Şekil 3.9: Katkısız ve katkılı P3HT ince filmlerinin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri.	33
Şekil 3.10: Katkısız ve katkılı P3HT filmlerin kırılma indisi ve söndürme katsayısı grafikleri.	34
Şekil 4.1: Katkısız ve CSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin absorpsiyon grafiği.	38
Şekil 4.2: Katkısız ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin absorpsiyon grafiği.	39
Şekil 4.3: “Spin coater” la hazırlanmış katkısız, CSA ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin floresans grafiği.	39
Şekil 4.4: “Wire coater” la hazırlanmış katkısız, CSA ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin floresans grafiği.	40
Şekil 4. 5: Katkılı ve katkısız filmlerin XRD grafiği.	40
Şekil 5.1: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılmadan yapılan organik güneş hücreleri.	43
Şekil 5.2: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılarak yapılan organik güneş hücreleri. Bu şekilde oluşturulan güneş hücrelerine normal geometri denir.	44
Şekil 5.3: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılarak yapılan organik güneş hücreleri. Bu geometri ile oluşturulan güneş hücrelerine ters çevrilmiş geometri denir.	44
Şekil 5.4: Katkılı (CSA) ve katkısız P3HT:PCBM filmlerinin soğrulma spektrumu.	45
Şekil 5.5: Katkılı (CSA) ve katkısız P3HT:PCBM filmlerinin floresans spektrumu.	46
Şekil 5.6: P3HT:PCBM ile yapılan güneş hücresinin akım gerilim grafiği. Üç ölçüm üst üste alınarak oluşturulmuştur.	47
Şekil 5.7: P3HT:PCBM:CSA ile yapılan güneş hücresinin akım gerilim grafiği. Üç ölçüm üst üste alınarak oluşturulmuştur.	47

YARIİLETKEN POLİMERLERDEN HAZIRLANAN İNCE FİLMLERİN ELEKTRİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının başlıca amaçları, organik yarıiletken olan P3HT'nin değişik miktardaki kamfor sülfonik asit ile katkılandırarak ve değişik tavlama sıcaklıklarındaki, spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi ayrıca katkılandırılmış organik yarıiletkenler ile verimliliği arttırılmış organik güneş hücrelerinin elde edilmesidir. P3HT organik yarıiletkenine ek olarak, PCDTBT organik yarıiletkeni de kullanılarak elde edilen ince filmlerin elektriksel ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmesidir. Son olarakta, PCPDTBT ile yapılan organik güneş hücrelerinin karakterize edilmesidir.

P3HT ile yapılan çalışmalarda kamfor sülfonik asit ile katkılandırarak, P3HT ince filmlerinin iletkenliği arttırılmıştır. Fakat soğrulma spektrumunda verdiği geniş pikin, kızılaltı bölgeye doğru kayması gözlenmemiştir. Ama PCPDTBT ile yapılan çalışmalarda DBSA katkısı ile soğrulmanın kızılaltı bölgeyi de kapsayacak şekilde olduğu görülmüştür.

Organik güneş hücrelerinin en büyük avantajı düşük maliyetli ve esnek bir şekilde üretiminin mümkün olmasıdır. Yani esnek güneş hücreleri üretilebilir.

Dünya üzerinde enerji ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır ve bu enerji olmadan örneğin, suyu saflaştıramayız ya da bilgisayarlarımızı kullanamayız. Dünya üzerinde şuan ki enerji ihtiyacı yaklaşık olarak 18 TW ($18 \times 10^{12} \text{ Watt}$)'dır ve artan dünya nüfusu ile, bu ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Ayrıca bu ihtiyacın çoğu fosil yakıtlardan karşılanmakta ve buna paralel olarak karbondioksit salınımı artarak çevreye zarar vermektedir. Bu sebepten dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından en güvenilir ve çevre dostu olanı güneş enerjisidir. Her gün dünyaya yaklaşık olarak $1.2 \times 10^5 \text{ TW}$ enerji gelmektedir yani güneşten gelen bu enerji, şuan ki tüketilen enerjiden çok daha fazladır. Bu enerjiyi kullanabilmek için ise, güneş hücreleri kullanmamız gerekir. Böylece, güneş hücreleri ile güneşten gelen ışık enerjisini elektrik enerjisine çevirmek mümkündür.

Bu sebeplerden dolayı bu tez çalışmasında organik güneş hücrelerinin verimliliği üzerine de çalışılacaktır. Bunun için ise, kullanılacak organik yarıiletkenler, örneğin CSA ile katkılandırarak güneş hücresinin verimliliği arttırılmaya çalışılacaktır. Daha önce yapılan literatür taramalarında bu tür bir katkılandırmanın etkisi üzerine bir çalışma bulunamamıştır. Bu sebepten dolayı yapacağımız bu çalışma öncü bir adım olacaktır ve özgünlüğünü buradan almaktadır.

Polimer güneş hücrelerinde, soğrulmayı sağlayan malzeme organik malzemelerdir. Örneğin "conjugated" polimer gibi. Bu güneş hücrelerinin temel çalışma prensibi diğer formdaki güneş hücreleriyle benzerdir çünkü elektromanyetik dalga

formundaki enerjinin, elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Bu fiziksel olaya fotovoltaiik etki denir. Bu enerji çevrimini, yarıiletkenler kullanarak yapmak mümkündür.

Silisyum tabanlı güneş hücreleri için pahalı vakum teknikleri kullanılmaktadır fakat polimer güneş hücreleri, çok basit ve ucuz bir şekilde hazırlanan solüsyonlardan elde edilebilmektedir. Bu yöntemle, esnek yapıda, üretimi kolay, düşük maliyetli güneş hücreleri elde etmek mümkündür.

Güneş hücrelerinin verimini olumsuz etkileyen başlıca parametreler şunlardır; gelen ışığın yetersiz absorpsiyonu, hücre içindeki tabakalar arası direncin büyüklüğü, oluşan elektron-deşik çiftlerinin tekrar birleşmeden elektrotlara gidebilmeleri için mobilitelerinin yeterli olmamasıdır.

Son olarak, bu tez çalışmasında, organik güneş hücrelerini oluşturan temel unsur olan organik yarıiletkenlerin elektiriksel ve spektroskopik özelliklerinin incelemesi ve çeşitli yöntemlerle, bu güneş hücrelerinin verimliliğini olumsuz etkileyen faktörlerin ortadan kaldırılmaya çalışılmasıdır.

THE ELECTRICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE PREPARED SEMICONDUCTOR THIN FILMS OF POLYMERS AND ORGANIC SOLAR CELLS

SUMMARY

There has been a great interest on conducting polymers since the discovery of a polymer which can conduct electricity. These polymers can be used in many applications such as organic light emitting diodes, organic solar cells, transparent optical coatings and other optoelectronic devices etc. Polymer solar cells (PSCs) have been promising alternative instead of silicon based solar cells because of their advantages in terms of low cost, light weight and flexibility. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is the most used material in active layer for bulk-heterojunction (BHJ) and organic solar cells due to semiconducting properties. But the efficiencies of these solar cells are still low. The reason is that charge carrier mobilities are low and owing to this molecular excitonic nature of the primary excitation, absorption spectrum of organic conjugated polymers are restricted to a few 100 nm width instead of to absorption spectra compared to inorganic materials. Because of these reasons, to understand the nanostructure of the doped P3HT nanofilms are crucial for improving and designing optimum device architecture.

P3HT is air stable conducting polymer and has attracted so much attention on account of high electrical conductivity. Orbital energies of P3HT are - 5.1 eV for HOMO (highest occupied molecular orbital) and -2.9 eV for LUMO(lowest unoccupied molecular orbital). In addition, self-organization of P3HT are very important and it can be influenced by its degree of regioregularity characterized as the percentage of monomers related between “head to tail” (HT) coupled monomers. The effect of doping a polymer with Camphor Sulfonic Acid (CSA) has been successfully demonstrated and has been exhibited to produce nanofilms of high conductivity with a decreased temperature dependence. Therefore, in this study, to the best of our knowledge no study was reported in the available literature concerning investigation on the effect of CSA doping on structural, spectroscopically and electrical transport properties of P3HT nanofilms. We aimed to understand the morphological, spectroscopic and electrical properties of pristine P3HT thin films and doped film with CSA to obtain more efficient BHJ solar cell. In this purpose, we tried to increase the absorption and conductivity of P3HT nanofilms doping with CSA. Also we changed the annealing temperatures during the experiment to investigate how the annealing process affects the film properties, such as conductivity and optical properties of these pristine and doped P3HT nanofilms. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and Camphorsulfonic acid (CSA) were used as semiconductor polymer and dopant molecule, respectively. They were dissolved in. p-xylene, 5mg/mL of P3HT kept fix for preparing each solution. Glass substrates are used for preparing pristine and doped P3HT thin films. The solution is heated up to the 80 °C and stirred for 1.5 hour. Thin films were prepared by wire bar coater, Glass

substrates were waited on the hot plate of wire bar coater to heat them to 40°C and 70°C to prepare two thin films having different morphology. After coated the substrates with polymer solution, the films were held on the hot plate for 2 minutes until evaporating the solution from the substrate. The same procedure was carried out for preparing doped P3HT nanofilms, but, differently, 10mg CSA was added the solution at the same time with P3HT. Then the glass substrates were coated at different annealing temperature for doped P3HT thin films. The prepared CSA-doped and pristine P₃HT nanofilms were examined by various techniques. The morphologies of the prepared nanofilms were examined by atomic force microscopy (AFM; AFM, SPM-9500 J3, Shimadzu). To investigate the optical properties, the prepared nanofilms were investigated by UV. Vis. Spectroscopy (Lambda 35) and fluorescence spectroscopy (Varian Cary Eclipse). The thickness of the prepared nanofilms were studied by DEKTAK, The electrical properties of the prepared films were inspected by Keithley Model 6487 Picoammeter/Voltage Source. Transmittance and reflectance spectra of the films were measured in the spectral range between 390 and 1000 nm in s polarization at 30° angle of incidence by an NKD-7000 V (Aquila Instruments, England) model spectrophotometer.

As known from literature, absorption of pristine P3HT films highly depends on the film processing conditions such as solvent properties and annealing procedures. Also, morphology of films affects electronic structure and thus spectroscopic responses. Pristine and doped P3HT films prepared at 40°C show one broad peak, the maxima of these peaks take place at 520 nm and 535 nm, respectively. Eventually, P3HT generally shows one broad absorption peak when it dissolve in a solution.

AFM images of pristine and doped films prepared at 40°C and 70°C show that . The root mean square (RMS) surface roughness values of the pristine films were found as 1.7 nm and 1.3 nm for the films prepared at 40°C and 70°C, respectively. On the other side, the RMS values of the doped films were found as 3.3nm and 7.1 nm for the films prepared at 40°C and 70°C, respectively. The AFM images show that there are tiny and dense hills on the surface of the pristine films. Also, it can be clearly seen on the AFM results, RMS values and grain size increase with the doped CSA and surface of the doped films have more rough structure. Hence, in the both films, aggregation of CSA molecules are seen in doped films. Moreover, as seen in the AFM image, the hills (grains) coalesce and get higher for the doped films prepared at 70°C. This shows that the agglomeration tendency of CSA molecules increase with the increase of annealing temperature. Therefore, CSA is not seen to incorporate in the polymer matrix when the films prepared at 70°C. This results is consistent to UV and fluorescence measurements which they show the doping effect is more pronounced for the samples prepared at 40°C.

Conductivity of the samples at the room temperature is increased nearly 3 fold by doping We achieved that the conductivity of the P₃HT nanofilms increased when the films are doped with CSA such as the conductivity increased from $5,89 \times 10^{-5}$ S/cm to $1,39 \times 10^{-4}$ S/cm for 40°C preparation temperature.

After the understanding of doping effect on P3HT organic semiconductor. We tried to make organic solar cells by using doped P3HT. These solar cells which include P3HT:PCBM, CSA and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). Also, [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) is used as acceptor material and PEDOT:PSS is used as hole transport layer in solar cell.

We made two solutions. One of them included just P3HT:PCBM and the other one included P3HT:PCBM:CSA so that we tried to increase the efficiency of the solar cell using by CSA. Then we formed the solar cells with spin coating. By the way, we utilized *p*-Xylen to solve the donor and acceptor material at the same solution. One of the obstacles during the experiment was that we couldnt coat PEDOT:PSS smoothly. Because of this reason, we tried to reduce the density of PEDOT:PSS. In this purpose, we mixed the PEDOT:PSS with pure water. Then We coated PEDOT:PSS on indium tin oxide (ITO) coated glass substrate. After that, we coated the our organic semiconductor solution on PEDOT:PSS and then finally we put the top electrode which is Aluminium (Al), it was dot contact. Also Al was coated in ultra high vacuum. This description is for normal geometry. Besides, we made the solar cell which had inverted geometry. It means that we coated our organic semiconductors first then we coated the hole transport layer which was PEDOT:PSS. Actually, using different geometries, we just changed the anode and cathode position in organic solar cell. In other words, we changed the direction of electrons and holes in our organic solar cell. Thus, we investigated absorption, flourescene and efficiency of our solar cells. The absorption and flourescene spectrum of the organic solar cells were like other studies in literature but when we put our solar cells to solar simulator, The I-V curve of the solar cells were like diode. We didnt see any photovoltaic effect on the device.

We used another organic semiconductor which was Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) We prepared solutions. the solvent that was Tetrahydrofuran (THF) for PCPDTBT. We doped PCPDTBT with CSA and Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) So we prepared three different solutions which are pristine PCPDTBT, doped with CSA and DBSA. Then we coated the glass substrates with prepared solutions. Then we investigate the absorpition and flourescene spectrum of the thin films. We didnt see remakable change in the absorption spectra of CSA doped thin films. But when we investigated the thin films which were coated with DBSA, there is a rise at the infrared region. It means that the doping with DBSA can increase the efficiency of the solar cells.

Finally, we made the organic solar cells with PCPDTBT. Again we used ITO coated substrates. Also, we prepared the solar cells with CSA and with different geometries. We prepared solutions which were made of PCPDTBT:PCBM and PCPDTBT:PCBM:CSA. But we didnt see any photovoltaic effect in these organic solar cells using by solar simulator. They behaved just like a normal diode.

1. GİRİŞ VE LİTERATÜR ÖZETİ

1.1 Organik Yarıiletkenler

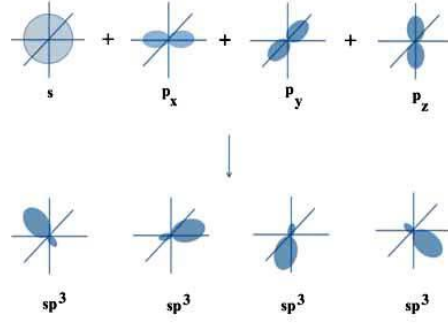
Organik bileşikler, karbon atomu temelli ya da karbon-karbon bağı içeren kimyasal yapılardır. 1960'lerden önce organik malzemelerin elektriği iletebileceği bilinmiyordu, organik malzemelerinde elektriği iletebildiği keşfedildikten sonra araştırmalar iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.[1, 2] Bu polimer yarıiletkenler, organik ışık yayan diyotlar, organik güneş hücreleri, organik alan etkili transistörler, transparan optik kaplamalar gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar.[3-5] Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa polimer yarıiletkenleri keşiflerinden ve gelişmesine olan katkılarından dolayı 2000 yılında Nobel kimya ödülü almışlardır.

Organik yarıiletkenler elektriği iletebilir ve bu malzemelerde soğrulma, karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesinden dolayı, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde ve morötesi bölgesinde olmaktadır.[6] Bu olayları anlayabilmek için atomik orbitallerin ve moleküler orbitallerin iyi anlaşılabilmesi gerekmektedir.

1.1.1 Karbondaki atomik orbitaller ve moleküler orbitaller

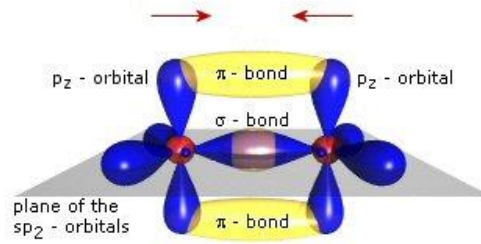
Organik yarıiletkenler karbon türevli malzemelerdir ve bu yüzden karbon atomunun elektronik yapısını bilmek konunun anlaşılabilmesi için faydalıdır. Taban durumundaki Karbon atomunun altı elektronu vardır. Bunların iki tanesi 1s orbitalinde, iki tanesi 2s orbitalinde ve kalan iki tane elektron da $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitallerinin ikisinde bulunur (şekil 1.1). Bu elektronların orbitallere dağılımına konfügrasyon denir.

Elektronların açısal momentum kuantum sayılarına bağlı olarak, karbon atomunun orbitalleri s ve p şeklinde ifade edilir ve bunlar atom çekirdeğinin merkezindeki küresel bir yük dağılımı(s orbitali) ya da şekil 1.1 deki p orbitallerindeki bi dağılım gibidir.[7]



Şekil 1.1: S ve p orbitallerinin gösterimi ve sp^3 hibritleşmesi.

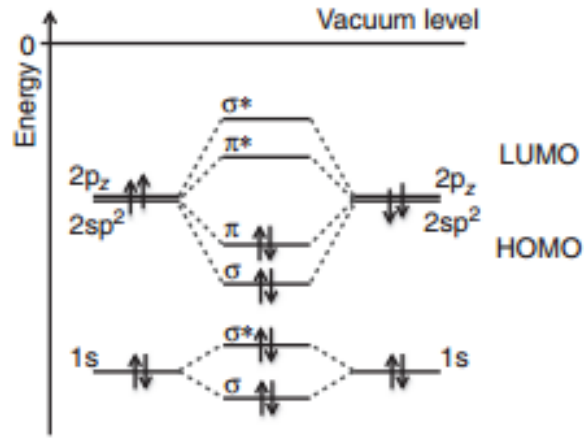
Karbon atomuna bir hidrojen atomu veya başka bir karbon atomu bağ yapmak için yaklaştığı zaman, eşlik eden dış kuvvetler ile farklı enerji düzeylerine sahip 2s ve 2p orbitalleri aynı enerji düzeyine gelir. Yani bunlar dejenere olur. Sonuç olarak, bu yeni hibrit orbitaller, 2s ve 2p orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde oluşmuş olur. Orbitallerin karışımı diye de ifade edilebilir. Örneğin, 2s orbitali ile üç tane 2p orbitalinin karışımı ile dört tane orbital oluşur ve bu dört orbitale $2sp^3$ orbitalleri denir. Daha sonra örneğin bir hidrojen atomu karbon atomuna bağlanacağı zaman hidrojen atomunun 1s orbitali ile karbon atomunun hibrit orbitali üst üste gelerek elektronlarını ortaklaşa kullanır ve bir bağ oluşur bu bağa sigma bağı “ σ ” denir. Oluşan yeni molüküler orbitale de sigma orbitali denir. Yani bu bağlanma da elektronlar ortaklaşa kullandığı için buna kovalent bağlanma denir. Eğer P_z orbitalindeki elektronlar ortaklaşa kullanılırsa buna da pi “ π ” bağı denir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Orbitallerin gösterimi, çift ve tek bağ oluşumu gösterilmiştir.

Moleküler orbitallerin enerjileri düşünülürse, güçlü bir şekilde bağlı σ ve bağlı olmayan σ^* orbitalleri, iki karbonun $2sp^2$ hibrit orbitalleri ile hidrojenin 1s orbitallerinin etkileşmesi sonucu oluşur. $2p_z$ orbitallerinin etkileşimleri sonucunda da bağlı π ve bağlı olmayan π^* orbitalleri oluşur. π ve π^* orbitalleri arasındaki enerji farkı daha azdır. Dolu olan moleküler orbitallerden enerjisi en yüksek olana

“HOMO”, boş olan moleküler orbitallerdeki enerjisi en düşük olana “LUMO” adı verilmektedir(şekil 1.3). Moleküler orbitallerin hesaplanması için çeşitli yöntemler vardır bunlardan bazıları “Density functional Theory” (DFT), “Valance Band Theory” (VB) gibi yöntemlerdir.[7] Organik moleküllerde π orbitalleri üst üste gelmektedir böylece delokalize olmuş elektronlar ile bunlar konjuge bir sistem oluştururlar. Bu konjuge sistemin büyüklüğü arttıkça, HOMO ve LUMO enerji farkı azalır.

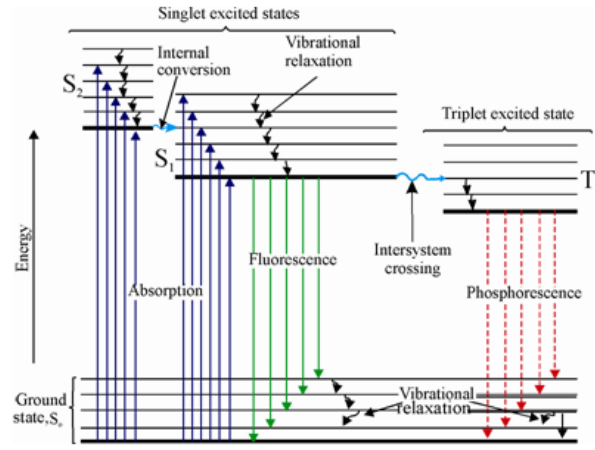


Şekil 1.3: Eten molekülü için enerji diyagramı. Tek ve çift bağların atomik orbitallerden oluşumu.[7]

1.1.2 Organik moleküllerde soğrulma ve emisyon

Organik yarıiletkenlerde soğrulma olduğu zaman elektron uyarılmış olur ve HOMO’dan LUMO’ya ya da enerjisi daha büyük olan boş bir duruma geçer. Bu geçiş π - π^* geçişidir. Elektron daha sonra uyarılmış durumdan, taban duruma geri döner.

Elektronun daha yukardaki enerji düzeylerinden taban duruma geçişi Jablonski diyagramı ile gösterilir(Şekil 1.4). Ayrıca tekli uyarılmış durumlar “S” ve üçlü uyarılmış durumlar “T” vardır. Tekli sistemle anlatılmak istenen, bir elektron çiftinde eğer bu iki elektronun spinleri paralel değil zıt ise net spin kuantum sayısı 0 olur. Üçlü durumlarda ise iki elektronun spinleri paralel olduğu için net spin kuantum sayısı 1 olur. Enerji düzeyleri arasındaki geçişlerden bazıları ışıma yaparken bazıları ışıma yapmaz. Geçişler arasındaki zaman farkı da önemli bir parametredir.

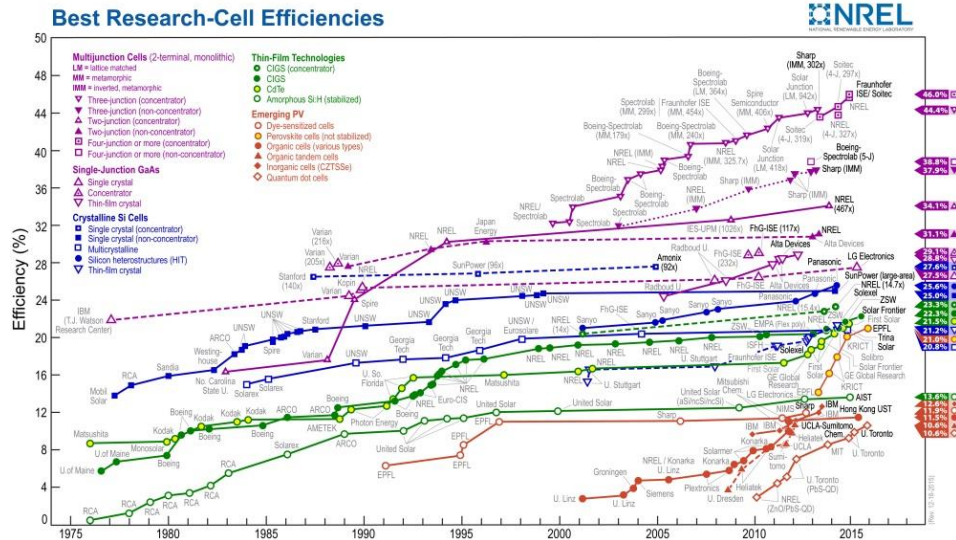


Şekil 1.4: Organik bir molekülün Jablonski diyagramı. Elektronik ve titreşim enerji düzeyleri gösterilmiştir.

1.2 Güneş Hücreleri

Güneş hücreleri, güneşten gelen elektromanyetik dalga formundaki enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini sağlar. Aynı zaman da bu fiziksel olaya fotovoltaiik etki denir. Günümüzde, enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır ve bu enerji olmadan günlük hayatta kullandığımız birçok aleti kullanamayız. Şuanki dünyadaki enerji ihtiyacı yaklaşık 18 TW'dır ve bu enerji ihtiyacı artan dünya nüfusu ile gittikçe artmaktadır. Ayrıca bu enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmakta ve buna paralel olarak karbondioksit salınımı artarak çevreye zarar vermektedir. Bu sebeplerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından en güvenilebilir ve çevre dostu olanı güneş enerjisidir. Her gün dünyaya yaklaşık olarak 1.2×10^5 TW enerji gelmektedir yani gelen bu enerji, şuan ki tüketilen enerjiden çok daha fazladır. Güneşten gelen bu enerjiyi kullanmak için ise, daha verimli güneş hücreleri üretmemiz gereklidir. Son yıllarda, güneş hücrelerinin verimliliğini arttırmak için birçok yöntem kullanılmaktadır. Şuana kadar yapılan güneş hücrelerinin tarihsel olarak verimleri Şekil 1.5 de görülmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi, organik güneş hücrelerine üzerine olan çalışmalar sonucunda yaklaşık olarak %11 verime ulaşılmıştır.

Güneş Hücreleri teknolojileri genel olarak üçe ayrılır: Birinci nesil güneş hücreleri, ikinci nesil güneş hücreleri ve üçüncü nesil güneş hücreleri. Birinci nesil güneş hücreleri, tek kristal silikon (Si) ve çokkristal silikondan yapılmaktadır



Şekil 1.5: 2015 yılına kadar yapılan güneş hücrelerinin verimliliği. Turuncu yuvarlak olarak gösterilen organik güneş hücreleridir.[8]

Ticari olarakta üretilen bu güneş hücrelerinin verimleri yaklaşık olarak %12 ve %16 arasındadır.[9] Fakat üretim maliyetleri yüksektir ve karmaşık bir teknoloji kullanılmaktadır. İkinci nesil güneş hücreleri, ince film teknolojileri kullanılarak üretilmektedir ve amorf silikon, CIGS ve CdTe kullanılmaktadır. Genel olarak bunların verimliliği ise %10 ve %15 arasında değişmektedir. İkinci nesil güneş hücrelerinde birinci nesle göre daha az malzeme kullanılmaktadır bu da maliyetlerini düşürmektedir. Ayrıca belli bir dereceye kadar esnek olarakta üretilbilirler ama bu üretilen güneş hücreleri için pahalı vakum teknikleri gerekmektedir ve nadir bulunan elementlerden dolayı maliyetini düşürülmesi zordur.[10] Üçüncü nesil güneş hücreleri ise, nanoteknolojiye dayanmaktadır. Örneğin organik güneş hücreleri, tandem güneş hücreleri, kuantum nokta güneş hücreleri gibidir. Organik güneş hücrelerinin en büyük avantajı pahalı vakum teknikleri gerektirmez. Diğer büyük avantajı ise, esnek güneş hücreleri yapılabilir ve “roll-to-roll” yöntemiyle basit bir şekilde üretilir.

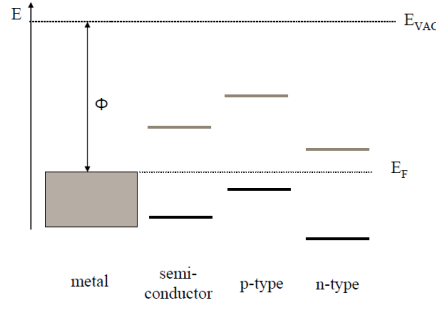
2. ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ'NİN FİZİĞİ

Organik güneş hücreleri, silisyum tabanlı güneş hücrelerinin yerine, gelecek vaat eden bir alternatif olmaya başlamıştır çünkü düşük maliyetli ve esnek yüzeylerin üzerine üretilmektedir.[2] Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) yarıiletken özellik göstermesinden dolayı, organik güneş hücrelerinde aktif tabaka da kullanılmaktadır. Fakat bu güneş hücrelerinin verimliliğini silisyum tabanlı güneş hücreleriyle kıyaslarsak hala çok düşüktür. Bunun başlıca sebeplerinden biri taşıyıcı mobilitelerinin düşük olması ve temel uyarılma doğasından dolayı, organik konjüge polimerlerin soğrulma spektrumu, inorganik yarıiletkenlere göre birkaç 100nm genişliğinde sınırlanmıştır.[11] Organik yarıiletkenler de elektrik iletimi ve soğrulma, karbon atomlarının sp^2 hibridleşmesinden kaynaklanmaktadır.[6]

2.1 Organik Güneş Hücrelerinin Çalışma Prensipleri

Fotovoltaik etki, güneşten gelen ışık enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesidir. Organik güneş hücreleri de, diğer güneş hücreleri gibi aynı mantıkta çalışmaktadır. Bu enerji çevrimini sağlamak için, elektriksel ve optik özellikleri birbirinden farklı malzemeler kullanılır. Bu çevrimi sağlamak için öncelikle, gelen fotonlar aktif tabaka da soğrulur ve bir elektron-deşik çifti oluşur. Bu elektron-deşik çiftine eksiton denir. Daha sonra bu eksiton ayrılarak elektron ve deşik farklı elektrotlara giderek bir akım indüklenmiş olur. Organik güneş hücrelerinde aktif tabakanın iki tane bileşeni vardır. Bunlardan bir tanesi polimer donör malzeme ve bu donör malzeme, soğrulmadan büyük oranda sorumludur. Diğer malzeme ise akseptör (fullerene) olarak adlandırılır. Aktif tabaka da kullanılan malzeme yarıiletkendir. Bütün malzemeleri düşünürsek elektronik özelliklerine göre üç gruba ayrılır: Metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır. (Şekil 2.1)

Şekilde sadece metaller ve yarıiletkenler gösterilmiştir. Metallerde enerji düzeyleri üst üste binmiştir yani inorganik bir yarıiletken düşünülürse iletkenlik bandı ve değerlik bandı çakışmıştır ama yarıiletkenlerde bir yasak enerji aralığı (E_g) vardır.



Şekil 2.1: Metal, katkısız yarıiletken, p-tipi yarıiletken ve n-tipi yarı iletkenin enerji diyagramı. E_F Fermi enerjisi, Φ metalin iş fonksiyonu, E_{vac} vakum enerji düzeyidir.

Metallerin iş fonksiyonu ise, metalden bir elektronun koparılıp vakum seviyesine çıkarılması için gereken enerjidir yani metalin fermi enerjisi ile vakum enerji düzeyi arasındaki farka eşittir.

Yarıiletkenler ve yalıtkanlarda ise bir yasak enerji aralığı vardır. Örneğin, Organik yarıiletkenler de, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasında bir enerji farkı vardır ve elektron bu enerji aralığında bulunamaz. Bu yüzden bu enerji aralığına yasak enerji aralığı denir. Gelen bir fotonun bir elektronu uyarması için, gelen fotonun enerjisinin büyüklüğü, E_g ye eşit ya da E_g den büyük olması gerekir.

Silisyum tabanlı güneş hücrelerinde kullanılan silisyum indirekt yasak enerji aralığına sahiptir. Bu da şu anlama gelmektedir; bir elektronu dolu durumlardan boş durumlara uyarmak için örgü titreşimlerine gerek vardır. Malzeme içindeki bu titreşimlerde fonon olarak tanımlanır. Bu da geçişlerin daha az olası olmasına sebep olur ve sonuç olarak daha kalın bir malzemeye gerek vardır yani silisyum tabanlı güneş hücreleri için çok fazla malzeme harcanılır. Bu sebepten dolayı, direkt yasak enerjili malzemeler kullanılmak istenilir. Böylece ince film organik ya da inorganik güneş hücreleri yapılabilir. Organik malzemeler bu kritere uymaktadır.

Genel olarak organik güneş hücrelerinin çalışma prensibi, gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığından fazla ise, bir elektron dolu olan durumlardan boş olan durumlara geçer ve bir elektron-deşik çifti yani eksiton oluşur.

Daha sonra bu eksiton arasındaki bağ, aktif tabakadaki iki farklı malzeme arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkından dolayı kırılır. Son olarakta, elektronlar ve deşikler karşılık elektrotlara giderler.

2.1.1 Organik güneş hücrelerinde soğrulma

Organik güneş hücrelerinde soğrulma aktif tabakadaki organik yarıiletkenler ile gerçekleşir. Organik yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı HOMO ile LUMO enerji düzeyi arasındaki farka eşittir. Bir organik yarıiletkenin bu yasak enerji aralığı E_g 'nin matematiksel ifadesi denklem 2.1 de gösterilmiştir.

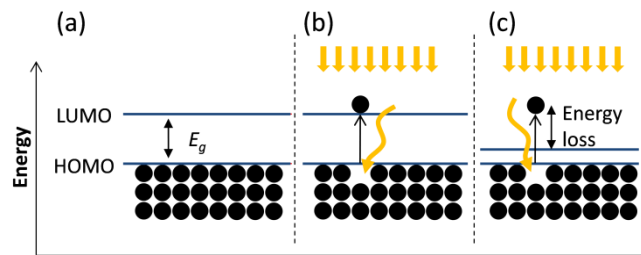
$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.1)$$

Bir elektronun HOMO enerji düzeyinden LUMO enerji düzeyine geçmesi için, gelen elektromanyetik dalganın enerjisi, yasak enerji aralığına eşit ya da büyük olması gerekir.

$$E_{foton} = \frac{c \times h}{\lambda_{foton}} \geq E_g \quad (2.2)$$

Denklem 2.2 de λ_{foton} gelen ışığın dalga boyu, c ışık hızı, h planck sabitidir. Aktif tabakada soğrulma olduktan sonra elektronlar HOMO durumundan LUMO durumuna uyarılırlar. Elektronlar LUMO durumuna geçtikleri için HOMO durumunda bir boşluk bırakırlar. Bu boşluğa “deşik” adı verilir. Eğer gelen elektromanyetik dalganın enerjisi yasak enerji aralığından çok fazla ise, elektronlar LUMO düzeyinin üstündeki durumlara çıkabilir fakat daha sonra termal enerji kaybıyla LUMO enerji düzeyine geri döner. Yani gelen fotonların enerjisi E_g den büyükse fazla olan enerji ısı olarak yok olur. (Şekil 2.2)

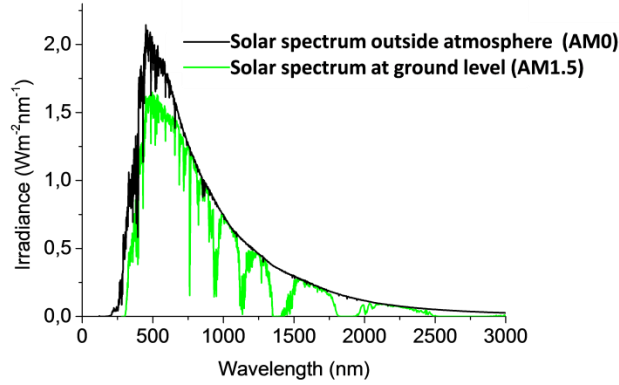
$$E_{ısı kayıp} = E_{foton} - E_g \quad (2.3)$$



Şekil 2.2: (a) E_g yasak enerjili bir organik yarıiletkenin karanlıktaki gösterimi. (b) Gelen ışık enerjisi E_g den büyük, elektronun HOMO düzeyinden LUMO düzeyine geçişi (c) Fotonun enerjisinin çok daha büyük olduğu durum ve elektronun termal enerji kaybı ile LUMO düzeyine geçişi.

Güneş hücresi yapımında optimum dizaynı sağlamak için, soğrulan fotonların ne kadarının enerjisi bu termal kayıp ile kaybedildiğinin bilinmesi gerekir. Bunu bulmak

için de ne kadar fotonun geldiğinin bilinmesi gerekir. Bu da güneş spektrumuna bakılarak bulunabilir.(şekil 2.3)



şekil 2.3: Güneşten gelen elektromanyetik dalğanın spekturumu, siyah olan eğri atmosferin dışındaki spektrum, yeşil olan ise deniz seviyesindeki spektrum.

Güneş spektrumu mor ötesi bölgesinden başlayıp görünür bölge ve kıızılaltı bölgeyi kapsar. Bu spektrumdan yararlanarak, optimum yasak enerji aralığı ve güneş hücresinin teorik limiti bulunabilir. Bu güneş spektrumunda gelen bütün ışığı kullanmak için düşük yasak enerjili yarıiletkenler kullanılması gerekir fakat düşük enerjili yarıiletken kullanıldığı zaman güneş hücresinin çıkış voltajını sınırlandırır. Yani güneş hücresinin verimliliği gerilim ile akımın çarpımıdır ve bunun belli bir limiti vardır. Bu teorik limit Shockley-Queessier limiti olarak adlandırılır.[12] örneğin silisyumun yasak enerji aralığı 1.1ev ‘dur ve Shockley-Queessier limiti %29 ‘dur. Fakat bu tek bir p-n eklemi için geçerlidir. Birden çok ya da sonsuz sayıda p-n eklmi için bu teorik limit yaklaşık %86 ‘dır.[13]

2.1.2 Eksitonların oluşumu, aralarındaki bağın kırılması ve yük taşıyıcılarının hareketi

Organik güneş hücrelerinde soğrulma ile kuazi bir paacık olan eksiton oluşur. Bu eksitonu bir arada tutan kuvvetler coulombic kuvvetlerdir. Eksiton katı malzemenin birçok optik ve optoelektronik özelliğini belirler. [14, 15] Eğer elektron-deşik çiftinin yarıçapı birim hücrenin boyutlarından küçük ise, bu eksiton Frenkel ya da moleküler eksiton olarak adlandırılır. Eğer yarıçapı birim hücrenin boyutlarından büyük ise elektron-deşik çifti delokalize bir karaktere sahiptir ve Mott-Wannier eksitonu olarak adlandırılır.[16]

Kovalent bağı inorganik yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları, komşu atomlar arasındaki güçlü rezonans-tipi etkileşimlerden dolayı delokalize olmuşlardır. Enerji seviyeleri ve yük taşıyıcılarının hareketi, bloch durumlarının tek-elektron band yaklaşımı ile belirlenir. Polarizasyon enerjileri düşüktür ve eksitonun bağlanma enerjisi birkaç meV'dur.[17] Elektron ve deşğin ayrılması için gereken minumum enerjiye elektiriksel enerji aralığı(E_t) denir ve bu enerji aralığı optik soğrulmaya çok yakındır. Ayrıca çoğu inorganik yarıiletkenlerde elektronlar ve deşikler arasındaki etkileşim çok azdır ve elektiriksel enerji aralığı, optik enerji aralığına çok yakındır. Bu yüzden eksitonun bağlanma enerjisi çok düşüktür.

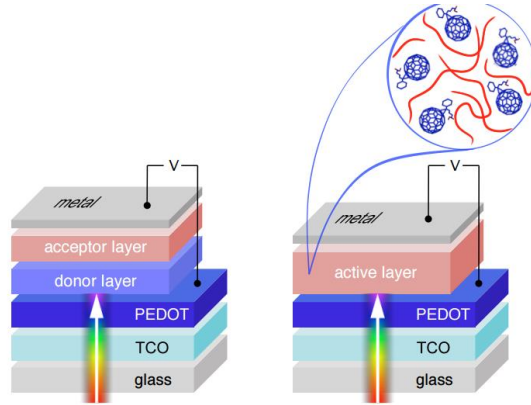
Organik moleküler katılarda ise, lokalizasyon ve polarizasyon, eksitonların fiziğinde ve taşınmasında büyük pay sahibidir.[18, 19] Organik katılar; düşük dielektirik sabitlerine ($\epsilon \sim 3$), küçük moleküller arası üst üste binme, yüklerin tek tek moleküllerde lokalize olması, büyük kutuplanabilirliklere ve indüklenmiş dipollere sahiptirler.[17] Frenkel eksitonlarının oluşumu, optik enerji aralığına karşılık gelmektedir. Yani banttan banta geçiş yerine elektron ve deşik aynı molekül üzerindedir.[20] Frenkel eksitonları soğrulmadan sorumludur. Düşük sıcaklıklardaki çok saf kristaller dışında, yüklerin hareketi zıplama ("Hopping") ile olur ve polaronları içermektedir. Polaronlar, yükleri ve ona eşlik eden bir polarizasyon bulutunu içermektedir. Elektron katı içersinde hareket ederken komşu atomlar pozisyonunu denge durumuna göre değıştirir(fononlar) ve elektron bu yerdeğıştirmeyle etkileşim içersindedir.

Bu etkileşime elektron-fonon çiftlenimi denir. Polaronların teorisini, L.D. Landau[21] ve S.I.Pekar[22] oluşturmuştur. Eksitonların elektron ve deşik olarak ayrılması için gereken enerji miktarı $E_t - E_{opt}$ 'dir. Elektron-deşik arasındaki bağlanma enerjisi ($E_{eksiton}$), inorganik yarıiletkenlere göre çok daha büyüktür. Polarizasyon, elektron-elektron korelasyonu ve elektron-fonon çiftlenimi organik katılara [14, 15] ve konjuge polimerlere[23] uzun zamandır uygulanmaktadır. Örneğin, konjuge moleküller CuPc, PTCDA, ALq₃ için yapılan ölçümlerde bu eksitonun bağlanma enerjisi 0,4 ile 1,4 eV arasında değışmektedir.[17]

Organik güneş hücrelerinde, eksitonu ayırmak için yani elektron ve deşik arasındaki bu bağı kırılması için aktif tabaka da ikinci bir organik yarıiletken kullanılır. Bunun için ise, LUMO enerji seviyesi daha düşük bir malzeme seçilir. Böylece elektron ya da deşikler bu iki yarıiletken arasında geçiş yapabilir. Bu sebepten dolayı LUMO

enerji seviyesi yüksek olana elektron donör, düşük olana ise elektron akseptör denir. Bu ikisinin arasındaki enerji farkı ise, eksitonun bağlanma enerjisinde daha büyük olmalıdır. Aksi halde aktif tabakadaki donör-akseptör arayüzeyinde oluşan eksitonları ayırmak mümkün olmaz. Donör malzeme olarak genelde konjüge polimer kullanılır. Akseptör malzeme olarakta C_{60} fullerene kullanılır. Donör olarak kullanılan polimerin, absorpsiyonu akseptörden daha kuvvetlidir. Bu yüzden eksitonların çoğu donör fazda oluşur ve elektronlar akseptör faza geçer. Genel olarak eksitonların üretildiği alan ile donör-akseptör arayüzeyi arasındaki fark 5-10 nm mertebesinde olmalıdır. [24] Ayrıca aktif tabakanın kalınlığı da soğrulma açısından kalınlığı da önemlidir. Burda önemli noktalardan biri de, olabildiğince aktif tabakadaki donör akseptör arayüzeyinin artmasını sağlamaktır. Bunu yapabilmek için ise donör ve akseptör malzeme aynı solüsyon içerisinde karıştırılarak aktif tabaka oluşturulur. Bu şekilde oluşturulan yapıya “bulk heterojunction” (BHJ) denir. (Şekil 2.4) Böylece aktif tabakanın iyi anlaşılması, daha verimli organik güneş hücreleri elde edilmesi açısından önemlidir.

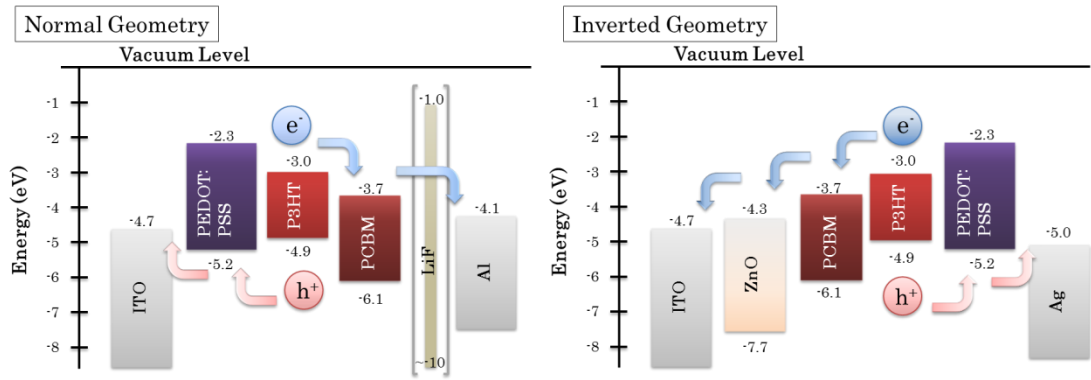
Organik güneş hücrelerinde, donör/akseptör arayüzeyinde elektronlar ve deşikler ayrıldıktan sonra bunların farklı elektrotlara gitmeleri için iş fonksiyonları farklı elektrotlar kullanılır. Genelde anot olarak kullanılan elektrodun iş fonksiyonu katot olarak kullanılan metalin iş fonksiyonundan daha yüksektir.



Şekil 2.4: Tipik Organik güneş hücrelerinin gösterimi : a) İki tabakalı düzlemsel “Heterojunction” güneş hücresi. b) BHJ organik güneş hücresinin gösterimi, aktif tabaka konjüge polimer ve akseptör malzemenin karışımından oluşur. Alttaş olarak cam kullanılmıştır. Onun üzerinde TCO, yani ışığı geçirgen iletken oksit anot olarak kullanılır. PEDOT poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyrolsulfonate deşikleri geçirici tabaka ve en üstte herhangi bir metal katot olarak kullanılır. Şekilde okun gösterdiği gibi ışık cam tarafından gelir.[24]

2.2 Güneş Hücresinin Yapısı

Organik güneş hücreleri oluşturulurken, ince filmler alttaşın üzerinde çeşitli kaplama metodları kullanılarak oluşturulur. Bu yöntemin içinde iki çeşit geometri vardır. Bunlardan bir tanesi normal geometri diğeri de ters çevrilmiş geometridir.(Şekil 2.5) Bu iki geometri arasındaki fark ise şekilden de anlaşılabileceği gibi elektronların ve deşiklerin yönünün değişmesidir.



Şekil 2.5: Güneş hücresinin, normal geometri ve ters çevrilmiş geometrideki enerji düzeylerinin gösterimi.[25]

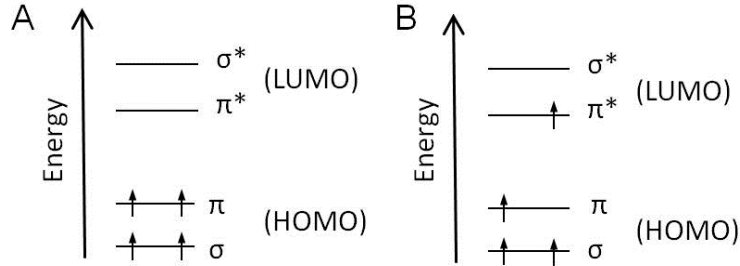
Aktif tabaka da ise, bir donör malzeme ve akseptör malzeme vardır. Donör malzeme ışığın soğrulmasından sorumludur. Akseptör malzeme sayesinde ise bu eksitonun bağı kırılır ve elektron ile deşik birbirinden ayrılır. Bu eksitonun yaşam süresi çok kısa olduğu için bu eksitonun ayrılması donör ile akseptör arasındaki sınırda gerçekleşir. Bu elektron ile deşik arasındaki bağ yaklaşık 10nm içersinde kırılabilir.

Taşıyıcı tabakalar için ise, önemli olan şartlardan biri enerji düzeylerinin kullanılan malzemelere uymasındır. Deşikleri geçirici tabaka olarak PEDOT:PSS poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate kullanılır. PEDOT, konjüge bir polimerdir ve pozitif yükler taşır. Ayrıca metal oksitte deşik geçirici tabaka olarak kullanılabilir. Örneğin molibden oksit (MoO_x) gibi. Elektron geçirici tabakalar olarak ise, Lityum Florür (LiF) ya da metal oksit örneğin çinko oksit (ZnO) kullanılabilir.

Elektrot olarak genelde bir tarafta transparan indium kalay oksit(ITO) kullanılabilir. Diğer alttaş olarak ise, cam ya da plastik (PET folyo) kullanılabilir.

2.3 Kullanılan Konjüge Polimerler ve Özellikleri

Poliasetilen, ilk yüksek derecede iletken organik konjüge polimerdir.[26] HOMO enerji düzeyindeki π - bağındaki elektronlar, LUMO enerji düzeyine geçirilebilir.[27] Eğer yeterli enerjideki bir foton poliasetilen molekülü üzerine gelirse, bir elektron π ' den π^* orbitaline geçebilir. Yani uyarılmış duruma geçer.[28](Şekil 2.6)



Şekil 2.6: Bir alkenin moleküler enerji diyagramı A) Temel enerji düzeyini göstermektedir. B) Uyarılmış durumu göstermektedir. Molekül bir enerji soğurduğu zaman bir elektron π orbitalinden π^* orbitaline uyarılmış olur.[25]

Konjüge bir polimerde, çift bağların delokalizasyonu değiştiği için yani bir tek bağ bir çift bağ şeklinde polimer zinciri oluşmaktadır ve böylece polimer zinciri boyunca yük yoğunluğu değişmiş olur. Bu Peierls etkisi olarak bilinir. Bu etki ile örneğin metal gibi iletken olan polimer, yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletkene dönüştürür. [27, 29] Böyle bir polimerde p_z orbitali, polimer zincirine dik bir şekilde yerleşerek, çift bağlar arasındaki elektronik etkileşmeye olanak sağlar. Bu etkileşim ile delokalize olmuş çift bağlar, konjüge sistemin iletkenlik mekanizmasına katkı da bulunmaktadır.[30]

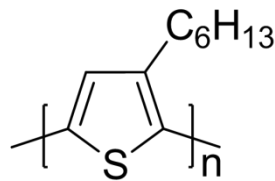
Bir polimerin konjüge olabilmesi için, polimer zinciri boyunca tek ve çift bağ şeklinde sıralanması gerekmektedir. Eğer bu sıralama yok ise, bu polimer konjüge değildir.



Şekil 2.7: Polimer zinciri boyunca delokalize olmuş çift bağlar. A) çift bağların toplam delokalizasyonu, burdaki polimer metal gibi bir iletken olarak görülebilir. B) Daha kısa olan çift bağlar ve daha uzun olan tek bağlar.

Organik güneş hücrelerinin en büyük avantajı bir solüsyon içerisinde çözülebilir olması ve böylece işlenebilir olmasıdır. Zaten bu şekilde de esnek yüzeyler üzerinde oluşturulabilir. Bu organik yarıiletkenlerin bir çözücü içerisinde iyi çözünabilmelerini de, polimer zincirindeki yan zincirler sayesinde olmaktadır. Birçok çeşit yan zincirler polimer güneş hücrelerinde hala araştırılmaktadır. En çok kullanılanlar ise; alkenler, ketonlar ve esterlerdir.[31] Bu yan zincirlerin, BHJ güneş hücresinin aktif tabakasının morfolojisindeki etkisi büyüktür. Ayrıca bu yan zincirlerin büyüklüğünün, sayısının ve pozisyonun değişmesinin, organik yarıiletkenleri nasıl etkileyeceği üzerine birçok çalışma yapılmıştır.[32, 33]

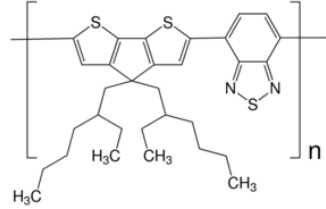
Organik güneş hücrelerinde, donör malzeme soğrulmadan sorumludur. Yani uyarılmış elektronlar donör fazdan, akseptör faza geçer. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), şuana kadar en çok araştırılan polimer yarıiletkenlerden bir tanesidir.(Şekil 2.8) Genel olarak P3HT:PCBM'den yapılan güneş hücrelerinin verimlilikleri yaklaşık %4-%5 civarındadır. P3HT “thiophene” monomerlerinden oluşmaktadır. π -orbitallerinin üst üste binmesinden dolayı, iletken polimerdeki konjüge zincir boyunca, elektronlar delokalize olmuştur. Bu π sisteminden katkılama ile elektronların çıkarılmasıyla p-tipi yarıiletken, katkılama ile elektronların eklenmesiyle n-tipi yarıiletken elde edilir. Yüklü birime ise, bipolaron adı verilir. Yani konjüge sistemdeki bir moleküldeki yüklü pozitif iki parçacıktır. Bipolaronun polimer zinciri boyunca hareket etmesi, makrokopik olarak gözlenen iletkenlikten sorumludur. Genel olarak PT'lerin iletkenlikleri 1000 S/cm' den daha azdır.



Şekil 2.8: Poly(3-hexylthiophene) monomeri.

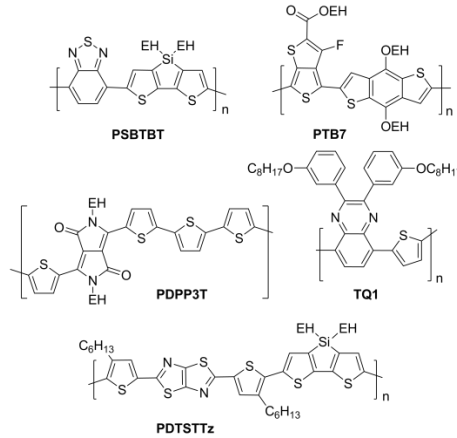
P3HT'nin HOMO (5eV) ve LUMO (3eV) enerji seviyeleri arasındaki fark yaklaşık olarak 2eV'dur. Böylece, bu polimer 600nm dalgaboyu civarındaki ışığı soğurabilir. Yani solar spektrumda gelen fotonların yaklaşık olarak %17'sini soğurabilir. Bu sebepten dolayı son yıllardaki araştırmalar düşük yasak enerjili organik yarıiletkenler üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca P3HT'deki yüklü parçacıkların mobiliteleri yaklaşık olarak 10^{-1} - 10^{-4} cm²/V.s arasındadır.

PCPDTBT ise bu çalışmada kullanılan diğer p-tipi donör polimer yarıiletkeçir.(Şekil 2.9) HOMO (5.3eV) ve LUMO (3.55 eV) enerji seviyeleri arasındaki fark yaklaşık olarak 1,75ev'dur. PCPDTBT'deki yüklü parçacıkların mobiliteleri yaklaşık olarak $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 'dir.



Şekil 2.9: PCPDTBT monomeri.

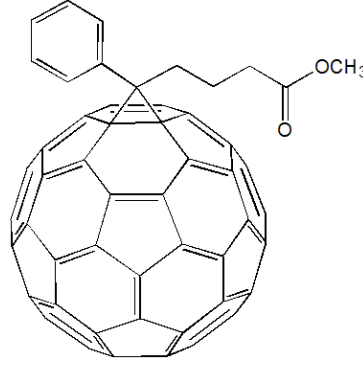
Düşük yasak enerjili polimerler (Şekil 2.10), 650nm'den büyük dalgaboylarındaki ışığı da soğurabilir. Bu da yasak enerji aralığı 2ev'dan düşük polimer yarıiletkenlere tekabül etmektedir. Yani bunlar solar spektrumu daha iyi kapsar ve P3HT'den daha fazla foton soğururlar. Böylece organik güneş hücresinin verimliliği artar. Aktif tabakada düşük yasak enerjili polimerler kullanarak, güneş verimliliği %7-%10 kadar çıkartılabilir.[34-39]



Şekil 2.10: Düşük yasak enerjili polimer yarıiletkenler.

Aktif tabakada kullanılan diğer malzemeye ise akseptör denir. Akseptör, donör malzeme ile birlikte oluşan eksitonların ayrılmasını sağlar. Elektronlar akseptöre geçer. Akseptör olarak fulleren malzeme kullanılmaktadır. Fulleren, 60 karbon atomundan (C_{60}) meydana gelen bir moleküldür. Küre, silindir ve elipsoit şekillerinde bulunabilir. Organik güneş hücrelerinde kullanılan en sık fulleren, “phenyl-C61-butyric acid methyl ester” (PC61BM)'dir.(Şekil 2.11) N-tipi organik yarıiletken polimer olan PCBM'in enerji düzeyleri ise, HOMO enerji düzeyi 6.1eV

ve LUMO enerji düzeyi 3.7eV'dur. Elektronların mobiliteleri ise yaklaşık 0,21 cm²/V.s Ayrıca, birçok organik çözücü içerisinde çözünebilir. Böylece akseptör ve donör malzeme aynı solüsyon içerisinde karıştırılarak BHJ güneş hücreleri elde edilebilir.

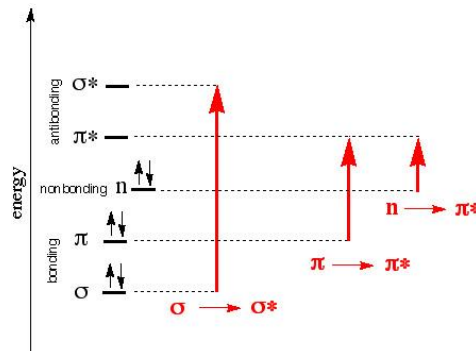


Şekil 2.11: PC61BM molekülü

2.4 Organik Yarıiletkenlerin ve Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

2.4.1 UV-vis spektroskopisi

UV-vis spektroskopisi, gelen ışığın soğrulması sonucu atom ve moleküllerdeki elektronların düşük enerjili durumlardan, yüksek enerjili durumlara geçmesi prensibine dayanır. Elektromanyetik spektrumun kızılaltı bölgesindeki bir dalganın soğrulması sonucu titreşimsel geçişler olmaktadır fakat yüksek enerjiye sahip kısa dalgaboylu UV (190-380nm) ve görünür bölgedeki (380-750nm) elektromanyetik dalganın soğrulması sonucu elektronik geçişler olur.(Şekil 2.12)

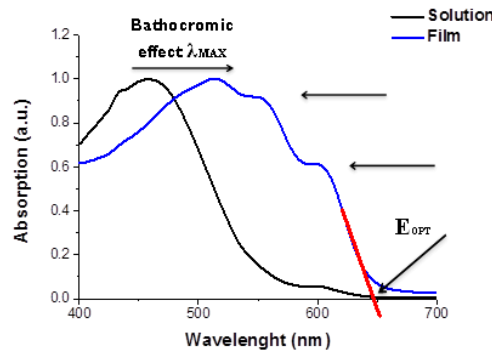


Şekil 2.12: UV-vis bölgedeki ışığın soğrulması sonucunda olabilecek elektronik geçişler.

σ 'dan σ^* geçişi için düşük dalga boylu enerjisi yüksek fotonlar gerekmektedir.

Bu yüzden, bu geçiş UV-vis Bölgesinde gözlenmez. Sadece π 'den π^* geçişi ve n'den π^* geçişi gözlenir. “n” enerji düzeyi bağlı olmayan durumu yani molekül içerisinde paylaşılmayan elektronların geçişini belirtmektedir.

Sadece belirli dalgaboyundaki ışığın soğrulması malzemedan malzemeye ve malzemenin kimyasal yapısıyla değişmektedir. Moleküler enerji aralıklarının kontrolü, yapılacak cihazın performansı için çok önemlidir. Polimerlerin soğrulma spektrumu ile solar spektrumun uyuşmaması, organik güneş hücrelerinin düşük verimliliklerde çalışmasında neden olur. Polimer yarıiletkenlerin kimyasal yapısının değiştirilmesiyle, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ayarlanabilir. Sonuç olarak soğrulmanın, elektromanyetik spektrumda daha geniş bir alanı kapsaması ve malzemenin daha çok foton absorplaması için HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farkın daha az olması gerekmektedir. Ayrıca, düşük yasak enerjili polimer yarıiletkenler seçerken, bunlar güneş hücresinde kullanılan elektrotların ve iletken malzemelerinde seçiminde rol oynar. Çünkü yüklerin mobilitelerini doğrudan etkilemektedir. Ayrıca uygun enerji aralıklı malzemelerin bir araya getirilmesi gerekmektedir. Konjüge polimer filmler makroskopik olarak düzenli bir yapıya sahip olduğu zaman, Organik iletken polimerler, anizotropik bir yapıya sahiptir ve zincir boyunca iletkenlikleri yüksektir çünkü monomerler arasındaki π - π orbitallerinin üst üste binmesinde kaynaklanmaktadır. Polilmer ince filmler de maksimum soğrulma dalga boyu, solüsyonla kıyaslandığında kızılaltı bölgeye doğru kaymaktadır.(Şekil 2.13) Çünkü daha katı hal film olarak daha düzenli bir yapıya sahiptir. Ayrıca enerji düzeyleri arasındaki fark daha azdır.



Şekil 2.13: P3HT:PCBM'in soğrulma spektrumu, grafikte siyah ile gösterilen solüsyon, mavi olarak gösterilen ise film şeklinde absorpsiyonlarının alındığını göstermektedir.

Soğrulamanın kızılaltı bölgeye doğru kaymasını sağlamak için yapılacak diğer bir yöntem ise, filmler oluşturulurken tavlama sıcaklığını değiştirmektir. Böylece moleküler içi paketlemenin tekrar oluşmasını sağlayarak malzemenin özelliğini değiştirmek mümkündür. Maksimum dalgaboyunun artması için ve daha geniş dalgaboylarını kapsamak elektronik geçişlere karşılık gelmektedir. Yani optik soğrulma enerji düzeyleri arasındaki farka denk gelir. Böylece indirekt olarak malzemenin elektronik yapısı belirlenebilir.

$$E_{\text{opt}} = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (2.4)$$

Formüldeki h planck sabiti, c ışık hızı, λ dalgaboyudur. Deneysel olarak, polimerin optik enerji aralığı, soğrulmanın sıfır olduğu yerden lineer ekstrapolasyon ile hesaplanabilir.

Beer-Lambert yasası, Saydam bir ortam tarafından soğrulan ışığın oranın, gelen ışık şiddetinden bağımsız olduğunu söyler. Başka bir ifadeyle, ışığın soğrulması absorbe olunan ortamın yoğunluğuna ve ışığın geçtiği yolun uzunluğu ile orantılıdır.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (2.5)$$

A , soğrulma. I_0 , gelen ışığın şiddeti. I , soğrulmadan sonraki ışığın şiddeti. ϵ , söndürme katsayısı ya da molar emicilik ($1/M.cm$). l , ışığın malzeme içinde izlediği yolun uzunluğu(cm). c , malzemenin yoğunluğu (mol/L).

Söndürme katsayısı, bir polimerin, belirli bir dalgaboyunda ne kadar kuvvetli soğrulma yaptığını belirtir. Bu yüzden polimer güneş hücrelerinde bu katsayının mümkün olabildiğince yüksek olması istenir. Genelde kullandığımız polimerlerde elektronik uyarılmalar görünür bölgede olmaktadır. Ayrıca polimerin konjügasyon uzunluğu soğrulmayı etkiler. Örneğin, artan konjügasyon uzunluğu ile uyarılma için gereken enerji azalır yani yasak enerji aralığı azalır ve soğrulma kızılaltı bölgeye doğru kayar.

2.4.2 Kuantum verimliliği (IPCE)

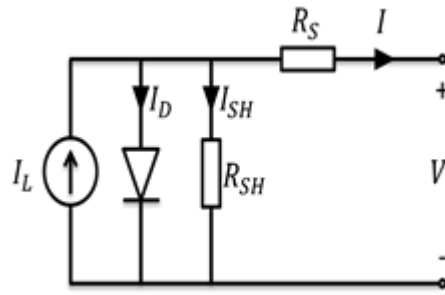
Kuantum verimliliği, organik güneş hücresinin gelen ışık enerjisinin ne kadar verimli bir şekilde elektriksel enerjiye dönüştürüldüğünü gösteren bir parametredir.

Dış kuantum verimliliği (EQE), organik güneş hücresinin aktif tabakasında oluşan yük taşıyıcılarının sayısının, aktif tabakaya gelen ışıktaki foton sayısına oranıdır. Bunu ölçmek için ise, cihazın üzerine monokromatik ışık düşürülerek elektrik akımı ölçülür. Daha sonra bu ışığın frekansı değiştirilerek dalga boyuna karşı akım grafiği elde edilir.

İç kuantum verimliliği (IQE) ise, güneş hücresinin aktif tabakasında oluşan yük taşıyıcılarının, aktif tabakada soğrulan foton sayısına oranıdır. İç kuantum verimliliği ile dış kuantum verimliliği arasındaki fark, güneş hücresindeki kayıp mekanizmalarının ayırt edilmesi açısından önemli bir parametredir.

2.4.3 Güneş hücrelerinin verimliliğinin ölçülmesi

Güneş hücreleri matematiksel olarak modellenenir. Bu modelleme güneş hücrelerinin eşdeğer devresi olarak tanımlanır.(Şekil 2.12)



Şekil 2. 14: Bir güneş hücresinin eşdeğer devresi.

Bütün güneş hücrelerinde bir iç direnç olacağı için bu daa devreye seri ve shunt direnç olarak eklenmiştir. Bu direnç değerleri akım-gerilim grafiğinin eğimini belirler.

$$I = I_L - I_D - I_{SH} \quad (2.6)$$

I , devreden çıkan akım. I_L , güneş hücresi tarafından üretilen akım. I_D diyot akımı. I_{SH} , shunt direncinden geçen akım. Bu eşitlikte diyor akımı ve diğer etkileri de ekliyerek genişletebiliriz.

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + IR_S)}{nkT} \right] - \frac{V + IR_S}{R_{SH}} \right\} \quad (2.7)$$

Güneş hücresindeki parametreler ise; açık devre gerilimi (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}). Dolum faktörü (FF), maksimum güç ve verimliliğidir.

Açık devre gerilimi, güneş hücresinden elde edilen maksimum gerilim değeridir. Güneş hücresinden geçen akım sıfır olduğu zaman gerçekleşir. Gerilim sıfır olduğunda ise kısa devre akımı multimetre ile ölçülebilir. Maksimum güç ise, güneş hücresinin akım-gerilim grafiğindeki en uygun yani grafiğin altında kalan alanın en yüksek olduğu akım ve voltaj değerlerinin çarpımına eşittir.

Dolum faktörü, aslında bir güneş hücresinin ne kadar kaliteli olduğu hakkında bilgi vermektedir. Yani güneş hücresinden gerçekten ne kadarlık bir etki aldığımızı gösterir. Yüksek dolum faktörü güneş hücresinin daha verimli olduğunu gösterir.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2.8)$$

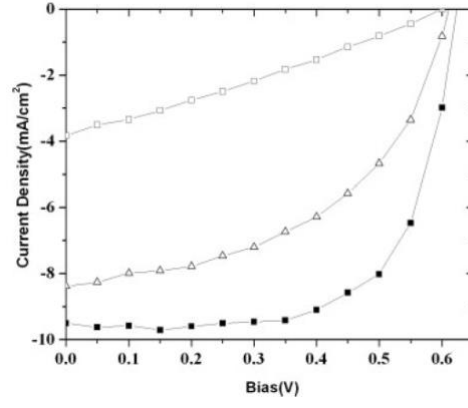
Güneş hücresinin verimliliğini hesaplamak için ise, güneş hücresi üzerine gelen ışık şiddetinin gücü ve güneş hücresinin üretebileceği maksimum güç miktarının bilinmesi gerekir. Verimlilik(PCE), güneş hücresinin üretebileceği maksimum gücün, güneş hücresinin üzerine ışık şiddetinin güce oranıdır.

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.9)$$

PCE, güneş hücresinin verimliliğidir. P_{max} , güneş hücresinin üretebileceği maksimum güç ve P_{in} güneş hücresi üzerine gelen toplam güçtür. Örneğin, güneş hücresine gelen ışık şiddetinin gücü metrekareye 1000 W/m^2 ve güneş hücresinin alanı $0,5 \text{ m}^2$ ise, P_{in} , 500 Watt olur. P_{max} ise, güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinden hesaplanır.

Örneğin ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al ile yapılan güneş hücresinin tavlama sıcaklığı olmadan ve tavlama sıcaklığı olduğu zaman ki akım-gerilim grafiği şekil 2.15 de görülmektedir.[40] Tavlama sıcaklığı uygulanmadığı zaman, $V_{oc}=0,6 \text{ V}$, $I_{sc}=3,83 \text{ mA cm}^{-2}$, dolum faktörü %30 ve verimliliği ise % 0,82 ölçülmüştür. 30 dakika boyunca $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığı uygulandığında ise, verimlilik % 3,2 ölçülmüştür.

Bu çalışmadan da anlaşılabileceği gibi, güneş hücrelerinin oluşturulması sırasında, tavlama sıcaklığının değiştirilmesi ile, güneş hücrelerinin hem verimliliği hem de çıkış voltajları artmaktadır. Ayrıca, tavlama sıcaklığının ne kadar süre uygulanması gerektiği ve kaç derece sıcaklıkta uygulanması gerektiği de güneş hücresinin verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir.



Şekil 2.15: P3HT:PCBM güneş hücresine ait akım-voltaj grafiği. Ölçümler 80 mW/cm^2 ışık şiddeti altında alınmıştır. Açık kareler, üretim esnasında herhangi bir tavlama sıcaklığı uygulanmadan, üçgen olan eğri 70°C de tavlama sıcaklığı uygulandığında ve içi dolu kareler ise, 150°C tavlama sıcaklığı uygulandığındaki akım gerilim değerlerini göstermektedir.

3. KAMFOR SÜLFANİK ASİT KATKILI P3HT İNCE FİLMLERİNİN ELEKTRİKSEL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ

İletken polimerlerin de elektriği iletebileceği keşfedildikten sonra bu konu üzerindeki çalışmalar artmıştır. [1] Yarıiletken özelliklerinden dolayı Poly(3-hexylthiophene) (P3HT), BHJ ve organik güneş hücrelerindeki aktif tabakada en çok kullanılan malzemedir. Fakat günümüzde P3HT kullanılarak yapılan güneş hücrelerinin verimliliği hala düşüktür. Bunun başlıca sebebi, yük taşıyıcılarının mobilitelerinin düşük olmasıdır ve organik konjüge polimerlerin soğrulma spektrumu, inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında birkaç 100nm arasında sınırlanmış olmasından kaynaklanmaktadır.[11] Bu sebeplerden dolayı, katkılı P3HT nanofilmlerinin yapısının tam olarak anlaşılması, güneş hücrelerinin geliştirilmesi ve optimum cihaz mimarisinin dizaynı için çok önemlidir.

P3HT havaya karşı kararlı iletken bir polimerdir ve yüksek elektriksel iletkenliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmişlerdir. P3HT'nin orbital enerjileri HOMO için -5.1 eV, LUMO için -2.9 eV 'dur.[11, 41] Ayrıca, P3HT'nin dizilimi ya da yapılanması da önemlidir ve bu yapılanmaya regioregular derecesi etki etmektedir.[42, 43] Bu regioregularitenin karakterize edilmesi, "head to tail" (HT) çiftlenmiş monomerler arasındaki monomerlerin yüzdesi ile ilişkilidir.[43] Bir polimerin, kamfor sülfanik asit ile katkılanması daha önceki çalışmalarda başarıyla gösterilmiştir[44-49] ve üretilen ince filmlerin iletkenliği, sıcaklığa olan bağımlılık azalması ile, arttığı gösterilmiştir.[50]

Daha önce yapılan literatür taramalarında, kamfor sülfanik asit katkılı P3HT nanofilmlerinin elektriksel, spektroskopik ve yapısal özelliklerinin incelenmesiyle ilgili bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmadaki amacımız, hazırlanan katkısız ve CSA katkılı P3HT ince filmlerinin morfolojik, spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin anlaşılması ve böylece ileride yapacağımız BHJ güneş hücrelerinin daha verimli olmasını sağlamaktır. Bu amaçla, P3HT nanofilmlerinin CSA ile katkılayarak bu filmlerin iletkenliğini ve soğrulmasını arttırmaya çalıştık. Ayrıca, yaptığımız çalışmada tavlama sıcaklıklarını değiştirerek, tavlama işleminin katkısız

ve katkılı P3HT naofilmlerinin özelliklerini (optik ve elektriksel) nasıl etkilediğini inceledik.

3.1 Deneysel Çalışmalar

3.1.1 Kullanılan malzemeler

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) yarıiletken polimer olarak kullanılmıştır. Kamfor sülfonik asit (CSA) katkı maddesi olarak kullanılmıştır. İki malzemede *p*-xylene içinde çözünür. Miktar olarak 5mg/mL P3HT solüsyonları hazırlanmıştır. Alttaş olarak cam kullanılmıştır. Katkısız ve katkılı P3HT ince filmleri bu camlar üzerine kaplanmıştır.

3.1.2 Nanofilmlerin üretimi

3.1.2.1 Katkısız P3HT nanofilmleri

1.5cm x1.5cm cam alttaşlar, standart temizleme yöntemi ile temizlenmiştir. İlk önce camlar aseton içersine yerleştirilmiş ve 15 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Aynı işlem izopropil alkol kullanılarak tekrarlanmıştır. Daha sonra 5ml P3HT ve 1ml *p*-xylene polimer solüsyonu hazırlanmıştır. Bu solüsyon ısıtıcıda 80 °C de 1.5 saat karıştırılmıştır. İnce filmler “wire bar coater” ile yapılmıştır. Cam alttaşlar “wire bar coater” daki sıcak plakaya koyulmuştur ve plakanın sıcaklığı 40°C, 45 °C, 50°C 55°C, 60°C ve 70°C ayarlanarak camlar kaplanmıştır. Bu camlar kaplandıktan sonra, sıcak plakanın üzerinde 2 dakika bekletilmiştir. Böyle farklı morfolojilerde filmler elde edilmiştir.

3.1.2.2 CSA katkılı P3HT nanofilmleri

Camlar kaplanmadan önce aynı temizleme işlemi uygulandı. Solüsyona 10mg CSA eklenildi ve 80 °C de 1.5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra P3HT ince filmleri cam alttaşlara farklı tavlama sıcaklıklarında kaplanıldı.

3.1.3 Katkı ve CSA katkılı P3HT ince filmlerinin karakterize edilmesi

Hazırlanan katkısız ve CSA katkılı nanofilmler değişik teknikler kullanılarak incelendi. Hazırlanan nanofilmlerin morfolojisi, atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM; AFM, SPM-9500 J3, Shimadzu) belirlendi. Optik özelliklerin incelenmesi için, absorpsiyon spektroskopisi (UV. Vis. Spectroscopy Lambda 35) ve floresans spektroskopisi (Varian Cary Eclipse) kullanıldı. Hazırlanan filmlerin kalınlığı,

DEKTAK profilometre ile belirlendi. Hazırlanan filmlerin elektriksel özelliklerinin bulunması için, Keithley model 6487 pikoametre/voltaj kaynağı kullanıldı.

NKD-7000 V (Aquila Instruments, England) model spektrofotometrede, hazırlanan incefilmlere s polarizasyonunda 30°'lik açıyla gönderilen ışın ile, Geçirgenlik ve yansıtma spektrumları 390nm ve 1000nm arası taranarak elde edildi.

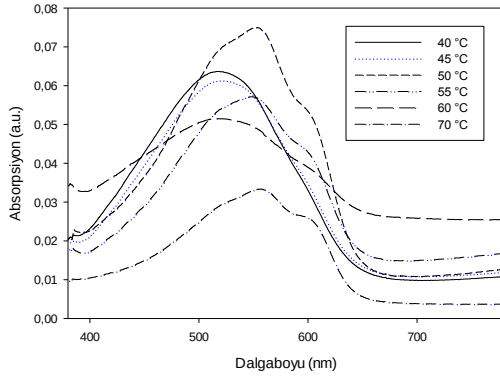
3.2 Sonuçlar

3.2.1 Spektroskopik özellikler

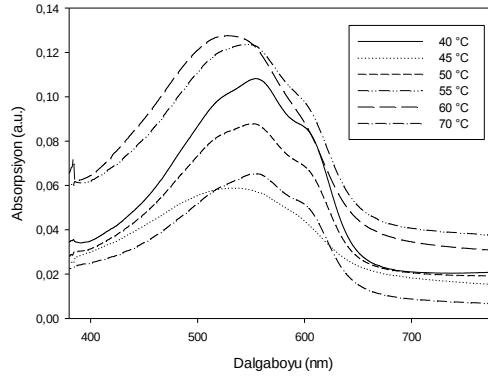
Literatürden de bilindiği üzere, katkısız P3HT filmlerde soğrulma deney sırasındaki işlemlere bağlıdır. Örneğin solüsyonlarda kullanılan çözücü ya da tavlama sıcaklığı gibi parametreler soğrulmayı etkilemektedir. Ayrıca, filmlerin morfolojisi, elektronik yapıyı etkilemekte yani spektroskopik özellikleride etkilemektedir. Örneğin, 40°C de hazırlanan katkılı ve katkısız P3HT ince filmleri bir tane geniş bir pik göstermektedir. Bu piklerin maksimumu katkısız filmlerde 520 nm de, katkılı filmlerde 535 nm de olmaktadır.(şekil 3.1) Bir çözücü içersinde çözünen P3HT, genelde bir tane geniş bir absorpsiyon piki göstermektedir.[51] Yaptığımız çalışmada sürpriz bir şekilde, 40°C deki maksimum pik katkılادیğimiz zaman uzun dalga boylarına kaymıştır. P3HT de zincir içi ve dışı etkileşmelerden dolayı iki tane enerji durmu vardır ve soğrulma spektrumunda görülmektedir.[52] Bu etkileşimlerin fiziksel temeli literatürde de bahsedildiği gibi, “herringbone” (HB) ve “lamellar aggregations”[53] Yani moleküler içi ve moleküler dışı etkileşimler sonucunda 0-0, 0-1,0-2 geçişleri olur.[52, 53] Lineer agregasyon düzenlemesinde, komşu yığılmalar ile olan etkileşim ihmal edilebilir.[53] Böylece birim hücredeki tek molekülden dolayı 0-0 geçişi kaybolur.[53] 40°C de hazırlanan filmlerde, lineer agregasyon düzenlemesinden dolayı 0-0 geçişi kaybolur ve böylece bir tane geniş pik görülür. Yaptığımız çalışmada CSA katkısı, kızılaltı bölgeye doğru yaklaşık 15 nm kaymaya neden olmuştur. Bu da kristalitlerin oluşumu sırasında zincirin genişlediğini göstermektedir.[54] Ayrıca 40°C deki CSA katkılı filmler geniş bir pik göstermektedir (şekil 3.1). Yani katkılı ve katkısız filmlerde lineer bir agregasyon oluşmaktadır.

70°C de hazırlanan filmlerde herhangi bir fark görülmemiştir. CSA katkısı P3HT nin absorpsiyon dalgaboyunu değiştirmemiştir. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan filmlerin

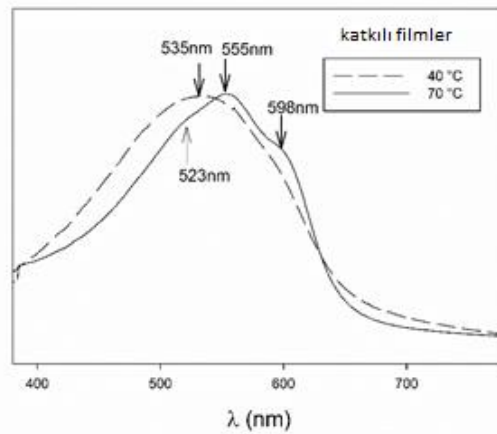
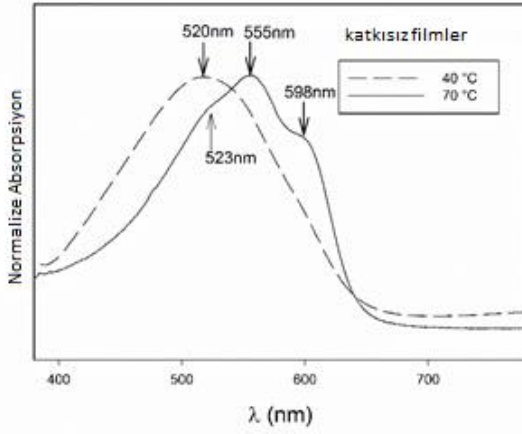
aksine, bütün geçişler (0-0, 0-1, 0-2) spektrumda görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda her iki agregasyonun olduğunu göstermektedir.



(a)



(b)

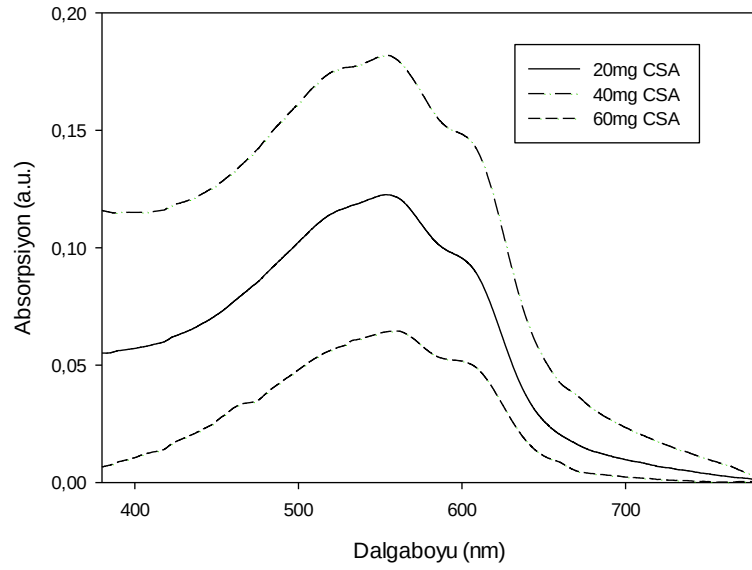


(c)

Şekil 3.1: Katkısız P3HT filmlerin soğrulma spektrumu (a) Katkılı P3HT filmlerin soğrulma spektrumu. (b) 40 °C ve 70 °C deki Katkısız ve katkılı P3HT filmlerin normalize edilmiş soğrulma spektrumu.

Başka bir taraftan da tavlama sıcaklığı uygulanmadan döndürerek kaplama tekniği kullanılarak P3HT ince filmleri hazırlandı ve katkılama miktarının absorpsiyonu nasıl etkilediğini anlamak için 5mg/1ml P3HT solüsyonunu 20mg, 40mg, ve 60mg katkılayarak absorpsiyonun nasıl değiştiği incelendi (şekil 3.2) fakat kıvılcık bölgesine ya da mor ötesi bölgeye doğru bir kayma gözlenmemiştir.

Çok fazla CSA katkılaması ile oluşturduğumuz ince filmlerin morfolojisi bozulmuştur. Ayrıca cam alttaş üzerine düzgün filmler elde edilememiştir. Yani çok fazla katkılamanın, filmlerin yapısını olumsuz yönde etkilediğini söyleyebiliriz.



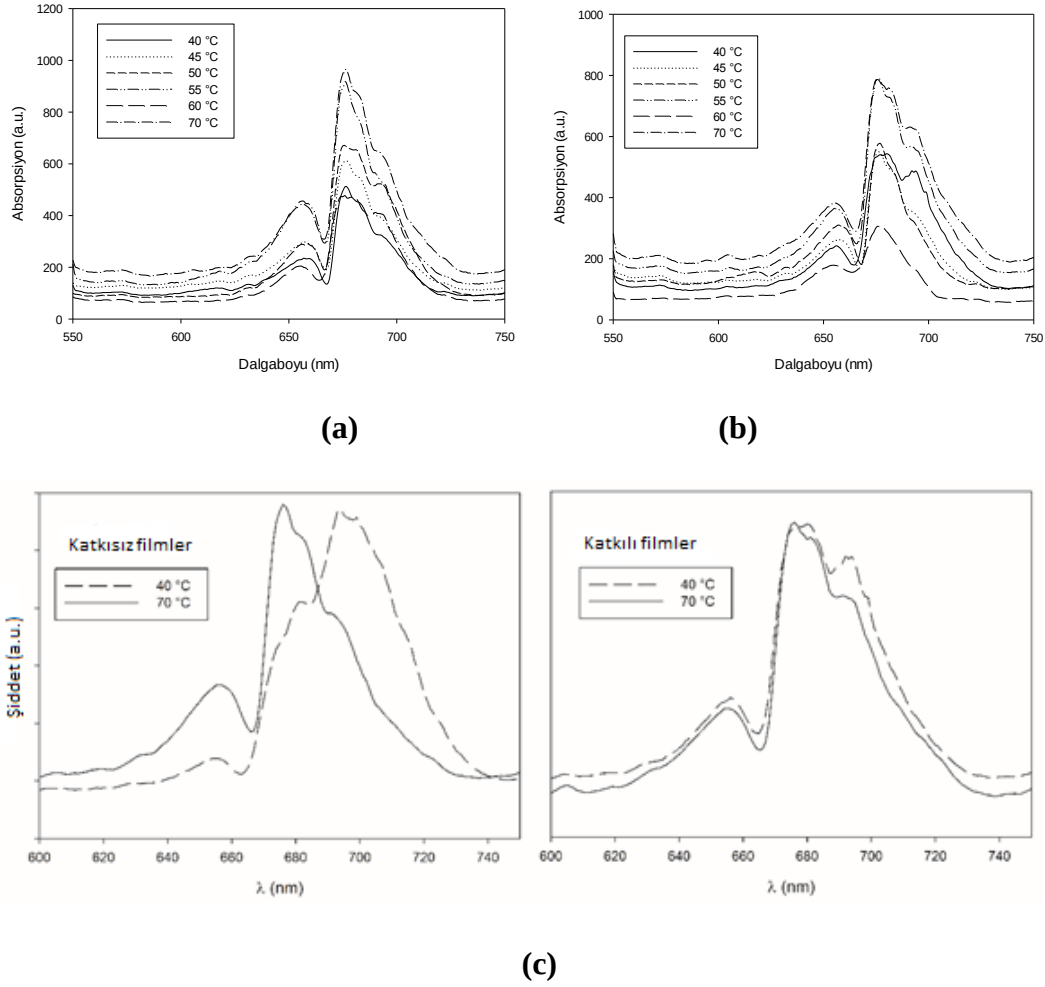
Şekil 3.2: 5mg/1ml P3HT solüsyonunu 20mg, 40mg ve 60mg katkılayarak hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumu.

Şekil 3.3 de gösterildiği gibi katkılı ve katkısız filmler 520nm dalgaboylu ışık ile uyarılmışlardır. P3HT'nin genel olarak emisyon verimliliği, polimerin H-agregasyonundan dolayı çok düşüktür. Şekilde de gösterildiği gibi katkısız filmlerin emisyon spektrumu farklı bir davranışa sahiptir.

Oluşturulan Filmler farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlandıkları için, farklı morfolojilere sahiptir çünkü farklı tipte agregasyonlar oluşmuştur. Bulunan sonuçlar da bunu desteklemektedir. 70°C deki katkılı ve katkısız filmler karşılaştırıldığında herhangi bir fark görülmemiştir.

Katkılamanın etkisi 40°C de hazırlanan filmlerde daha net görülebilir. Kısa dalgaboylu emisyonlar intramoleküler uyarılmalardan gelmektedir. CSA Katkılı 40°C de hazırlanan filmlerde, emisyon spektrumundan kristalizasyon ve H-agregasyonu sonucu çıkartılabilir.

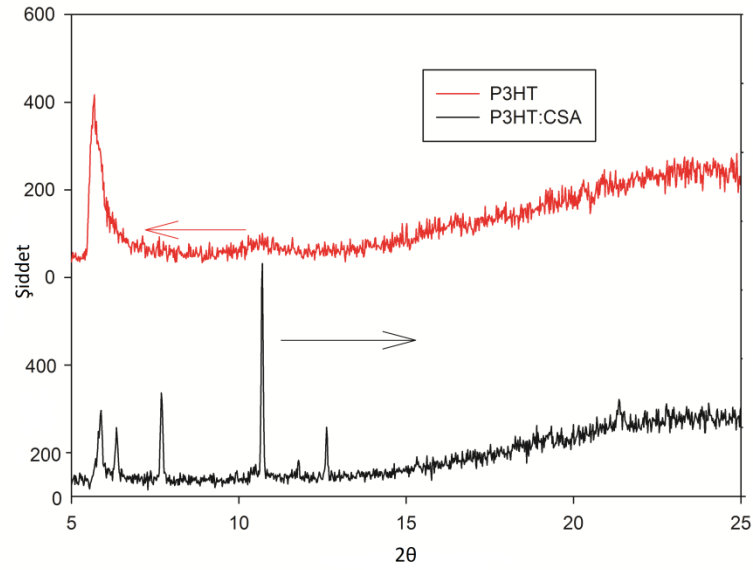
Sonuç olarak, Oluşturulan CSA katkılı ve katkısız ince filmlerin emisyon spekturumuna bakıldığı zaman daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen bulgularla uyum içersindedir. Ayrıca grafikten de anlaşılacağı üzere, bu filmlerin emisyon dalgaboyu, soğrulma dalgaboyundan daha büyüktür. Bunun sebebi, soğrulma olduktan sonra moleküler içi etkileşimlerden dolayı, gelen elektromanyetik dalganın enerjisinin bir kısmı, elektronların bir üst enerji seviyesine geçmesini sağlarken bir kısmı da moleküler içi etkileşimlerden dolayı ısı enerjiye dönüşür.



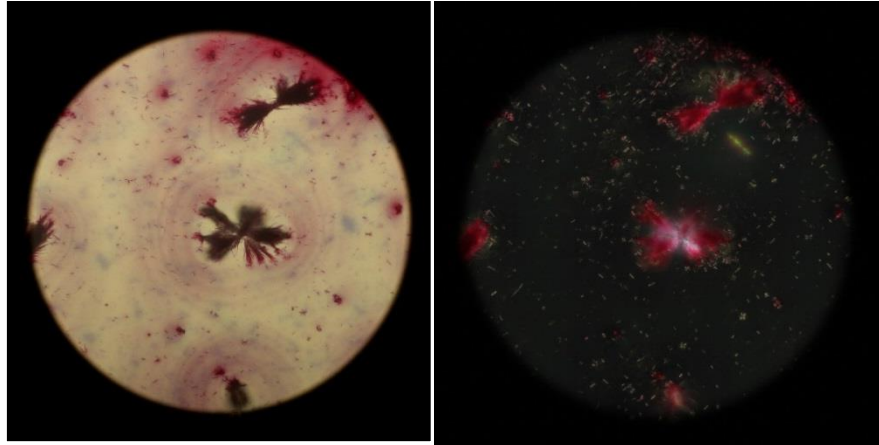
Şekil 3.3: Katkısız (a) ve katkılı (b) P3HT ince filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki floresans spektrumu. 40 °C ve 70 °C deki katkısız ve katkılı P3HT ince filmlerinin spektrumlarının karşılaştırılması (c).

Katkısız ve katkılı filmlerin X-ışını difraktometre sonuçları şekil 3.4 de verilmiştir. Bu filmler 40 °C de “drop cast” yöntemil ile cam alttaşlarda oluşturulmuştur. Ayrıca, CSA kristalizasyonu katkılı filmlerde şekil 3.5 de görülmektedir. Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında, P3HT’nin yaklaşık 5°deki piki, polimer kristalitlerin a eksenindeki (100) oryantasyonundan(ana zincir paralel, yan zincirler alttaşa diktir) gelmektedir.[55] b ya da c ekseninde herhangi bir oryantasyon görülmemiştir.[56]

Polimer Kristalitlerin ortalama büyüklüğü Scherer formülünden ve P3HT’nin birim hacimdeki nanoalanları sayısının, pikin yüksekliğine olan oranı ile tahmin edilebilir. P3HT’nin kristalizasyonu katkılı filmlerde daha baskındır ve diğer kristalize alanlar katkılı filmlerde görülmüştür. Bu sonuçlar CSA katkısı ile oluşturulan ince filmlerin yapısal özelliklerini değiştirdiğini göstermektedir.



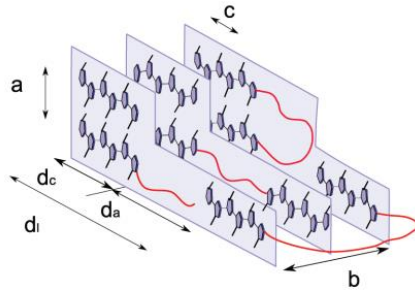
Şekil 3.4: Katkılı ve katkısız filmlerin XRD grafiği.



Şekil 3.5: Katkılı filmlerin 90° polarizasyondaki optik mikroskop görüntüleri.

P3HT, yarı kristal bir polimer ve “polythiophene” monomerlerinin “head to tail” dizilimiyle oluşan π -konjügasyonlu bir omurgaya sahiptir. [57] P3HT’nin termodinamik olarak üç farklı fazı rapor edilmiştir Bunlar faz 1,2 ve 3 ‘dür. Bunlar sırasıyla 3-boyutlu kristalize dizilim, düzensiz yan zincirler ile 2-boyutlu kristalize dizilim ve smektik simetrisinin katmanlı fazı(yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkıyor.) şeklinde karakterize edilir.[58] P3HT filmlere tavlama sıcaklığı uygulandıktan sonra genelde termodinamik olarak kararlı yapıdaki faz 1 de bulunurlar. [59] P3HT’nin kristal yapısı birçok kez incelenmiştir ve ilk yapılan araştırmalarda ortorombik bir birim hücre önerilmiştir.[60, 61](Şekil 3.6) Fakat son yapılan araştırmalarda monoklinik birim hücreye sahip olduğu rapor edilmiştir.[62] Polimerlerin

kristalizasyonunda genelde amorf tabakalarla ayrılmış lamellar kristalleri oluşur ve bu P3HT için de doğrudur.[63] Şekil 3.6 dan da görüldüğü gibi, tüm yapıyı betimlemek için, kristalin kalınlığı ile amorf tabakaların kalınlığının da bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca, kristalize yapılarda, elektronik taşıma özellikleri amorf yapılara göre çok daha fazladır ve kristalize yapı yani daha düzenli dizilim moleküler ağırlık arttıkça artmaktadır.[58] Artan moleküler ağırlık ile yük taşıyıcılarının mobiliteleri artar ve soğrulma spektrumu kızılaltı bölgeye kayar.[64, 65]



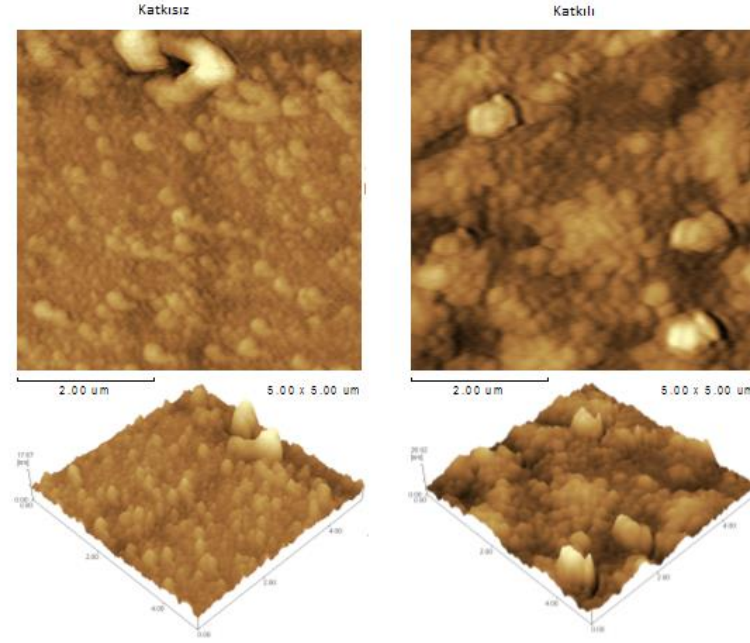
Şekil 3.6: Regioregular P3HT'nin mikroyapısı. a,b,c kristal latis parametreleri, d_c , lamellar kristallerinin kalınlığı, d_a , amorf tabakaların kalınlığı $d_l = d_c + d_a$ (Şema skala edilmemiştir. Bu yüzden d_l latis parametrelerinden daha büyüktür.)[58]

İnce film şekilde ve yığın (bulk) bir şekilde hazırlanan P3HT, monoklinik bir yapıda kristalize olur.[59] P3HT ince filmleri için Elektron difraksiyonu kullanılarak, latis parametreleri $a=1.6\text{nm}$, $b=0.78\text{nm}$, $c=0.78\text{nm}$, $\gamma=86.5^\circ$ ve uzay grubu $P2_1/c$ olarak rapor edilmiştir. [66] bulk yapıdaki P3HT 'nin XRD sonucundan ise latis parametreleri $a=1.57\text{nm}$, $b=0.77\text{nm}$, $c=0.77\text{nm}$ bulunmuştur.[58]

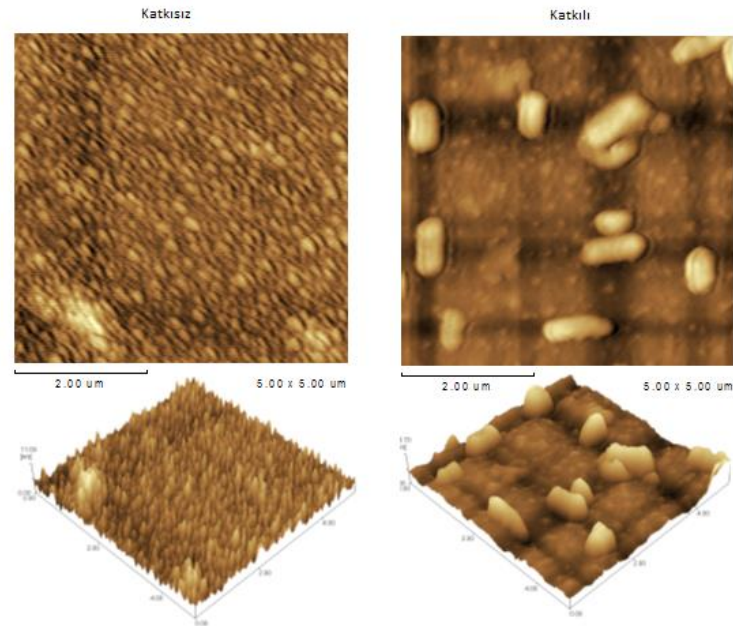
3.2.2 Morfolojik ve optik özellikler

Katkısız ve katkılı filmlerin 40°C ve 70°C deki AFM görüntüleri şekil 3.7 ve 3.8 de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün Karakökünün ortalama (RMS) değerleri katkısız filmler için 40°C de 1.7nm ve 70°C de 1.3nm bulunmuştur. Katkılı filmlerde ise 40°C de 3.3nm ve 70°C de 7.1nm bulunmuştur. AFM görüntülerinden anlaşıldığı üzere, CSA katkılılandırıldığı zaman RMS değerleri ve grain büyüklüğü artmaktadır. Bu nedenle, katkılı filmlerin yüzeyi daha pürüzlü bir yapıya sahiptir. Katkılı filmlerde yüzey pürüzlülüğündeki artış, CSA moleküllerinin birleşme eğiliminden kaynaklanmaktadır. AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi, 70°C de hazırlanan katkılı filmlerde tepeler (grainler) bir araya gelmiş ve daha büyük kümeler oluşturmuştur. Bu sonuç, CSA moleküllerinin toplanma eğilimi artan tavlama sıcaklığı ile artışının göstergesidir. Sonuç olarak, 70°C de hazırlanan filmlerde CSA

moleküllerinin polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmadığı ve ayrı kümecikler halinde topladıkları görülmüştür.. Bu sonuç, UV ve floresans ölçümlerini destekler niteliktedir çünkü 40°C de hazırlanan filmlerde katkılamanın etkisi daha büyüktür.



Şekil 3.7: Katkısız ve katkılı filmlerin 40 °C deki AFM görüntüleri.



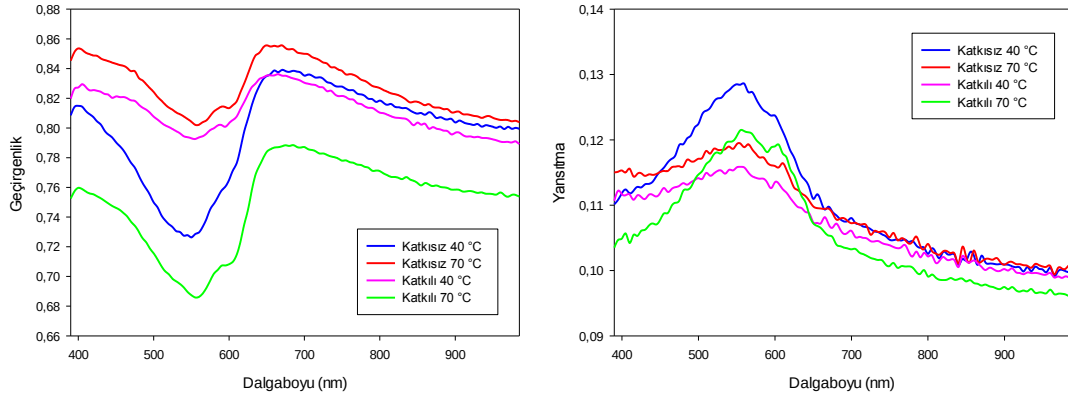
Şekil 3.8: Katkısız ve katkılı filmlerin 70 °C deki AFM görüntüleri.

Katkılı ve katkısız filmlerin optik geçirgenliği ve yansıtma spektrumu şekil 3.9 de verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi, bütün filmlerin soğrulma dalgaboyu aralığı 450-700 nm arasındadır ve daha büyük dalgaboylarında($\lambda > 700$ nm) filmlerin geçirgenliği artmaktadır. Kuvvetli soğrulmanın olduğu bölge 450nm-750nm $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sebebiyle olmaktadır ve bu UV'nin olduğu kısımda daha önce açıklanmıştı. Şekil 3.9 de görüldüğü gibi, geçirgenlik ve yansıtma spektrumu, CSA katkısı ve tavlama sıcaklığına bağlı düzgün bir değişimden söz edilememektedir.

Optik özellikleri etkileyen dominant parametreler; birincisi kullanılan ana malzeme ve katkı malzemesi, ikincisi katkılamanın film morfolojisi üzerindeki etkisi, üçüncüsü tavlama sıcaklığının film morfolojisi üzerindeki, şeklinde sıralanabilir. Bu parametrelerin tümünün birleşik etkisi şekil 3.8 de gözlenmektedir.

Geçirgenlik grafiği katkısız filmler için incelendiğinde, geçirgenlik değerleri artan tavlama sıcaklığı ile arttığı görülür. Artan tavlama sıcaklığı, katkısız filmlerin yüzey morfolojisini daha pürüzsüz yapmıştır (AFM sonuçlarından görülebilir). Daha pürüzsüz bir yüzey elde edilmesinden dolayı, film yüzeyinden saçılan ışık azalır ve buna karşın geçirgenlik değerleri artar. Ayrıca, 40°C de hazırlanan filmlerin geçirgenlik grafikleri karşılaştırıldığında, CSA katkısı ile geçirgenlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir; saf P3HT ince filmlerinin, nipten daha düzgün ve kesilmemiş bir ağ yapısı vardır ve sonuç olarak, hazırlanan bu filmler daha sıkı ve az gözenekli bir film oluşturmaktadır. CSA katkılanırıldığı zaman bu ağ yapısı bozulmuştur ve bunun sonucu olarak da daha gözenekli yapıda filmler oluşmuştur. Bu yüksek gözeneklilik, katkılı filmlerde geçirgenlik değerlerini artırır.[67] Diğer taraftan, 70°C de hazırlanan katkılı filmlere bakılırsa, geçirgenlik değerleri minimum seviyeye ulaşmaktadır.

AFM sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, 70°C deki ince filmin yüzeyi daha yüksek tepeler ve daha büyük kümelerle sahiptir. Böylece, bu pürüzlü yüzeylerde saçılma her yönde fazlaca olur ve geçirgenlik değerleri düşer. Ayrıca CSA katkısı ile oluşturulan filmlerin morfolojisinin bozulmasından dolayı da yapı içerisinde düzensiz dizilimler oluşmuştur. Bunun sonucu olarak oluşturulan ince filmlerin optik özellikleri de değişmektedir. Sonuç olarak, geçirgenlik değerlerinin katkılama ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini söyleyebiliriz.

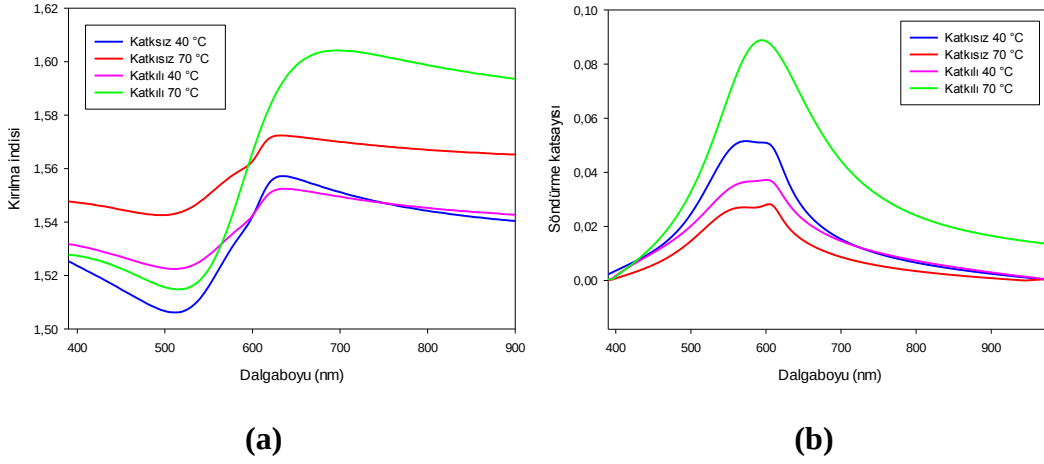


Şekil 3.9: Katkısız ve katkılı P3HT ince filmlerinin geçirgenlik ve yansıtma grafikleri.

Kırılma indisi eğrileri şekil 3.10 de gösterilmiştir. Hazırlanan filmlerin kırılma indisi değerleri, Pro-Optix™ veri analiz yazılım paketi içersinde modifiye edilmiş Levenberg-Marquardt prosedürü kullanılarak, geçirgenlik verileri Drude-Lorentz modele göre fit edilmiştir. Şekilden de anlaşılaacağı gibi, 500-650nm arasında anormal dispersiyon gözlenirken, diğere bölgelerde kırılma indisi eğrileri normal bir dağılım göstermiştir. Ayrıca, grafikte anlaşılaacağı gibi kırılma indisi değereeri artan tavlama sıcaklığı ile artmaktadır. Çünkü artan tavlama sıcaklığı, filmlerdeki paketleme yoğunluğunun artmasında sebep olmaktadır. Böylece filmlerin kırılma indisleri artar.

Filmlerin kırılma indisi değereeri 1.5 ile 1.6 arasında değışmektedir. Kırılma indisi eğrisinin genel formu literatürde yapılan diğere çalışmalara benzemesine rağmen, daha önceki çalışmalarda P3HT ince filmleri için, kırılma indisi değereeri genel olarak 1.5-2.2 arasında bulunmuştur.[68-70]

Yaptığımız çalışmada, wire bar coater" ile hazırlanan P3HT ince filmleri diğere kaplama teknikleriyle karşılaştırıldığında, nispeten daha az paketleme yoğunluğuna sahiptir. Son olarak, söndürme katsayı grafiğı de, daha önceki soğrulma grafiğinde sonuçlar ile uyushmaktadır. Daha verimli güneş hücreleri elde etmek için söndürme katsayısının da yüksek olması gerektiğini söyleyebiliriz. Çünkü gelen fotonların çoğunun aktif tabakada soğrulması gerekmektedir. Bunun için de hem soğrulma dalgaboyunun geniş bir spektrumu kapsaması ve buna paralel olarak söndürme katsayısının büyük olması gerektiğı sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 3.10: Katkısız ve katkılı P3HT filmlerin kırılma indisi ve söndürme katsayısı grafikleri.

3.2.3 Elektiriksel özellikler

Hazırlanan filmler, DC elektiriksel ölçümler ile akım gerilim grafiği çizildi. (iki nokta tekniği kullanıldı.) (3.1) formülü ile filmlerin dirençleri hesaplandı. Daha sonra kaplanan camların boyutları ile filmlerin kalınlıkları da ölçülerek (3.2) numaralı formülde yerine koyularak ve iletkenlikler bulundu.

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

R, filmlerin direnci. V, filmlerin üzerine uygulanan gerilim., I, akımı göstermektedir.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (3.2)$$

σ , iletkenlik. L, film üzerindeki iki nokta arasındaki uzaklık. R, direnç. A, akımın geçtiği kesit alan (Filmin kalınlığı ile kaplanan alttaşın genişliğinin çarpımı.)

Yapılan ölçümlerde katkılama ile filmlerin iletkenliği 2 ile 3 kat arası artmıştır. (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2)

Çizelge 3.1: Katkısız P3HT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik değerleri.

Tavlama sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)	İletkenlik (S/cm)
40	100.5	$5,89 \times 10^{-5}$
45	259.5	$9,56 \times 10^{-5}$
55	320	$8,13 \times 10^{-5}$
70	191	$4,92 \times 10^{-5}$

Çizelge 3.2: Katkılı P3HT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik değerleri.

Tavlama sıcaklığı (°C)	Kalınlık (nm)	İletkenlik (S/cm)
40	213	$1,39 \times 10^{-4}$
45	149.5	$1,18 \times 10^{-4}$
55	139	$2,46 \times 10^{-4}$
70	185	$1,58 \times 10^{-4}$

4. SAF VE KATKILI PCPDTBT İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

4.1 Filmlerin hazırlanması

PCPDTBT yarıiletken polimer olarak kullanılmıştır. Kamfor sülfonik asit (CSA) ve Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Tetrahydrofuran (THF) organik çözücü olarak kullanılmıştır. Solüsyonların miktarı ise, CSA katkılı solüsyonlar da 1mg PCPDTBT, 10 mg CSA ve 1ml THF kullanılarak hazırlanmıştır. DBSA katkılı solüsyonlar da, 1mg PCPDTBT, 10 µl DBSA ve 1ml THF kullanılmıştır. Alttaş olarak cam kullanılmıştır. Katkisız ve katkılı PCPDTBT ince filmleri bu camlar üzerine kaplanmıştır.

1.5cm x1.5cm cam alttaşlar, standart temizleme yöntemi ile temizlenmiştir. İlk önce camlar aseton içersine yerleştirilmiş ve 15 dakika ultrasonik temizleme yapılmıştır. Aynı işlem izopropil alkol kullanılarak tekrarlanmıştır. Daha sonra katkisız ve katkılı PCPDTBT üç tane solüsyon hazırlanmıştır. Bu solüsyon ısıtıcıda 50 °C de 1.5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra “wire bar coater” ve “spin coater” teknikleri ile ince filmler hazırlanmıştır.

Ayrıca, hazırlanan filmlerin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için 1.5cm x1.5cm kesilmiş camlara bu üç solüsyon kaplandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır ve daha sonra kenarlarına iletken gümüş boya sürülmüştür. Böylece hazırlanan filmlerin dirençleri de iki nokta tekniği ile belirlenmiştir.

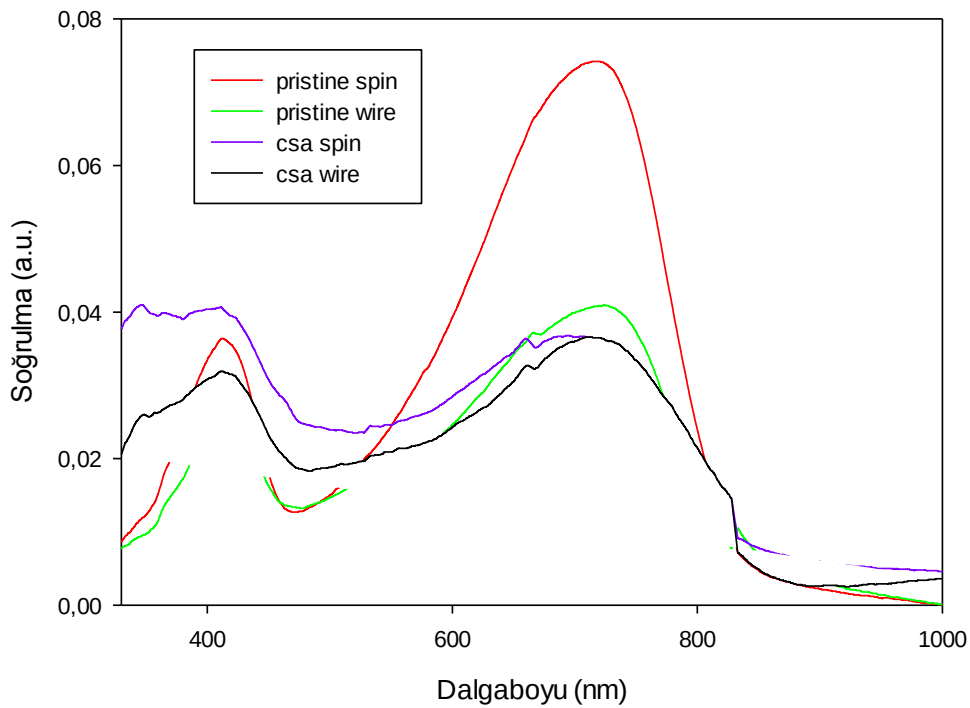
4.2 Filmlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katkisız CSA ve DBSA katkılı nanofilmler değişik teknikler kullanılarak incelendi. Optik özelliklerin incelenmesi için, absorpsiyon spektroskopisi (UV. Vis. Spectroscopy Lambda 35) ve floresans spektroskopisi (Varian Cary Eclipse) kullanıldı. Hazırlanan filmlerin kalınlığı, DEKTAK profilometre ile belirlendi. Hazırlanan filmlerin elektriksel özelliklerinin bulunması için, Keithley model 6487 pikoametre/voltaj kaynağı kullanıldı.

4.2.1 UV spektroskopi

Hazırlanan katkısız ve katkılı filmlerin soğrulma spektrumları incelendi. Bu filmlerin bir kısmı “spin coater” tekniği ile bir kısmı da “wire bar coater” tekniği ile hazırlandı. (şekil 4.1) Birinci pikin maksimum değeri 412 nm ve diğer büyük olan pikin maksimum değeri 718nm’dir. Yani PCPDTBT bu iki yerde kuvvetli bir soğurma göstermektedir. Burada $\pi-\pi^*$ geçişi olmaktadır.

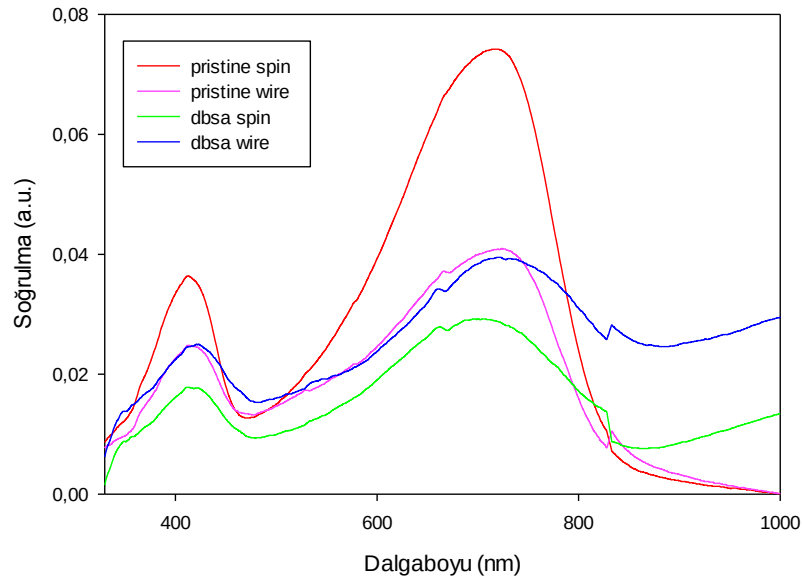
Yaptığımız katkılama ile, soğrulmanın kıvıltı bölgede de olması amaçlanmıştır fakat CSA katkısı soğrulmada herhangi bir şey değıştirmemiştir.



Şekil 4.1: Katkısız ve CSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin absorpsiyon grafiğı.

DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinde ise, aynı CSA kaplı filmlerde olduğu gibi soğrulma grafiğinde bir tane küçük ve bir tane büyük pik vermektedir. Fakat CSA kaplı filmlerin aksine, spektrumun kıvıltı bölgesinde yaklaşık 800nm’den sonra tekrar bir soğrulma gözlenmiştir.(Şekil 4.2)

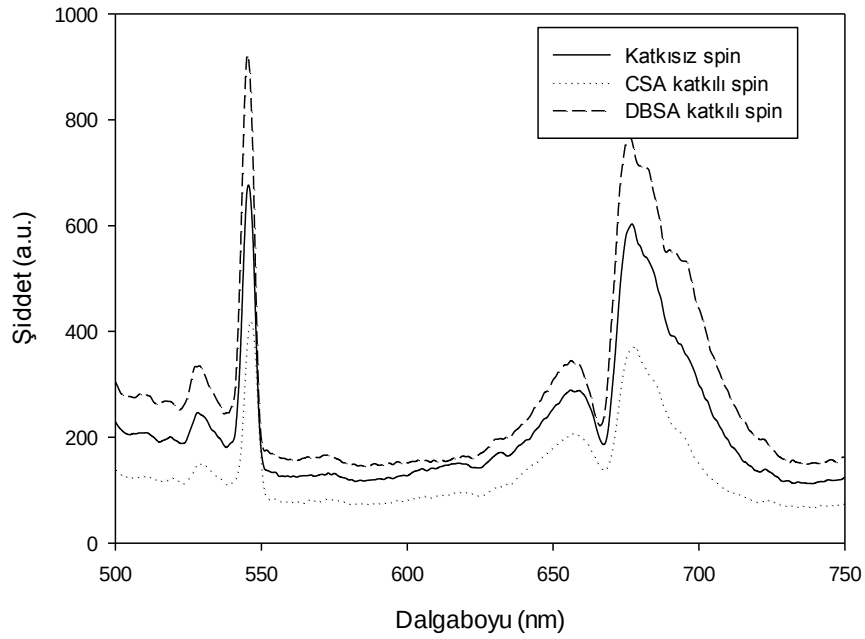
Sonuç olarak, oluşturulan ince filmleri DBSA ile katkılılandırarak, aktif tabaka da düşük enerjili fotonların da soğrulması sağlanarak organik güneş hücrelerinin verimliliğini arttırmak mümkün olabilir.



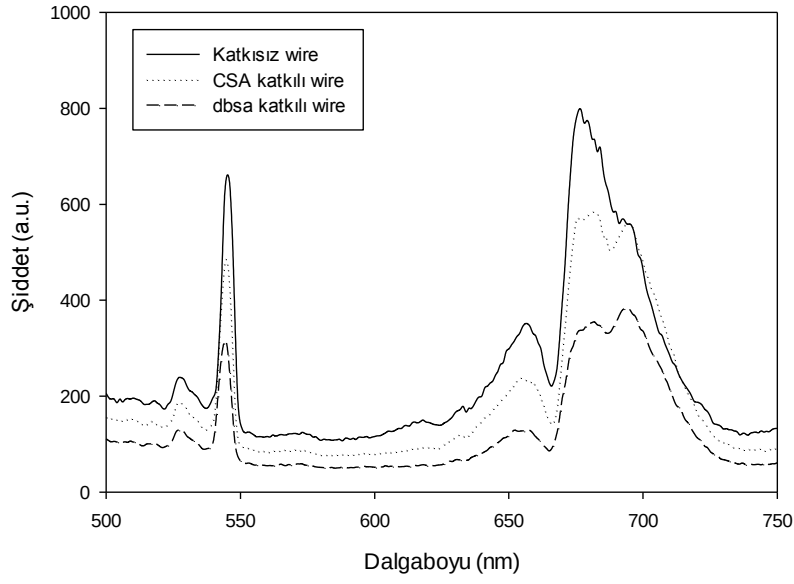
Şekil 4.2: Katkısız ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin absorpsiyon grafiği.

4.2.2 Floresans spektroskopisi

Katkısız ve katkılı filmlerin floresans spektrumuna bakıldığında aynı P3HT deki gibi herhangi bir fark yoktur. Katkılamanın etkisi sadece şiddeti değiştirmektedir. Fakat enerjiyi başka bir ifadeyle dalgaboyunu değiştirmemiştir. (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4)



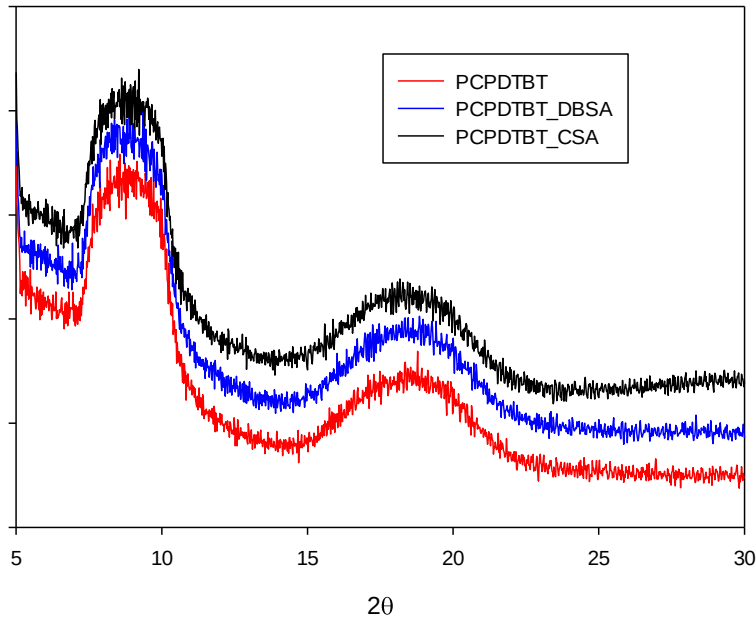
Şekil 4.3: “Spin coater”la hazırlanmış katkısız, CSA ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin floresans grafiği.



Şekil 4.4: “Wire coater”la hazırlanmış katkısız, CSA ve DBSA katkılı PCPDTBT ince filmlerinin floresans grafiği.

4.2.3 X-ışınları spektroskopisi

Katkısız ve katkılı filmlerin x-ışınları spekturmuna bakıldığında zaman, malzeme içindeki moleküllerin düzeninin değişmediği görülmektedir. (Şekil 4.5) Zaten bu malzemeler yarı kristal yapıdadırlar.



Şekil 4. 5: Katkılı ve katkısız filmlerin XRD grafiği.

4.2.3 Elektriksel ölçüm

PCPDTBT ince filmleri katkılandırıldığı zaman iletkenlikleri CSA katkısı ile yaklaşık altı kat, DBSA katkısı ile yaklaşık beş kat artmıştır.(Çizelge 4.1)

Çizelge 4.1: Katkısız ve katkılı PCPDTBT ince filmlerinin kalınlıkları ve iletkenlik değerleri

Katkı malzemesi	Film Kalınlığı (nm)	İletkenlik (S/cm)
Katkısız	53	11×10^{-5}
CSA	50	68×10^{-5}
DBSA	54	50×10^{-5}

5. SAF VE KATKILI P3HT İNCE FİLMLERİ İLE OLUŞTURULAN GÜNEŞ HÜCRELERİ

5.1 Organik Güneş Hücrelerinin Hazırlanması

Deneyde, İki tane solüsyon hazırlandı. Bunlardan bir tanesi katkısız diğeri CSA katkılı yapıldı. Katkısız solüsyon; 5mg P3HT, 5mg PCBM ve 1ml *p*-Xylene ile hazırlanmıştır. Katkılı solüsyon ise; 5mg P3HT, 5mg PCBM ve 10mg CSA kullanılarak hazırlanmıştır. Bu solüsyonlar 80°C de 1,5 saat ısıtıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu filmlerin absorpsiyon ve floresans spektroskopilerini incelemek için, 1,5cm × 1,5cm camlar kesilmiştir. Daha sonra camlar, döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Deşik geçirici tabaka olarak kullanılacak PEDOT:PSS ise, saf su ile karıştırılarak (7ml saf su + 1ml PEDOT:PSS) ısıtıcıda 80°C de 1,5 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Kullanılan PEDOT:PSS; CLEVIOS PH500 markadır. Kaynama noktası 100 °C, 20 °C’de ki yoğunluğu 1g/cm³, iletkenliği 300 S/cm ‘dir.

Organik güneş hücrelerinin oluşturulması için, 1cm × 1cm ITO kaplı camlar kullanıldı. İlk önce PEDOT:PSS kullanılmadan ITO kaplı camlar, hazırlanan P3HT:PCBM solüsyonları kullanılarak, döndürerek kaplama tekniği ile şekil 5.1'deki gibi oluşturuldu.

Al	Al
P3HT:PCBM:CSA	P3HT:PCBM
ITO	ITO
CAM	CAM

Şekil 5.1: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılmadan yapılan organik güneş hücreleri.

Bir sonraki aşamada normal geometriye sahip güneş hücreleri yapıldı. Bunun için ITO kaplı camlar ilk önce PEDOT:PSS ile kaplandı. Daha sonra PEDOT:PSS kaplı

örnekler 15 dakika buharlaşmaya bırakıldıktan sonra, hazırlanan solüsyonlar bu örneklerin üzerine döndürerek kaplama tekniği ile şekil 5.2 deki gibi oluşturuldu.

Al	Al
P3HT:PCBM	P3HT:PCBM:CSA
PEDOT:PSS	PEDOT:PSS
ITO	ITO
CAM	CAM

Şekil 5.2: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılarak yapılan organik güneş hücreleri. Bu şekilde oluşturulan güneş hücrelerine normal geometri denir.

Son aşamada ise ters çevrilmiş geometriye sahip güneş hücreleri yapıldı. Bunun için ITO kaplı camlar ilk önce P3HT:PCBM ve P3HT:PCBM:CSA ile kaplandı. Daha sonra organik yarıiletkenler ile kaplı örnekler 15 dakika buharlaşmaya bırakıldıktan sonra, hazırlanan solüsyonlar bu örneklerin üzerine döndürerek kaplama tekniği ile şekil 5.3 deki gibi oluşturuldu.

Al	Al
PEDOT:PSS	PEDOT:PSS
P3HT:PCBM	P3HT:PCBM:CSA
ITO	ITO
CAM	CAM

Şekil 5.3: P3HT:PCBM ile oluşturulan PEDOT:PSS kullanılarak yapılan organik güneş hücreleri. Bu geometri ile oluşturulan güneş hücrelerine ters çevrilmiş geometri denir.

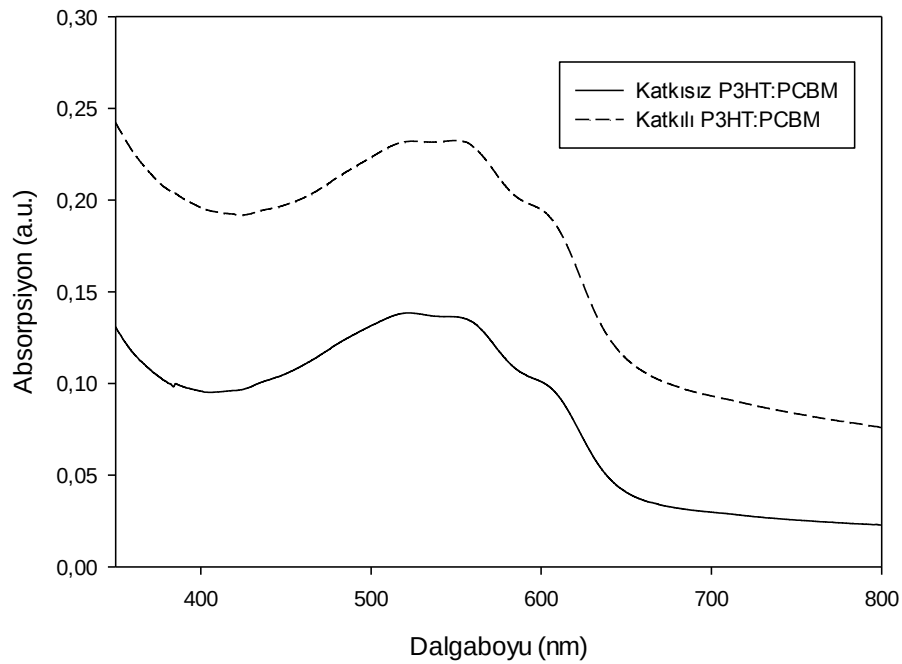
Hazırlanan organik güneş hücrelerinin üzerinde yani en son tabakada elektrot olarak Alüminyum kullanıldı. Bunun için ise, fiziksel buharlaştırma tekniği (PVD) kullanıldı. PVD sistemde oluşturulan Al tabakanın büyüme hızı 2,3 Å/s 'dir. Oluşturulan Al dairelerin çapı 0,5mm 'dir. Kalınlığı ise yaklaşık 100nm 'dir.

5.2 Filmlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katkısız ve CSA katkılı P3HT:PCBM incefilmler değişik teknikler kullanılarak incelendi. Optik özelliklerin incelenmesi için, absorpsiyon spektroskopisi (UV. Vis. Spectroscopy LAambda 35) ve floresans spektroskopisi (Varian Cary Eclipse) kullanıldı.

5.2.1 UV spektroskopisi

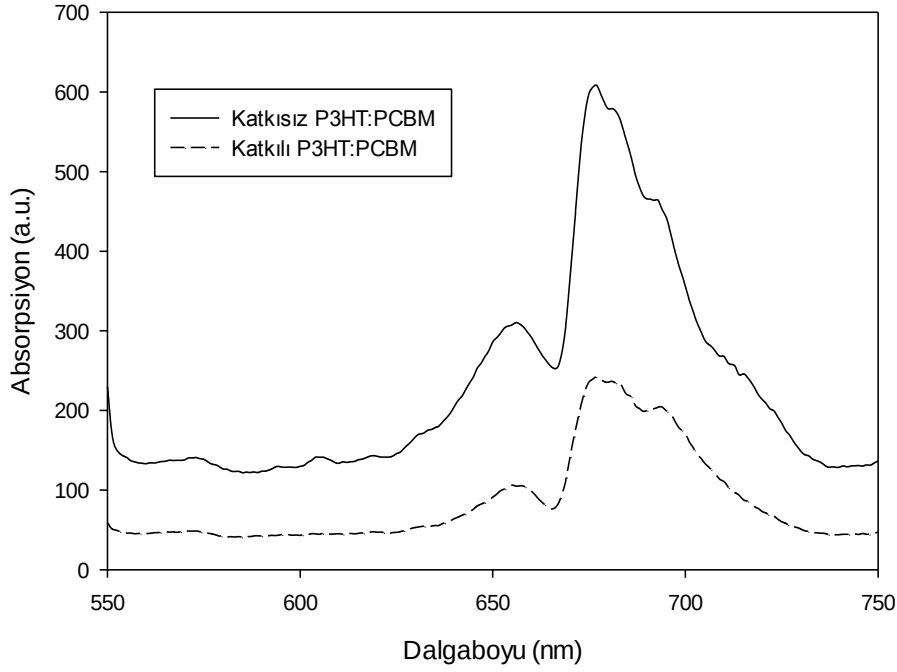
P3HT:PCBM kaplı filmlerin soğrulma spektrumu şekil 5.1'deki gibidir. P3HT'nin verdiği geniş bir pike ek olarak PCBM'den dolayı da morötesi bölgeye doğru da bir kayma görülmektedir. Fakat CSA katkısı ile kızılaltı bölgeyi kapsayacak yani kızılaltı bölgede de eksiton oluşumunu sağlayacak bir kayma gözlenememiştir.



Şekil 5.4: Katkılı (CSA) ve katkısız P3HT:PCBM filmlerinin soğrulma spektrumu.

5.2.2 Floresans spektroskopisi

Bu P3HT:PCBM floresans spektrumu ise P3HT'nin grafiği ile benzerlik göstermektedir. 520nm ışık ile ince filmler uyarılmıştır. Gelen elektromanyetik dalganın moleküler içi etkileşimlerden dolayı yapı içerisinde enerjisini kaybedeceğinden emisyon ışması daha düşük enerjili yani dalgaboyu daha büyük olur.



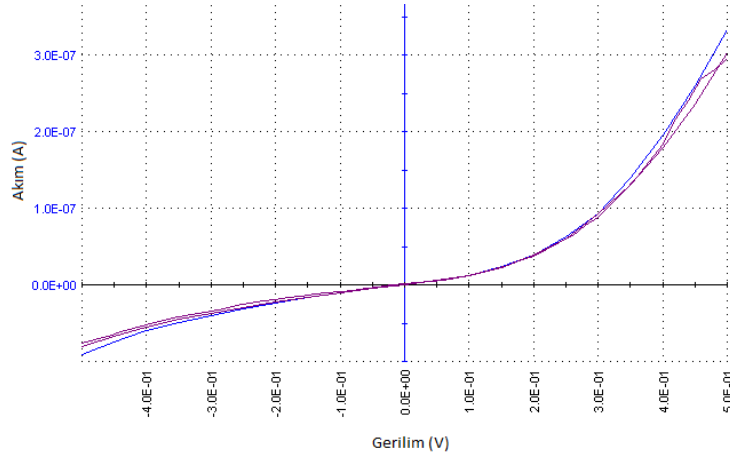
Şekil 5.5: Katkılı (CSA) ve katkısız P3HT:PCBM filmlerinin floresans spektrumu.

5.2.3 Akım-Gerilim Karakteristiği

P3HT:PCBM güneş hücrelerinde üst kontaklar Al olarak fiziksel buhar biriktirme sistemi(PVD) ile güneş hücresi üzerinde oluşturuldu. PVD sisteminde Al kontak $1,1 \times 10^{-5}$ Torr basınçta küçük dairesel kontaklar oluşturuldu. Bu her yuvarlak kontakın çapı 5mm'dir. Büyüme hızı ise yaklaşık 2,3 Å/s'dir. Atılan kontakların kalınlığı ise 100nm'dir.

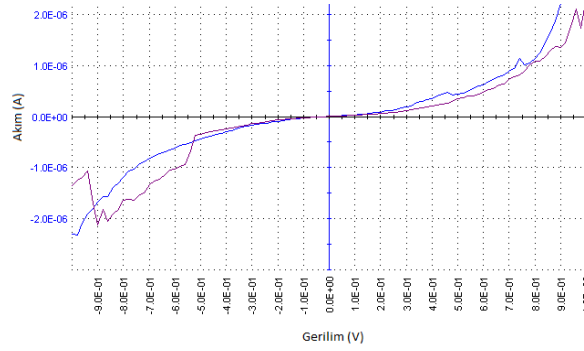
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al şeklinde oluturulan güneş hücresinin akım gerilim grafiği.(Şekil 5.6) Grafikten anlaşılacağı üzere yapılan yapılan ölçümlerde fotovoltaiik etki gözlenememiştir. Bunun sebeplerinden birkaçını sıralamak gerekirse, kontaklar atılırken, üst üste oluşturulan filmlerin kalınlığının yeterli olmamasından dolayı, Al'un sızarak ITO ile temas etmiş olabilir. Ayrıca bu organik yarıiletkenler yeteri kadar stabil değildir ve zaman içinde bozularak özelliklerini yitirmektedirler.

Güneş hücreleri oluşturulduktan sonra başka bir yerde bu ölçümler alındığı için yaklaşık bir iki hafta bekledikten sonra bu ölçümler alınmıştır. Yani kullandığımız yarıiletkenler bu süre içinde özelliklerini yitirmiş olabillirler. Bu sebepten dolayı da grafiklerden de anlaşılacağı üzere herhangi bir fotovoltaiik etki gözlenememiştir.



Şekil 5.6: P3HT:PCBM ile yapılan güneş hücresinin akım gerilim grafiği. Üç ölçüm üst üste alınarak oluşturulmuştur.

ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM:CSA/Al şeklinde oluturulan güneş hücresinin akım gerilim grafiği.(Şekil 5.7) CSA katkısı ile oluşturulan güneş hücrelerinde de, yukarda sıralanan sebeplerden dolayı herhangi bir fotovoltatik etki görülememiştir.



Şekil 5.7: P3HT:PCBM:CSA ile yapılan güneş hücresinin akım gerilim grafiği. Üç ölçüm üst üste alınarak oluşturulmuştur.

6. SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında, organik yarıiletkenler katkılandırılarak elektriksel ve spektroskopik özelliklerinin istenen şekilde değiştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece yapılacak organik güneş hücrelerinin verimliliği arttırılmaya çalışılmıştır. P3HT polimer yarıiletkeni, CSA ile katkılandırılarak elde edilen ince filmlerin iletkenliğinin artması sağlanmıştır. Ayrıca soğrulma spektrumunda, soğrulma kızılaltı bölgeye kaymıştır. PCPDTBT polimer yarıiletkeni de CSA ve DBSA ile katkılandırılarak elde edilen ince filmlerin iletkenliklerinin arttırılması ve soğrulmanın UV spektrumunda, kızılaltı bölgeye kayması amaçlanmıştır. CSA katkısı ile iletkenlik arttırılmış fakat soğrulma spektrumunu değiştirmemiştir. DBSA katkısı ise, hem iletkenliği arttırmış hem de soğrulma spektrumunda kızılaltı bölgeye doğru bir kayma olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapılan bu ince filmlerde, döndürerek kaplama ve “wire coater” tekniği kullanılarak, bu iki farklı yöntemin, ince filmlerin elektriksel ve spektroskopik özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Son olarak bu organik yarıiletkenler kullanılarak organik güneş hücreleri yapılmaya çalışılmıştır fakat istenen güneş hücreleri elde edilememiştir. Akım-voltaj grafikleri diyot’un akım voltaj karakteristiğiyle benzer olmuştur. Bunun başlıca sebepleri, organik yarıiletken filmlerin kararlı bir yapıda olmamalarından dolayı özelliklerini çabuk yitirmesi ve organik güneş hücresinin en üst katmanına elektrot olarak vakumda kaplanan alüminyum kontaklarının güneş hücresinin içine sızarak ITO ile temas etmesi sonucu kısa devre yapmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Plank, R., N. DiNardo, and J. Vohs, *Chemical and electronic properties of vapor-deposited polyaniline films on metal substrates*. Synthetic metals, 1997. **89**(1): p. 1-9.
- [2] Yu, G., et al., *Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions*. Science-AAAS-Weekly Paper Edition, 1995. **270**(5243): p. 1789-1790.
- [3] Raut, B., et al., *Polyaniline–CdS nanocomposites: effect of camphor sulfonic acid doping on structural, microstructural, optical and electrical properties*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012. **23**(12): p. 2104-2109.
- [4] Boyne, D., et al., *Vacuum thermal evaporation of polyaniline doped with camphor sulfonic acid*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2015. **33**(3): p. 031510.
- [5] O'Mullane, A.P., et al., *Formation of polyaniline/Pt nanoparticle composite films and their electrocatalytic properties*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. **10**(10): p. 792-807.
- [6] Hoppe, H. and N.S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(07): p. 1924-1945.
- [7] Köhler, A. and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. 2015: John Wiley & Sons.
- [8] 2015; Available from: <http://www.nrel.gov/>.
- [9] Badawy, W., S. Elmeniaawy, and A. Hafez, *Improvement of the power of industrially fabricated solar cells by etching of the Si surface and the use of surface analytical techniques*. Egypt J Anal Chem, 2013. **22**: p. 97-113.
- [10] Badawy, W.A., *A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots*. Journal of advanced research, 2013.
- [11] Ameri, T., et al., *Organic ternary solar cells: a review*. Advanced Materials, 2013. **25**(31): p. 4245-4266.
- [12] Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of applied physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.

- [13] De Vos, A., *Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1980. **13**(5): p. 839.
- [14] Toyozawa, Y., *Optical processes in solids*. 2003: Cambridge University Press.
- [15] Song, K. and R.T. Williams, *Self-trapped excitons*. Vol. 105. 2013: Springer Science & Business Media.
- [16] Zhu, X.-Y., Q. Yang, and M. Muntwiler, *Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces*. Accounts of chemical research, 2009. **42**(11): p. 1779-1787.
- [17] Hill, I., et al., *Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules*. Chemical Physics Letters, 2000. **327**(3): p. 181-188.
- [18] Pope, M. and C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. 1999: Oxford University Press on Demand.
- [19] Silinsh, E., et al., *Molecular polaron states in polyacene crystals. Formation and transfer processes*. Chemical physics, 1995. **198**(3): p. 311-331.
- [20] Heeger, A. and N. Sariciftci, *Primary photoexcitations in conjugated polymers: Molecular exciton versus semiconductor band model*. 1997, World Scientific, Singapore.
- [21] Landau, L., *Über die Bewegung des Elektrons im Kristallgitter*. Phys. Zs. Sowjetunion, 1933. **3**: p. 664-665.
- [22] Pekar, S., *Investigations in the electron theory of crystals*. Gostekhizdat, Moscow, 1951.
- [23] Wessling, B., *Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)*. Synthetic Metals, 1998. **93**(2): p. 143-154.
- [24] Deibel, C. and V. Dyakonov, *Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells*. Reports on Progress in Physics, 2010. **73**(9): p. 096401.
- [25] ; Available from: <http://plasticphotovoltaics.com/lc/lc-materials/lc-conjugated.html>.
- [26] Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
- [27] Pron, A. and P. Rannou, *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*. Progress in polymer science, 2002. **27**(1): p. 135-190.

- [28] Sariciftci, N., et al., *Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
- [29] Van Mullekom, H., et al., *Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001. **32**(1): p. 1-40.
- [30] Wang, Y., et al., *Enhanced performance and stability in polymer photovoltaic cells using lithium benzoate as cathode interfacial layer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(4): p. 1243-1247.
- [31] Uy, R.L., S.C. Price, and W. You, *Structure-Property Optimizations in Donor Polymers via Electronics, Substituents, and Side Chains Toward High Efficiency Solar Cells*. Macromolecular rapid communications, 2012. **33**(14): p. 1162-1177.
- [32] Biniek, L., et al., *Impact of the Alkyl Side Chains on the Optoelectronic Properties of a Series of Photovoltaic Low-Band-Gap Copolymers*. Macromolecules, 2010. **43**(23): p. 9779-9786.
- [33] Li, Y., et al., *Controlling Blend Film Morphology by Varying Alkyl Side Chain in Highly Coplanar Donor–Acceptor Copolymers for Photovoltaic Application*. Macromolecules, 2011. **44**(16): p. 6370-6381.
- [34] Hou, J., et al., *Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(48): p. 16144-16145.
- [35] Zhang, Z.-G., et al., *Alkyl chain engineering on a dithieno[3,2-b:2′prime or minute]-d[3′prime or minute]-d]silole-alt-dithienylthiazolo[5,4-d]thiazole copolymer toward high performance bulk heterojunction solar cells*. Chemical Communications, 2011. **47**(33): p. 9474-9476.
- [36] Wang, E., et al., *An Easily Synthesized Blue Polymer for High-Performance Polymer Solar Cells*. Advanced Materials, 2010. **22**(46): p. 5240-5244.
- [37] Bijleveld, J.C., et al., *Copolymers of diketopyrrolopyrrole and thienothiophene for photovoltaic cells*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(25): p. 9224-9231.
- [38] Kim, Y., et al., *High-efficiency polymer solar cells with a cost-effective quinoxaline polymer through nanoscale morphology control induced by practical processing additives*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(6): p. 1909-1916.
- [39] Liu, C., et al., *Molecular Weight Effect on the Efficiency of Polymer Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013. **5**(22): p. 12163-12167.

- [40] Ma, W., et al., *Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(10): p. 1617-1622.
- [41] Scharber, M.C., et al., *Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency*. ADVANCED MATERIALS-DEERFIELD BEACH THEN WEINHEIM-, 2006. **18**(6): p. 789.
- [42] Kim, Y., et al., *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells*. nature materials, 2006. **5**(3): p. 197-203.
- [43] Urien, M., et al., *Effect of the regioregularity of poly (3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices*. Polymer International, 2008. **57**(5): p. 764-769.
- [44] Holland, E., et al., *Conductivity studies of polyaniline doped with CSA*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996. **8**(17): p. 2991.
- [45] Sasaki, I., J. Janata, and M. Josowicz, *Stabilization of electronic properties of (1R)-(-)-10-camphorsulfonic acid doped polyaniline by UV irradiation*. Polymer degradation and stability, 2007. **92**(7): p. 1408-1416.
- [46] Rannou, P., et al., *Chemical degradation of aged CSA-protonated PANI films analyzed by XPS*. Synthetic metals, 1999. **101**(1): p. 823-824.
- [47] Babu, V.J., S. Vempati, and S. Ramakrishna, *Conducting polyaniline-electrical charge transportation*. 2013.
- [48] Xia, Y., et al., *Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(3): p. 443-445.
- [49] Majidi, M.R., L.A. Kane-Maguire, and G.G. Wallace, *Chemical generation of optically active polyaniline via the doping of emeraldine base with (+)-or (-)-camphorsulfonic acid*. Polymer, 1995. **36**(18): p. 3597-3599.
- [50] Wang, Y., et al., *Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly (o-toluidine) fibers: role of processing*. Synthetic metals, 1995. **68**(3): p. 207-211.
- [51] Shrotriya, V., et al., *Absorption spectra modification in poly (3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin films*. Chemical Physics Letters, 2005. **411**(1): p. 138-143.
- [52] Brown, P.J., et al., *Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly (3-hexylthiophene)*. Physical Review B, 2003. **67**(6): p. 064203.

- [53] Spano, F.C., *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly (3-hexylthiophene) thin films*. The Journal of chemical physics, 2005. **122**(23): p. 234701.
- [54] Clark, J., et al., *Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene*. Physical review letters, 2007. **98**(20): p. 206406.
- [55] Alveroglu, E., *Doping effect of dodecyl benzene sulphonic acid in poly (3-hexylthiophene)-P3HT-films*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1086**: p. 86-92.
- [56] Erb, T., et al., *Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(7): p. 1193-1196.
- [57] Hugger, S., et al., *Semicrystalline morphology in thin films of poly (3-hexylthiophene)*. Colloid and Polymer Science, 2004. **282**(8): p. 932-938.
- [58] Wu, Z., et al., *Temperature and molecular weight dependent hierarchical equilibrium structures in semiconducting poly (3-hexylthiophene)*. Macromolecules, 2010. **43**(10): p. 4646-4653.
- [59] Dudenko, D., et al., *A Strategy for Revealing the Packing in Semicrystalline π -Conjugated Polymers: Crystal Structure of Bulk Poly-3-hexyl-thiophene (P3HT)*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(44): p. 11068-11072.
- [60] Winokur, M., et al., *Structural and absorption studies of the thermochromic transition in poly (3-hexylthiophene)*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1): p. 419-426.
- [61] Osaka, I. and R.D. McCullough, *Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes*. Accounts of chemical research, 2008. **41**(9): p. 1202-1214.
- [62] Brinkmann, M. and P. Rannou, *Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly (3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(1): p. 101-108.
- [63] Brinkmann, M. and J.C. Wittmann, *Orientation of Regioregular Poly (3-hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer*. Advanced Materials, 2006. **18**(7): p. 860-863.
- [64] Kline, R.J., et al., *Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight*. Advanced Materials, 2003. **15**(18): p. 1519-1522.

- [65] Kline, R.J., et al., *Dependence of regioregular poly (3-hexylthiophene) film morphology and field-effect mobility on molecular weight*. Macromolecules, 2005. **38**(8): p. 3312-3319.
- [66] Kayunkid, N., S. Uttiya, and M. Brinkmann, *Structural model of regioregular poly (3-hexylthiophene) obtained by electron diffraction analysis*. Macromolecules, 2010. **43**(11): p. 4961-4967.
- [67] Pehlivan, E., et al., *Structural, optical and electrochromic properties of tantalum pentoxide-doped niobium pentoxide thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. **77**(1): p. 172-178.
- [68] Lee, W., et al., *Exploiting optical properties of P3HT: PCBM films for organic solar cells with semitransparent anode*. Thin Solid Films, 2010. **518**(24): p. 7450-7454.
- [69] Chuang, S.-Y., et al., *Regioregularity effects in the chain orientation and optical anisotropy of composite polymer/fullerene films for high-efficiency, large-area organic solar cells*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(31): p. 5554-5560.
- [70] Shen, H. and B. Maes, *Combined plasmonic gratings in organic solar cells*. Optics express, 2011. **19**(106): p. A1202-A1210.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mehmet Selim Aktuna
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.05.1989 / İstanbul
E-posta : aktunam@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği