

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ  
PİLLERİNDE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Osman Ürper**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**Mayıs 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ  
PİLLERİNDE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Osman Ürper  
301101045**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı  
Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**

**Mayıs 2014**



İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301101045 numaralı Yüksek Lisans, ilg Öğrencisi **Osman Ürper** ili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**

**Teslim Tarihi :** 5 Mayıs 2014  
**Savunma Tarihi:** 25 Mayıs 2014





*Bilim, Felsefe ve Özgür düşünceye...*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezim boyunca bana bilimsel çalışmalarda öncü olan, beni akademik hayata hazırlayan, bilimin gerçek insanına, değerli hocam Prof. Dr Nilgün KARATEPE YAVUZ'a en içten dileklerle saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans tezi süresince, katkılarını esirgemeyen ve laboratuvar çalışmalarında her daim bilgi ve birikimlerinden yararlanmama imkan sağlayan İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü'nden Doç. Dr. Nilgün Baydoğan'a, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü'nden Dr. Süreyya Aydın ve Doç.Dr. Serap Güneş'e, İTÜ Kimya Bölümü'nden Ali BUYRUK'a ve ayrıca teknik desteklerinden dolayı sürekli yanımda olan Zeynep CAMTAKAN ve Araş. Gör. Neslihan YUCA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma süresince yakın alaka ve fikirleriyle beni destekleyen Araş. Gör. Ahmet GÜLTEKİN, çalışma arkadaşlarım Nergis AKIN ve Fatma ÇOLAK'a ayrıca manevi desteklerinden dolayı sürekli yanımda olan arkadaşlarım Tahir ÜRPER, Mehdi TONKA, Yılmaz ALTÜRK, Rıdvan ÜRPER, Elif ÖZDEMİR, James DUCKHOUSE, Jacob RESNECK ve İdris ALTÜRK'e içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bana olan sevgileriyle bugünlere ulaşmamda en büyük paya sahip olan ve hayatın her kademesinde bana destek olan ve teşvik eden çok değerli AİLEM'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Osman ÜRPER  
(Fizik)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|   |           |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ.....  | vii       |
| İÇİNDEKİLER .....   | ix        |
| KISALTMALAR .....   | xi        |
| ŞEKİL LİSTESİ.....  | xiii      |
| ÖZET.....   | xv        |
| SUMMARY .....   | xvii      |
| <b>1.GİRİŞ .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. FOTOVOLTAİK HÜCRELER.....</b>                                 | <b>3</b>  |
| 2.1 Silikon Yapılı Güneş Hücreleri .....                            | 3         |
| 2.2 İnce Film Fotovoltaik Hücreler .....                            | 5         |
| 2.3 Boya Duyarlı Fotovoltaik hücreler .....                         | 5         |
| 2.4 Organik Yarı İletken Malzemeler .....                           | 5         |
| 2.4.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri .....                    | 7         |
| 2.4.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Hücreleri .....                   | 8         |
| 2.4.3 Hacim Heteroeklemlili Organik Güneş Hücreler .....            | 9         |
| 2.5 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu .....                        | 11        |
| 2.5.1 Absorpsiyon Ölçümleri .....                                   | 11        |
| 2.5.2 Spektral Duyarlılık Ölçümleri.....                            | 12        |
| 2.5.3 Eşdeğer Devre Modeli .....                                    | 13        |
| 2.5.4 Akım-Voltaj (I-V) Eğrisi .....                                | 14        |
| 2.5.4.1 Açık Devre Gerilimi .....                                   | 14        |
| 2.5.4.2 Kısa Devre Akımı (Isc).....                                 | 15        |
| 2.5.4.3 Dolgu Faktörü (Fill Factor-FF).....                         | 15        |
| 2.5.4.4 Güç Dönüşüm Verimi ( $\eta$ ) .....                         | 16        |
| <b>3. KARBON NANOTÜPLER .....</b>                                   | <b>17</b> |
| 3.1 Karbon Nanotüplerin (KNT) Tarihçesi .....                       | 17        |
| 3.2 Karbon Nanotüplerin Yapısı .....                                | 17        |
| 3.3 Karbon Nanotüplerin Elektriksel İletkenlikleri.....             | 20        |
| 3.4 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri .....                     | 24        |
| 3.4.1 Ark boşalım Yöntemi.....                                      | 24        |
| 3.4.2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi .....                             | 25        |
| 3.4.3 Kimyasal Buhar Birikim Yöntemi .....                          | 26        |
| 3.5 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması.....                        | 28        |
| 3.5.1 Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDKNT) Saflaştırılması ..... | 28        |
| 3.5.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin (TDKNT) Saflaştırılması.....  | 29        |
| 3.6 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları .....                     | 29        |
| 3.6.1 Organik Güneş Pili Uygulamaları .....                         | 30        |
| <b>4. İNCE FİLM KAPLAMA TEKNİKLERİ.....</b>                         | <b>33</b> |
| 4.1 Buhar Fazda Büyütme .....                                       | 36        |
| 4.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme.....                                | 35        |
| 4.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme.....                                | 37        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.2.1 Sol-Jel Yöntemi.....  | 38        |
| 4.2.1.1 Püskürtme ile Kaplama Yöntemi.....                                    | 38        |
| 4.2.1.2 Daldırma ile Kaplama Yöntemi.....                                     | 39        |
| 4.2.1.1 Dönel Kaplama Yöntemi.....  | 40        |
| 4.2.2 Kimyasal Banyo Yöntemi.....   | 41        |
| 4.2.3 Elektrokimyasal Yöntem.....   | 41        |
| 4.3 Katı Fazda Büyütme.....   | 42        |
| 4.3.1 Mekanik Aşındırma.....  | 42        |
| 4.3.2 Devitrifikasyon.....  | 43        |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>  | <b>44</b> |
| 5.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Üretimi.....                              | 46        |
| 5.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu .....                    | 46        |
| 5.2.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) .....                                     | 44        |
| 5.2.2 Raman Spektroskopisi.....   | 47        |
| 5.2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....                                | 47        |
| 5.3 Organik Fotovoltaik Hücre Üretimi .....                                   | 46        |
| 5.3.1 Kullanılan Malzemeler.....  | 46        |
| 5.3.2 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanması.....                        | 48        |
| 5.3.2.1 Altlıkların Hazırlanması.....   | 50        |
| 5.3.2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp İnce Filmlerin Hazırlanması .....          | 50        |
| 5.3.2.3 Pedot:PSS Kaplama .....   | 52        |
| 5.3.2.4 P3HT/PCBM İnce Filmlerin Hazırlanması .....                           | 53        |
| 5.3.2.5 Metal Buharlaştırma.....  | 53        |
| 5.3.3 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu .....                                | 54        |
| <b>6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....</b>                                      | <b>53</b> |
| 6.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....    | 54        |
| 6.1.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi. 54  |           |
| 6.1.2 Raman Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....               | 55        |
| 6.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....       | 56        |
| 6.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi ..... | 58        |
| 6.2.1 Dönel Kaplama ile Elde Edilmiş TDKNT İnce Film Sonuçlarının             |           |
| Değerlendirilmesi.....  | 59        |
| 6.2.1.1 Dimetilformamit (DMF) ile TDKNT İnce Film Hazırlama.....              | 60        |
| 6.2.1.2 Diklorobenzen (DCB) ile TDKNT İnce Film Hazırlama .....               | 61        |
| 6.2.1.3 Dikloroetan (DCE) ile TDKNT İnce Film Hazırlama .....                 | 63        |
| 6.2.1.4 N-Metil-2 Prolidin (NMP) ile TDKNT İnce Film Hazırlama.....           | 64        |
| 6.2.2 Vakum Filtrasyon ile Elde Edilmiş TDKNT İnce Film Sonuçlarının          |           |
| Değerlendirilmesi.....  | 67        |
| 6.3 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Işık Geçirgenlik Sonuçlarının             |           |
| Değerlendirilmesi .....   | 70        |
| 6.4 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....   | 71        |
| 6.5 Genel Sonuçlar.....   | 73        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>75</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  | <b>80</b> |

## KISALTMALAR

|                           |  |
|---------------------------|--|
| <b>Al</b>                 | : Alüminyum                                      |
| <b>a-Si</b>               | : Amorf silisyum                                 |
| <b>CB</b>                 | : Klorobenzen                                    |
| <b>CdSe</b>               | : Kadmiyum selenür                               |
| <b>CdTe</b>               | : Kadmiyum tellür                                |
| <b>CF</b>                 | : Kloroform                                      |
| <b>CIGS</b>               | : Bakır indiyum galyum selenür                   |
| <b>CO<sub>2</sub></b>     | : Karbondioksit                                  |
| <b>CuInSe<sub>2</sub></b> | : Bakır indiyum selenür                          |
| <b>ÇDKNT</b>              | : Çok duvarlı karbon nanotüp                     |
| <b>DCB</b>                | : Diklorobenzene                                 |
| <b>DCE</b>                | : Dikloroetan                                    |
| <b>E</b>                  | : Elektrik alan                                  |
| <b>FF</b>                 | : Dolgu faktörü                                  |
| <b>FTIR</b>               | : Fourier transform infrared spektroskopisi      |
| <b>GaAs</b>               | : Galyum arsenit                                 |
| <b>GaAlAs</b>             | : Galyum alüminyum arsenit                       |
| <b>GaInAsP</b>            | : Galyum indiyum arsenit fosfor                  |
| <b>Ge</b>                 | : Germanyum                                      |
| <b>HRTEM</b>              | : Yüksek çözünürlü geçirimli elektron mikroskobu |
| <b>InAs</b>               | : İndiyum arsenit                                |
| <b>InSb</b>               | : İndiyum antimonit                              |
| <b>InP</b>                | : İndiyum fosfit                                 |
| <b>I<sub>0</sub></b>      | : Karanlık akımı                                 |
| <b>IMPP</b>               | : Maksimum güç noktasındaki akım                 |
| <b>I<sub>sc</sub></b>     | : Kısa devre akımı                               |
| <b>ITO</b>                | : İndium kalay oksit                             |
| <b>J<sub>sc</sub></b>     | : Kısa devre akım yoğunluğu                      |
| <b>KBB</b>                | : Kimyasal buhar biriktirme                      |
| <b>KNT</b>                | : Karbon nanotüp                                 |
| <b>μ</b>                  | : Mobilite                                       |
| <b>NMP</b>                | : Dimetil prolidon                               |
| <b>n</b>                  | : Yük konsantrasyonu                             |
| <b>η</b>                  | : Güç dönüşüm verimi                             |
| <b>PMPP</b>               | : Maksimum güç çıkışı                            |
| <b>Si</b>                 | : Silisyum                                       |
| <b>TDNT</b>               | : Tek duvarlı karbon nanotüp                     |
| <b>TEM</b>                | : Geçirimli elektron mikroskobu                  |
| <b>TGA</b>                | : Termogravimetrik analiz                        |
| <b>VMPP</b>               | : Maksimum güç noktasındaki gerilim              |
| <b>V<sub>oc</sub></b>     | : Açık devre gerilimi                            |

**XRF** : X-Işını floresan spektroskopisi  
**XRD** : X-ışını kırınımı



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 2.1:</b> Fotovoltaik hücrelerin çalışma prensibi. a) elektron doplamayı b) hole doplamayı temsil etmektedir. ....   | 4  |
| <b>Şekil 2.2:</b> Komşu karbon atomları arasındaki tekli ve çiftli bağ yapıları. Konjuge bir polimerin foton absorpsiyonu sonrası elektron enerji seviyelerindeki değişimi (soldan) .....              | 7  |
| <b>Şekil 2.3:</b> Organik fotovoltaik hücrelerde ışığın elektrik akımına dönüştürülme işlemi. Polimer donörü ve fulleren akseptörü içeren aktif tabaka daha net görülebilmesi için büyütülmüştür ..... | 8  |
| <b>Şekil 2.4:</b> Çift katlı heteroeklem fotovoltaik hücrelerin devre şeması .....   | 9  |
| <b>Şekil 2.5:</b> İki farklı polimer arayüzeyindeki yük transferi yapısı .....   | 8  |
| <b>Şekil 2.6:</b> Hacim heteroeklemine dayalı fotovoltaik hücrelerin devre şeması .....  | 9  |
| <b>Şekil 2.7</b> PCBM'in kimyasal yapısı.....  | 11 |
| <b>Şekil 2.8</b> MDMO – PPV ve P3HT'nin kimyasal yapıları.....   | 11 |
| <b>Şekil 2.9:</b> Genel olarak kullanılan malzemelerin soğurma katsayıları ile standart hava kütlesi (Air Mass/AM) 1.5 doğal güneş spektrumunun karşılaştırılması                                      | 11 |
| <b>Şekil 2.10:</b> Genel olarak kullanılan malzemelerin soğurma katsayıları .....  | 12 |
| <b>Şekil 2.11:</b> Organik bulk heterojunction hücrelerin bir devre modeli (ID diyot akımı, RS seri direnci, IL ise foto akımı temsil etmektedir).....   | 13 |
| <b>Şekil 2.12:</b> Bir fotovoltaik hücrenin akım-voltaj grafiği (I-V eğrisi). Siyah çizgiler karanlıkta, kırmızı çizgi ise aydınlıktaki karakteristiği göstermektedir...                               | 14 |
| <b>Şekil 3.1:</b> Grafit levhası şematik gösterimi a) Tek duvarlı KNT, b) Çift duvarlı KNT ve çok duvarlı KNT... ..  | 20 |
| <b>Şekil 3.2:</b> Katlanarak nanotüp birim hücrelerini oluşturan grafen levha.....   | 21 |
| <b>Şekil 3.4:</b> Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablunun odaklanmış iyon demeti görüntüsü. Her bir tungsten kablo 80 nm genişliğinde. ....  | 23 |
| <b>Şekil 3.5:</b> Grafenin elektron band yapısı .....  | 24 |
| <b>Şekil 3.6:</b> Karbon nanotüplerin band yapısı (a) (5, 5), (b) (9, 0) ve (c) (10, 0) .....  | 25 |
| <b>Şekil 3.7:</b> Karbon nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi ...   | 27 |
| <b>Şekil 3.8:</b> Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma sistemi .....  | 28 |
| <b>Şekil 3.9:</b> Kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü .....  | 29 |
| <b>Şekil 3.10:</b> Sabit yataklı KBB reaktörü.....   | 30 |
| <b>Şekil 3.11</b> Akışkan yataklı KBB reaktörü.....  | 30 |
| <b>Şekil 4.1:</b> Püskürtme ile kaplama yönteminin şematik gösterimi.....  | 39 |
| <b>Şekil 4.2:</b> Daldırma yönteminin şematik gösterimi.....   | 40 |
| <b>Şekil 4.3:</b> TDKNT'lerin dönele kaplama yöntemiyle altlık üzerine kaplanması.....   | 41 |
| <b>Şekil 5.1:</b> Karbon Nanotüp Üretim Şeması.....  | 45 |
| <b>Şekil 5.2:</b> TGA Sistemi.....   | 46 |
| <b>Şekil 5.3:</b> Raman Spektroskopisi Cihazı.....   | 47 |
| <b>Şekil 5.4:</b> TEM Cihazı.....  | 47 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 5.5:</b> (a) P3HT ve (b) PCBM'in kimyasal yapıları.....  | 48 |
| <b>Şekil 5.6:</b> Organik fotovoltaik hücrede kullanılan malzemelerin enerji diyagramları.....  | 49 |
| <b>Şekil 5.7:</b> (a) ITO (b) TDKNT'lerin elektrot olarak kullanıldığı organik hücre yapısı.....  | 49 |
| <b>Şekil 5.8:</b> Altlıkların temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo cihazı.....   | 50 |
| <b>Şekil 5.9:</b> a)12 saat ultrasonic banyoda karıştırma sonrası b) santrifüj sonrası çözeltilerin görünümü .....                                      | 51 |
| <b>Şekil 5.10:</b> PEDOT:PSS'in kimyasal yapısı.....  | 52 |
| <b>Şekil 5.11:</b> İnce film kaplamada kullanılan dönel kaplama (spin coating ) cihazı....  | 53 |
| <b>Şekil 5.12:</b> Manyetik karıştırıcı.....  | 53 |
| <b>Şekil 5.13:</b> Fiziksel buhar biriktirme sistemi.....   | 54 |
| <b>Şekil 5.14:</b> Keithley 2400 ve güneş simülatörü cihazları.....   | 54 |
| <b>Şekil 6.1:</b> TDKNT'lerin TEM Görüntüleri.....  | 57 |
| <b>Şekil 6. 2:</b> TDKNT'lerin Raman Spektrumları.....  | 58 |
| <b>Şekil 6.3:</b> TDKNT'lerin TGA eğrileri a) saflaştırmadan önce, b) saflaştırmadan sonra.....   | 59 |
| <b>Şekil 6.4:</b> DMF ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)15 kez kaplama b) 30 kez kaplama... ..                                       | 61 |
| <b>Şekil 6.5:</b> DCB ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)15 kez kaplama b) 30 kez kaplama c) 50 kez kaplama d) 75 kez kaplama... ..   | 63 |
| <b>Şekil 6.6:</b> DCE ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)30 kez kaplama b) 50 kez kaplama c)75 kez kaplama... ..                      | 64 |
| <b>Şekil 6.7:</b> NMP ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri (50 kez kaplama).....  | 65 |
| <b>Şekil 6.8:</b> NMP ile ultrasonik homojenizatör kullanılarak hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)50 kez kaplama b) 75 kez kaplama... .. | 66 |
| <b>Şekil 6.9:</b> Ultrasonik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (2.53 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.....                        | 68 |
| <b>Şekil 6.10:</b> Ultrasonik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (3.3 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.....                        | 68 |
| <b>Şekil 6.11:</b> Manyetik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (2.53 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.....                         | 69 |
| <b>Şekil 6.12:</b> Manyetik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (3 .3 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.....                         | 69 |
| <b>Şekil 6.13:</b> TDKNT ve ITO kaplı camların ışık geçirgenlikleri.....  | 71 |



## TEK DUVARLI KARBON NANOTÜPLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

### ÖZET

Bu çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüplerin (TDKNT) organik güneş pillerinin (OPV) verimlerini, karakteristik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için uygulanması gösterildi. OPV'lerde yük taşınımı önemli bir etkidir, burada yük taşınımı elektrot malzemeleri ile gerçekleşir. Aktif tabakada üretilen eksiton yüklerinin geçirgen elektrotlar aracılığıyla taşınması gerekir. İndiyum kalay oksit (ITO) organik güneş hücrelerinde en çok kullanılan ve çok iyi bir geçirgenliğe sahip bir elektrot malzemesidir. Bu elektrotun çalışma fonksiyonu, düşük dirence sahip olması onu OPV'ler için önemli bir hole taşıyıcı haline getirmektedir.

Fakat ITO'nun kimyasal kararsızlığı, fiyatının pahalı olması ve artması, sert olması (elastik olmaması) elektronik pazarda etkisini yitirmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden bu alanda ITO'ya alternatif olabilecek elektronik materyaller aranmaktadır. TDKNT'lerin tek boyuta sahip olmaları, mükemmel bir dizilişe sahip olmaları, sıradışı elektriksel ve mekaniksel özellikleri onları ITO'ya alternatif bir elektrot malzeme haline getirmiştir. Bu özellikleri ile TDKNT'ler bu alanda ITO'nun yerine kullanılabilir bir materyal olarak kendine yer edinmiş ve zaman geçtikçe bu alanda daha da yayılmaktadır. Ayrıca elektriksel dirençleri, optik özellikleri yoğun elektron sahibi olmaları onların diğer bir önemli avantajlarıdır.

KNT sentezinde; ark-boşalım, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar birikimi (KBB) yöntemleri uygulanmaktadır. Bunlardan KBB düşük maliyet, yüksek ve kaliteli ürün eldesi gibi sahip olduğu önemli avantajlardan dolayı, özellikle seri üretim için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Karbon kaynağı, katalizör, destek malzeme, sentez sıcaklığı ve süresi, katalizör kalsinasyonu, karbon nanotüp yapısını-morfolojisini ve karbon verimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir.

Tez çalışması kapsamında, İstanbul Teknik Üniversitesi-Enerji Enstitüsü, Malzeme Üretim ve Hazırlama Laboratuvarı'nda kimyasal buhar birikimi yöntemi ile asetilen hidrokarbon kaynağı, MgO destek malzemesi ve demir katalizörü kullanarak TDKNT'ler üretilmiş ve kimyasal oksidasyon yöntemi uygulanarak HNO<sub>3</sub> ile saflaştırılmışlardır. TDKNT'lerin karakterizasyonu; termogravimetrik analiz (TGA), raman spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen KNT'ler, cam malzeme (lam) üzerine dönel kaplama ve vakum filtrasyon işlemleri ile kaplanarak tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), optik profilometre ve UV ölçüm cihazları ile karakteristik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan TDKNT ince filmler, organik güneş pili üretiminde geçirgen elektrot olarak kullanılmış ve güneş simülatörü ile pil verimleri incelenmiştir.



# **CARBON NANOTUBE ARRAY ELECTRODES FOR ORGANIC THIN FILM**

## **SUMMARY**

As the energy demand in the world increases, more and more extensive research is undertaken concerning renewable energy sources. Developing reliable and low-cost technologies to make use of renewable energy sources is the main objective of many research topics. Several researches are on-going to develop efficient photovoltaic devices which are used to convert solar energy directly to electricity.

The aim of this work was to investigate how carbon nanotubes can be applied in the development of novel photovoltaic devices. This has been done by taking an existing system of single-walled carbon nanotubes on glass surfaces and adapting it to solar cell design. Organic photovoltaics require the use of a transparent electrode to allow photons to enter or exit the devices efficiently and to simultaneously allow the extraction or injection of charge carriers. Typically, indium tin oxide (ITO) is utilized as the electrode due to its excellent transparency throughout the visible spectrum, its relatively low sheet resistance, and its work function, which is compatible with the injection and collection of charge carriers in organic semiconductors.

However, ITO may ultimately hinder the full market integration of organic electronics due to its increasing cost, lack of mechanical flexibility, chemical instability, and sustainability pertaining to the environment and material utilization. Therefore, alternatives for ITO in organic electronics are being pursued. Transparent electrodes comprised of single wall carbon nanotubes (SWNTs) are an appealing choice as a surrogate for ITO in organic electronics because of the extraordinary electrical and mechanical properties these structures possess, and the demonstrated potential of state of the art SWNT films. As such, the research presented in this dissertation has been conducted to advance the goal of manufacturing SWNT networks with transparent electrode properties that meet or exceed those of ITO. Optical transmittance observations, electrical sheet resistance measurements, and a theoretical understanding of carbon nanotube electronic density of states to clearly elucidate the effect of unintentional and chemically induced doping on SWNT films. There are many methods have been developed for KNT synthesis such as arc discharge, laser vaporization and chemical vapor deposition. Among them, chemical vapor deposition is widely used because of its advantages. CVD appears to be the most promising method because of its low-cost and high-yield production. KNT synthesis by CVD method involves hydrocarbon gas which passes through the tubular reactor in which a catalyst materials is present at high temperatures. At high temperature, hydrocarbon gas decomposes and KNTs grow on the catalyst in the reactor. In order to collect the KNTs, the system has to be cooled to room temperature.

In this study, single-walled carbon nanotubes were synthesized by chemical vapor deposition method by using different support materials and catalysts at Material Production and Preparation Laboratory of Istanbul Technical University – Energy Institute. The relation between support materials and catalysts were investigated and the carbon efficiencies are determined for each product. Termogravimetric Analysis, Raman Spectroscopy and XRD were used for the characterization of the synthesized carbon nanotubes. Those KNTs were purified by nitric acid and then they coated on lam glass by spinning method and vakum filtration method. Scanning Electron Microscope (SEM), Optic Profilometer and U-V were used for KNTs characterization. Finally, TDKNTs were used as an electrodes in OPVs and the electrical features of OPVs were measured by solar simulator.



## 1.GİRİŞ

Günümüzde dünyanın en büyük sorunlarının başında, artan enerji ihtiyacına karşılık enerji üretim yöntemlerinin kısıtlı ve maliyetli olması ve aynı zamanda bazı çevresel problemler içermesi gelmektedir [1]. Bu sebeple, enerji üretim yöntemlerinin en başında gelen fosil yakıtlara ve petrol ürünlerine dayalı enerji gereksinimi giderek artmakta ve yeryüzündeki kaynaklar gitgide tükenmektedir. Ham petrol fiyatlarının sürekli değiştiği (varilinin 100 dolara ulaştığı) günümüzde, eğer yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı teknolojilere ve düşük enerji tüketen malzemelere geçiş olmazsa, çok yakın gelecekte dünyadaki tüm kaynaklar tükenecektir. Ayrıca, fosil yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri de açıkça bilinmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından en verimli olanı, eğer kullanılabilirse güneş enerjisidir. Güneş enerjisinin güneş gibi tükenmez bir kaynağı vardır, bir dakikada yer yüzüne ulaşan enerji miktarı fosil yakıtların bir yıl boyunca ürettiği enerjiden fazladır [2, 3]. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren teknoloji fotovoltaik teknoloji olarak isimlendirilmekte ve bu enerji, güneş pilleri ile sağlanmaktadır. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 da Bekerel tarafından keşfedilmiştir [3]. Ancak başarılı olmaları 1940 yılında p-n eklemli ilk yapıların voltaj üretimi için uygun hale gelmesiyle gerçekleşmiştir [4].

Güneş pilleri, yapımında kullanılan malzemeye bağlı olarak organik ve inorganik güneş pilleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Teknolojisi daha eskilere dayanan, inorganik güneş pilleri tek ve çoklu-kristalin silikon gibi inorganik yarı-iletkenlerden oluşmaktadır. Günümüzde inorganik güneş pilleri yüksek vakum şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda (400 -1400 °C) üretildiği için üretim maliyetleri oldukça yüksektir. Bunun yanında, teknolojik olarak uzun zamandır üretilen inorganik güneş pillerinden en fazla % 24'lük bir verim elde edilmekte olup bu değer en fazla %30'a çıkabileceği teorik olarak hesaplanmıştır. Silikon bazlı inorganik tabanlı güneş pilleri çok hassas prosesle üretildiklerinden ve buna bağlı olarak yüksek maliyetlerinden dolayı günümüzde

ticari olarak yaygın olmalarına karşın, daha ucuz alternatiflerinin üretimi kaçınılmazdır. Bu bağlamda, organik malzemelerin anorganik malzemelere göre kolay işlenebilirlik, esneklik, estetik görünüm ve en önemlisi korozyona uğramama gibi avantajlarının bulunması, bilim adamlarını organik güneş pili üretimi üzerine çalışmaya yöneltmiştir.

Organik güneş pillerinin verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerin en önemlisi aktif tabakada (ışığı absorplayan katman) kullanılacak polimerik malzemenin optik ve elektronik özellikleridir. Aktif tabakada elektron verici ve elektron alıcı olmak üzere iki tip molekül bulunur. Elektron alıcı molekül şimdiye kadar yapılan araştırmaların genelinde çözünür bir fulleren türevidir olan PCBM olarak belirlenmiştir. Elektron verici molekül ise genellikle konjüge bir polimerdir. Bir diğer önemli faktör ise optik geçirgenliği sağlayan elektrottur. Yaygın olarak kullanılan geçirgen elektrot indiyum kalay oksit (ITO)'tir. Ancak, ITO kaplı camlar sadece pahalı değil, mekanik olarak da kırılgandırlar. Ayrıca, sert ve pürüzlü yüzeye sahip olduklarından başka malzemelerle ( pürüzlülüğü az, PEDOT:PSS gibi) kaplanmaları gerekir. Daha da önemlisi, ITO'nun iletkenliğinin düşük olması güneş pili dolum faktörünü düşürmektedir. Bu durum, özellikle büyük ölçekli PV uygulamalarında, güneş pili performansını olumsuz etkilemektedir. Son yıllarda, ITO yerine kullanılacak elektrot malzemeleri konusunda çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Optik geçirgenlikleri, elektriksel ve esneklik gibi eşsiz özellikleri ile karbon nanotüpler (KNT), ITO'nun yerine kullanılacak çok iyi bir alternatiftir.

Tez çalışmasının hedefi, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile karbon nanotüplerin üretimi, safsızlıklarının giderilmesi ve elde edilen tek duvarlı karbon nanotüplerin geçirgen elektrot olarak organik güneş pillerinde kullanılmasıdır. Bu amaçla, cam üzerine tek duvarlı KNT filmler, üzerine hol taşıyıcı iletken olarak PEDOT:PSS, donör-akseptör olarak P3HT:PCBM ve elektron taşıyıcı olarak alüminyum kaplanarak güneş pilleri elde edilmiştir. Farklı koşullarda elde edilen organik güneş pillerinin verimliliği, fill faktörü, geçirgenliği ve diğer özellikleri belirlenmiştir.

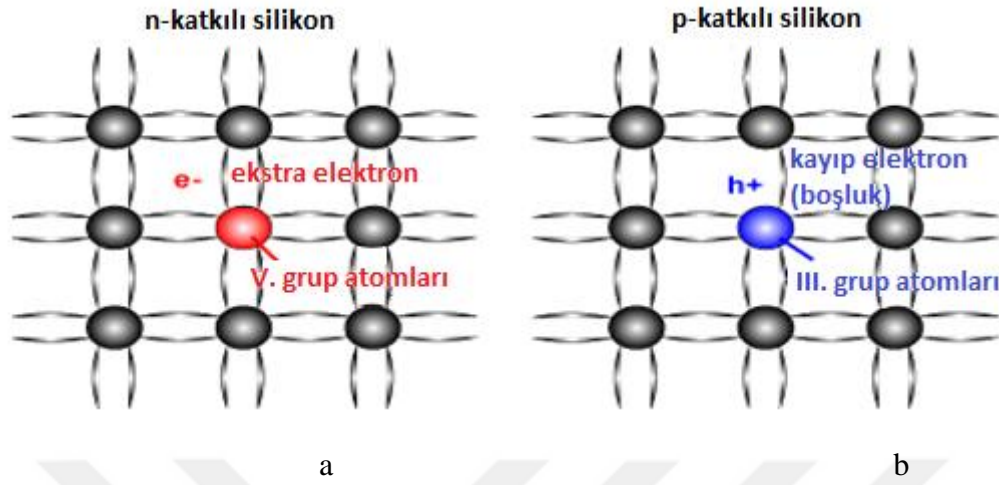
## **2.FOTOVOLTAİK HÜCRELER**

Fotovoltaik veya güneş hücreleri, güneş ışığını (400-700nm) doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Çalışma prensibi; elektron-hole (p-n ) eklem sistemler olarak bilinen, fotonunun eksiton yani bir elektron-hole çifti yaratması ilkesine dayanır. Geleneksel fotovoltaik sistemler katkılama prensibine dayanarak çalışırlar. Bu nedenle saf malzemelere göre daha maliyetlidirler. Elektrokimyasal hücreler ise gelen ışık enerjisi ile elektron-hole çiftleri oluştururlar, ancak devre tamamlanırken okside olmaları yüzünden elektron kaybederler. Fotovoltaik hücrelerde mekanik olarak elektrik üreten cihazların aksine hareketli parçalar olmadığından teorik ömürleri uzundur. Güç çıkışını artırmak amacıyla çok sayıda fotovoltaik hücre birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir. Bu yapıya fotovoltaik hücre modülü adı verilir. Güneşin yetersiz olduğu zamanlarda ya da özellikle gece süresince kullanılmak üzere genellikle sistemde akü bulundurulur. Modüller gün boyunca elektrik enerjisi üreterek, fazlasını akülerde depolarlar, yüke gerekli olan enerji akülerden sağlanır. Şebeke uyumlu alternatif akım elektriğinin gerekli olduğu uygulamalarda, sisteme invertör eklenerek akülerdeki DC gerilim, 220 V, 50 Hz.lik sinüs dalgasına dönüştürülür [3, 5].

### **2.1Silikon Yapılı Güneş Hücreleri**

Fotovoltaik sistemlerde yaygın olarak silikon yapıları güneş hücreleri kullanılır. Bunlar ilk nesil güneş hücreleri olarak da bilinirler. Yarı iletken silikonun son yörüngesinde dört elektron vardır. Oda sıcaklığındaki bant yapısı 1.12 eV'a karşılık gelir, bu da 1108nm dalga boyunda bir fotona eşdeğerdir. Katkılama işlemine maruz bırakılarak silikonun elektron konfigürasyonu değiştirilir [7-9]. Katkılama iki şekilde yapılabilir: n (negatif) ve p (pozitif). N-tipi katkılamada, bir elektron fazlası olan beş değerlikli 5. grup elementlerinden fosfor veya arsenik gibi ametaller kullanılır. Katkılama sonrasında beş elektrondan dördü silikon ile eşleşirken fazla olan iletkenlik bandına geçebilecek serbest elektrondur. P-tipi katkılamada ise 3. grup elementlerinden bor

ve galyum gibi metaller kullanılır. Bu metaller silikon içine katkılandıktan sonra silikon yapısında fazladan bir boşluk oluşmasını sağlar (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1:** Fotovoltaik hücrelerin çalışma prensibi. a) elektron katkılama, b) hole katkılama temsil etmektedir.

Bu katkılama işlemi, silikonun elektron veya boşluk açısından zenginliğini ve Fermi seviyesinin belirlenmesini sağlar. Bir eklem, hem n-tipi hem de p-tipi silikondan oluşur. Elektriksel iletkenlik için yani elektronların bir seviyeden diğer seviyeye geçmesinde, gelen foton enerjisinin ya eşik enerjisi ile eşit veya eşik enerjisinden fazla olması gerekir. Böylece yük akışı meydana gelerek elektriksel yük oluşur, yada diğer bir deyişle bir boşluk'a tersi yönde hareket ederek tekrar yük akışı olur ve elektriksel iletkenlik meydana gelir. Şekil 2.1b'de şematik bir p-n eklem yapısını bize vermektedir. Eğer dışardan herhangi bir kuvvet yoksa elektrik alan gibi, elektronlar n-katkı bölgesinden p-katkı bölgesine doğru akmaya başlar bu akış denge sağlanana kadar devam eder [5]. Işına maruz kalınan iç bölgede, p-n bölgesi, bir elektron-boşluk çifti yaratılır. Ancak saflık ve etkinlikleri yüksek, kusurları düşük p-n eklemleri üretmek için yüksek maliyetli teknikler gereklidir. İlk nesil güneş hücreler, silikon temelli, doğrudan olmayan bant yapısına sahiptirler yani enerji bantları üst üste gelmiyordur buda verimi etkilemektedir. Doğrudan olan bant yapılarında ise yani enerji bantları üst üste gelenlerde verim daha yüksektir ve kayıplar daha azdır. Doğrudan olmayan bant yapılarında 125µm gibi bir kalınlığa ihtiyaç duyulurken, doğrudan olan bant yapılarında bu kalınlık 0.9µm gibi kalınlık yeterlidir [10]. Bu da bize gösteriyor ki fotovoltaikler için daha verimli malzemelere yönelmemiz gerekmektedir.



## **2.2 İnce Film Fotovoltaik Hücreler**

İnce film fotovoltaik hücre uygulamaları, ikinci nesil fotovoltaik teknolojiler olarak adlandırılmaktadırlar. Fotovoltaik hücrelerde maliyetin düşürülmesi yönündeki çalışmalar, ince film fotovoltaik hücrelerin üretilmesine yol açmıştır. İnce film fotovoltaik hücreler; amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) ve ince film kristal silisyum fotovoltaik hücrelerini kapsamaktadır. Doğrudan bant aralıklı yarı iletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarı iletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahip olduklarından ince film fotovoltaik malzemelerde kalınlık, silisyum üzerine yapılan fotovoltaik hücrelere göre çok daha azdır. Üstelik ince film yarı iletken malzemeler, istenen şekilde çok farklı malzemeler üzerine ve çok geniş yüzeylere kaplanabilirler [11].

## **2.3Boya Duyarlı Fotovoltaik hücreler**

İlk olarak 1991 de Brian O'regan ve Michael Gratzel tarafından yayınlanan bir makale ile düşük maliyet ve yüksek verimlilik amacı ile bu alana adımlarını attılar [12]. Keşfedildiğinden beri bu alan üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Çalışma prensibi; yapay fotosentez sistemi gibi düşünülebilir, bir organik molekülün titanyum gibi bir yarıiletkenin nanopartüküllerine tutunması olarak düşünülebilir ve geçirgen bir iletken tabaka ile desteklenirler, İTO gibi. İTO tabakası elektriksel iletkenlik sağlamasının yanısıra gelen ışığın hücre içine geçişine izin verir. Çalışma prensibi diğer fotovoltaik sistemlerle aynı mantığa sahiptir, gelen bir ışık fotonu boya molekülün üzerine geldikten sonra absorbe edilir ve uyarılır, uyarılan bu elektronlar katot ve anot olan elektrotlara geçerek devrelerini tamamlarlar.

## **2.4 Organik Yarı İletken Malzemeler**

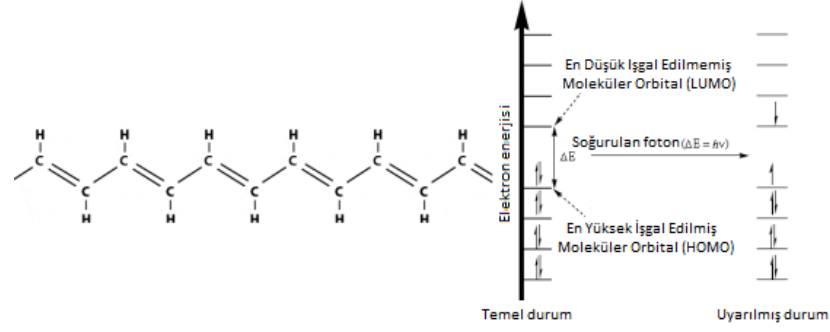
Organik güneş hücrelere giriş her ne kadar küçük organik moleküller (pigmentler) ile başlanmış olsada, gerçek keşfin yarı iletkenlerin ortaya çıkmaya başlanmasıyla gerçekleştirildiği söylenebilir. Geçen bu yıllarda eklem polimerlerin güneş hücrelerinde kullanılması önemli gelişmelerle sonuçlanmıştır. Polimer yapılı güneş hücrelerin dönüm noktası 1977'dir. Bu yılda Shirakawa, macDiarmid ve Heeger

polimerlerin iletkenliklerinin katkılanmayla kontrol edilebileceğini gösterdiler ve bu keşifleri ile 2000 yılında kimya nobel ödülünün sahibi oldular [13].

1977'den beri bu konjuge polimerler ışık yayan diyotlarda (LED) [14-16] ve güneş hücrelerinde [16-17] başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu konjuge polimerlerin güneş hücrelerinde kullanılmasını cazip kılan karbon atomları arasındaki bağ yapılarıdır. Konjuge polimerlerde bileşik karbon atomları arasındaki sigma ( $\sigma$ ) bağlarının bağlanma yapısı, omurga bağ yapılarının tekli veya çiftli olduğunu gösterir. Polimerlerin omurgası içindeki her bir karbon atomu komşu atomlardan yalnızca üç tanesiyle bağlıdır, geriye ise bağ yapmamış Pz orbitali kalıyor. Karbon atomlarının Pz orbitalleri arasındaki bu ortaklaşa kullanılan elektronlar pi ( $\pi$ ) bağlarını oluştururlar. Böylece yol boyunca delokalize elektronları hareket ederler. Delokalize  $\pi$  elektronları tüm bant yapıyı doldururlar böylece konjuge polimerler yarımetal haline bürünürler [18]. Pi bağları ile dolu olan en çok ve en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve boş pi ( bantları ile dolu olan en düşük doldurulmamış moleküler orbital (LUMO) dir. Ji sistemleri zincir yapısı olmadan var olabilirler ve böylece  $\sigma$  bağları ile zincir bir arada tutulabilirler.

Eklem sistemlerde, pi bağları kovalent bağlardır, iki loblu bir elektrona sahip orbital diğer iki loblu tek elektronlu orbital ile üst üste gelecek bir yapı haline gelirler. Bu şekilde bir eşik değeri meydana gelir, buradan eklemli sistem eşik enerjisi yapısına bağlı bir yapı haline gelir [18], konjugasyondaki herhangi bir bozukluk polimerin omurgasındaki HOMO ve LUMO seviyelerini değiştirecektir. Bu şekilde, konjuge polimer düzensiz enerjiye sahip bir yapıya dönüşecektir.

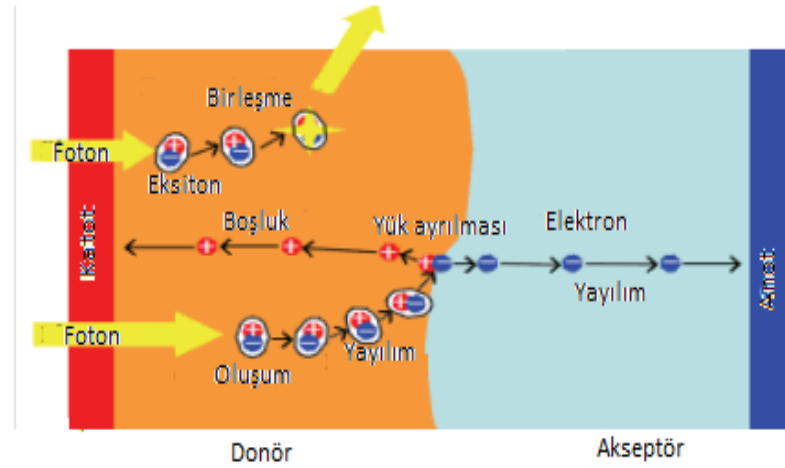
Bundan dolayı, ışık emmesiyle bir elektron HOMO seviyesinden LUMO seviyesine yükseltilebilir. Yeterli foton enerjisinin emilmesi ile HOMO'da ki bir elektron LUMO'nun olduğu seviyeye sıçrar ve gerisinde bir boşluk bırakır şekil 2.2 de görüldüğü gibi. Organik güneş hücrelerinde HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçiş, inorganik güneş hücrelerinde olduğu gibi kolay değildir. OPV'lerde elektrostatik etkileşimden dolayı çok sıkı bağ yapıları vardır, bu bağlanma şekillerine eksiton denir. OPV'lerde eksiton bağlanma enerjisi ortalama 200-500 meV iken, inorganik güneş hücrelerinde ise çok daha küçüktür. Örneğin oda sıcaklığında thermal enerji (25 meV) organik güneş hücrelerin eksiton ayrılması için yeterli değilken, inorganik güneş hücrelerin ayrılması için yeterlidir [15].



**Şekil 2.2:** Komşu karbon atomları arasındaki tekli ve çiftli bağ yapıları. Konjuge bir polimerin foton absorpsiyonu sonrası elektron enerji seviyelerindeki değişimi

Organik güneş hücrelerin temel çalışma prensibi şekil 2.3 da gösterildiği gibi dört adımda açıklayabiliriz;

1. Güneş ışığının soğurulması ile uyarılmış durumun oluşması ve eksiton (elektron-delik çifti) yaratılması,
2. Eksitonun yük ayrımının olacağı bölgeye geçişi,
3. Bu bölgede yük ayrımının oluşması,
4. Son olarak da yüklerin uygun elektrotlara (boşlukların anota ve elektronların katoda) iletilmesi [17].



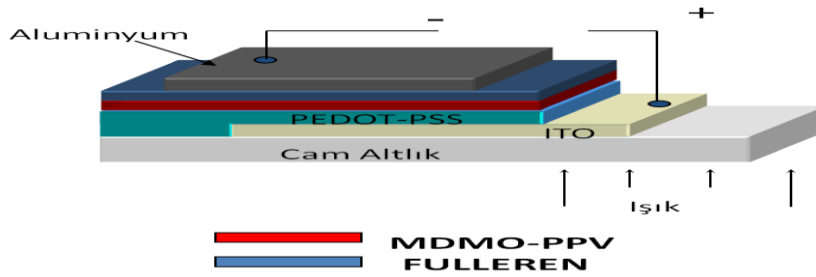
**Şekil 2.3:** Organik fotovoltaik hücrelerde ışığın elektrik akımına dönüştürülme işlemi. Polimer donörü ve fulleren akseptörü içeren aktif tabaka daha net görülebilmesi için büyütülmüştür [17].

#### 2.4.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Hücreleri

İlk organik fotovoltaik hücreler iş fonksiyonları farklı iki elektrot arasına sıkıştırılmış termal olarak buharlaştırılmış moleküler organik tek tabakadan oluşurlardır.

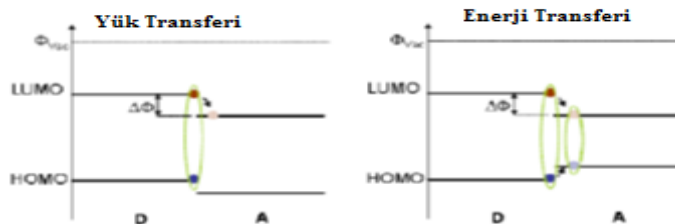
## 2.4.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Hücreleri

Yüksek oranda birleşimlere (rekombinasyon) sahip, serbest yük taşıyıcıları yaratılması kısıtlılığı ve düşük verimlilikleri yüzünden, tek katmanlı organik güneş hücreleri gelecek uygulamalar için uygun bir aday değildir. Buna alternatif olarak çift katmanlı yapı, donör-akseptör, önerilmiştir. İki katlı devre şekil 2.4 te gösterildiği gibi, bir donör (p tipi yarı iletken) ve bir de akseptör (n tipi yarı iletken) malzemeyi üst üste sıkıştırarak oluşturulabilir. Donör ve akseptör arasındaki etkileşim (eksiton yaratılması) geometrik ara yüzeylerinde gerçekleşir. Tek tabakalı güneş hücrelerine göre birleşimleri daha azdır. Bu sistemlerde sadece ara yüzeye 10-20 nanometre uzaklıkta olan eksitonlar heteroeklem ara yüzeyine ulaşabilirler. Bu da çoğu soğurulmuş fotonun ara yüzeye ulaşmadan kaybına sebep olur ve düşük kuantum verimiyle sonuçlanır [18].



Şekil 2.4: Çift katlı heteroeklem fotovoltajik hücrelerin devre şeması

İki katmanlı yapılarda yük ayrımı ara yüzeyde meydana gelir. Bu ara yüzeyde uyarılmış elektronlar donör'ün LUMO seviyesinden (yüksek LUMO seviyesine sahip polimer) akseptörün LUMO seviyesine (daha düşük LUMO'ya sahip fulleren) sıçrar, arada şekil 2.5 de görüldüğü gibi  $\Delta\Phi$  kadar bir potansiyel fark vardır.  $\Delta\Phi$  potansiyel farkı donörün iyonizasyon potansiyeli ile akseptörün elektron ilgisinin eksiton bağlanma enerjisinden daha fazla olduğunun göstergesidir.

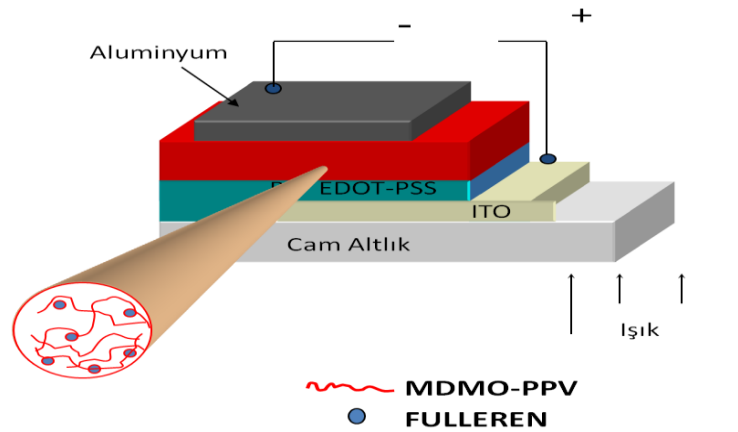


Şekil 2.5: İki farklı polimer arayüzeyindeki yük transferi yapısı

Organik güneş hücrelerinde meydana gelen eksiton ayrılması işlemi bazı koşullara bağlıdır. İlk olarak donörün HOMO seviyesi akseptörünkinden büyükse serbest yükler yaratılabilir. Böylece donörün HOMO seviyesinin üzerinde boşluk'lar kalabilir. Eğer akseptörün HOMO seviyesi daha büyükse, elektron ve boşluğun her ikisinde akseptör tarafına geçer buda enerji kaybına neden olur. Diğer bir önemli parametre ise kalınlıktır. Kalınlık eksiton yaratımı için önemlidir. Difüzyon uzunluğuna bağlı olarak, eksiton ayrımı için yeterli hareketlilikten sonra elektron-hole çiftinin ayrılmasına göre göz önüne alınmalı ve ışığın aktif tabakayı doğrudan geçemeyecek kadar yani yakalayacak düzeyde olmalı bu değer 50-200nm arasında değişmektedir.

### 2.4.3 Hacim Heteroeklemlili Organik Güneş Hücreler

Hacim heteroeklemi; donör ve akseptör bileşenlerinin bir hacimde karışımıdır. Bu yöntemde donör ve akseptör malzemeleri nanometre ölçeğinde iç içe nüfuz eden bir ağ oluşturmak üzere karıştırılırlar. Böylece donör-akseptör ara yüzeyi tüm hacim içerisine dağılmıştır ve bu ara yüzeyler eksiton difüzyon uzunluğundan daha kısa uzaklığa düşmektedirler. Bu nedenle oluşan elektron boşluk çiftinin tekrar birleşmelerinden önce donör akseptör ara yüzeyine ulaşma olasılığı artmaktadır. Şekil 2.6'de hacim heteroeklem devre tipi şeması gösterilmektedir [19].

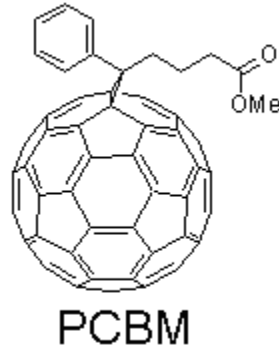


**Şekil 2.6:** Hacim heteroekleme dayalı fotovoltajik hücrelerin devre şeması

Literatürde hacim heteroeklemlili organik güneş hücrelerinin farklı tipleri, farklı polimerler ve moleküllerinin karıştırılmasıyla elde edilebildikleri belirtilmektedir.

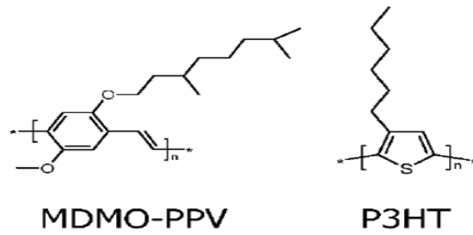
Dallanmış yan zincirler veya gruplar moleküllerin birbirleri ile etkileşimlerini önleyerek çözücü moleküllerinin molekülü daha rahat sarmasını ve çözünmesini

sağlamaktadırlar. Farklı polimer moleküllere karşı, C<sub>60</sub> fullereninin güçlü bir elektron alıcısı olması özelliğiyle dikkat çekmektedir [20]. Şekil 2.7 de ki C<sub>60</sub>, fitalosiyanın gibi organik moleküller genel organik çözücülerde çözünmezler ancak süblimleştirilerek film oluşturabilirler. Günümüzde küçük organik malzemelerin de fonksiyonlaştırılarak çözünür hale getirilmesi başarılmıştır. İletken polimerler genellikle uygun organik çözücülerde çözünürler ve dönel kaplama (spin coating) yöntemiyle film oluşturabilirler.



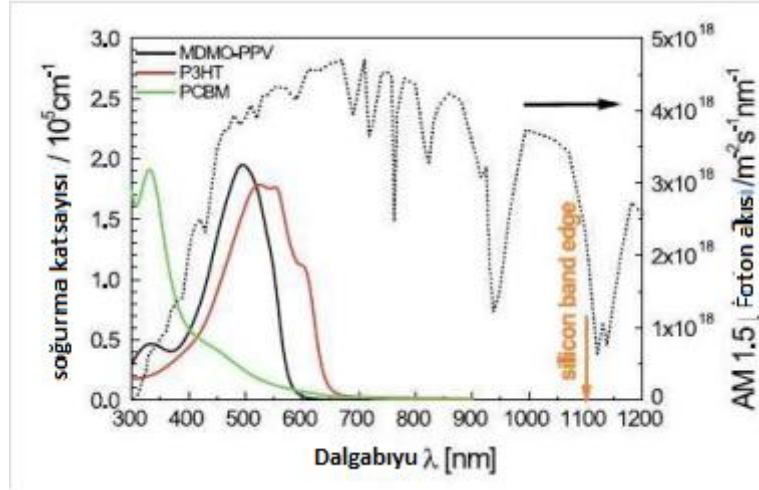
**Şekil 2.7:** PCBM'in kimyasal yapısı

Donör molekül olarak, (poli(3-hekziltiyofen-2,5-dil) (P3HT) gibi tiyofen türevleri çok iyi bir elektron taşıyıcısıdır. Bu molekül foton emilimi, uzun dalga boylarını absorbe edebilmesi ve eşik enerjisinin uygun olması gibi özellikleri ile dikkatleri üzerine toplamıştır (Figürü 2.8).



**Şekil 2.8:** MDMO – PPV ve P3HT'nin kimyasal yapıları

Donor ve akseptör özellikli malzemelerde enerji dönüşümüne katılan güneş ışığı kesrini gösterebilmek için, bazı malzemelerin filmlerinin soğurma katsayıları hava kütlesi (AM) 1.5 standart güneş spektrumuna kıyasla gösterilmiştir (Şekil 2.9). Silikon soğurma spektrumunun 1100 nm'ye kadar uzanmasına rağmen organik malzemeler güneş spektrumunun sadece mavi bölgesinde (UV) bulunmaktadır [21].



**Şekil 2.9:** Genel olarak kullanılan malzemelerin soğurma katsayıları ile standart hava kütlesi (Air Mass/AM) 1.5 doğal güneş spektrumunun karşılaştırılması

## 2.5 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu

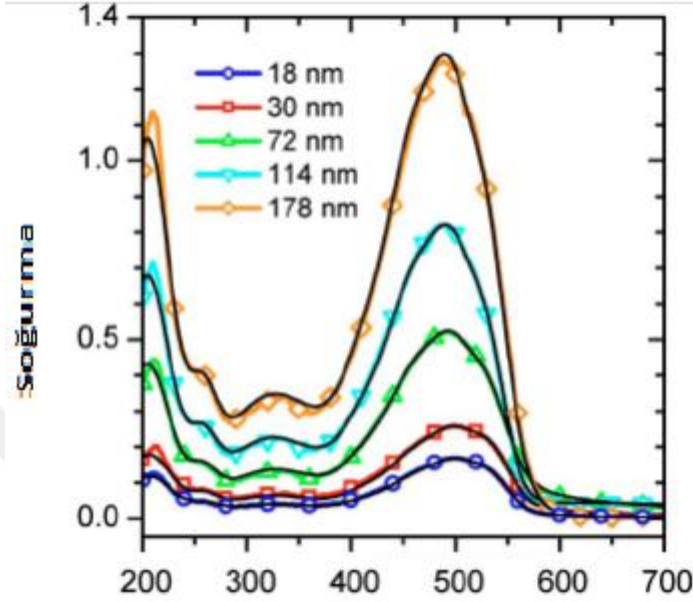
### 2.5.1 Absorpsiyon Ölçümleri

Organik fotovoltaik güneş hücrelerinde en önemli adımlardan biri gelen ışığın absorpsiyonudur. Burada gelen ışığın absorpsiyonu kompton olayındakine benzer bir çalışma prensibine dayanmaktadır. Kompton olayında, bir metal yüzeye gelen foton, yüzeydeki elektronlar tarafından soğurulur. Soğurulan foton enerjisi eğer eşik değerini geçecek kadar güçlüyse, elektron metal yüzeyden kopararak bir üst seviyeye geçirilir. Aynı çalışma sistemi organik güneş hücreleri içinde geçerlidir, gelen foton donörde ( p-tipi) elektron-boşluk çiftleri oluşturur, burada uyarılan elektronlar HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçirilirler. Gelen fotonların ne kadarının absorbe edildiği, güneş hücrelerindeki ışığın yansımalarına bakılarak ölçülür. Yansımanın hesaplanması iki referans göz önünde bulundurularak yapılır. Bunlar , karanlık ve aydınlık referans spektrumlarıdır. Aydınlık yada beyaz spektrum (Rwhite), yansıma elektroduna sahip bir cam ile ölçülebilir. Karanlık spektrum (Rdark) da ise herhangi bir malzemeye ihtiyaç yoktur. Yansıyan ölçümünden sonra Rsample ölçülür ve bir spektrum içinde ayrıştır ve yansıtıcı (R) absorpsiyon (A) hesaplanır.

$$A=1-R= \text{—————} \quad (2.1)$$

Güneş hücrelerinde foton absorpsiyonu donör malzemelerin kalınlığına bağlıdır. Gelen ışığın dalga boyunun büyüklüğü donörün absorpsiyonundan etkilidir ve

küçük değişimlerde yapıyı etkilerler. Böylece, absoprsiyon aktif tabakanın kalınlığının belirlenmesinde temel sınırlamalardandır. Optik kalınlık çalışmaları farklı guruplar tarafından çalışılmıştır [22-23]. Bu çalışmaların bir örneği şekil 2.10 de verilmiştir.



Şekil 2.10: Genel olarak kullanılan malzemelerin soğurma katsayıları

### 2.5.2 Spektral Duyarlılık Ölçümleri

Spektral duyarlılık ölçümü organik güneş hücrelerinde aygıtın fiziksel mekanizmasını anlamada ve spektral uyumsuzluk düzeltme faktörü olarak kullnımda önemlidir. Düzeltme faktörü referans ve test hücreler arasındaki güneş performansı ölçmek için güneş simülatörün ışık yoğunluğu kurulmasında kullanılırlar.

Spektral duyarlılık (  $S_{\lambda}$  )

$$S_{\lambda} = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \cdot \frac{1}{\Phi E(\lambda)} \quad (2.2)$$

— sabit bir terimdir ve 8.655  $\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$  tekabül eder.  $\Phi E$  ise quantum verimliliğidir.

Burada quantum verimliliği veya gelen fotonun enerjisini elektron enerjisine dönüştürme (IPCE) , organik hücrelerin çalışma mekanizması sonrası toplam verimlerini gösterir.

$$IPCE = \frac{I_{ph}}{P_{in}} \cdot \frac{1}{\Phi E(\lambda)} \quad (2.3)$$



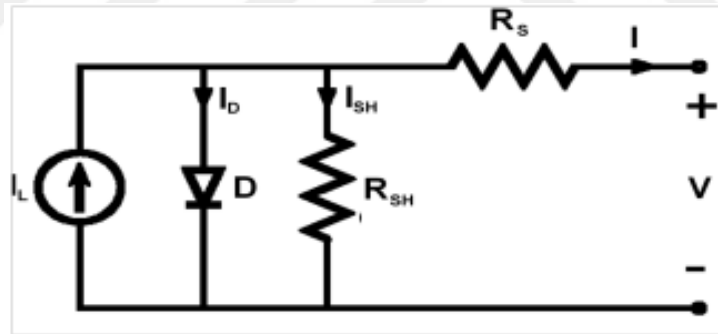
Organik güneş hücrelerin spektral duyarlılıklarının ölçümü sırasında önemli parametrelerden biri kesikli ışıktaki güneş hücrelerinin duyarlılık süreleridir. Polimer güneş hücrelerinde, gelen ışığa göre aygıtın duyarlılığı çok hızlıdır. Bir P3HT:PCBM aygıtı için duyarlılık süresi milisaniyeden daha düşüktür [23]. Diğer bir önemli parametre ise gelen iç quantum verimliliğidir (IQE).

$$IQE = \frac{I_{ph}}{q \cdot \Phi_{ph}} \quad (2.4)$$

IQE aktif tabakada soğurulan foton sayısı ile ilgilidir. IQE aktif tabaka içinde soğurulan foton sayısının, dış devredeki elektron sayısına oranıdır.

### 2.5.3 Eşdeğer Devre Modeli

Organik güneş hücrelerinin elektriksel özelliklerini belirtmeden önce, güneş hücrelerin elektriksel modelini anlamak bize yardımcı olacaktır. Temelde bir güneş hücresi yapısı; bir akım kaynağı ile bir paralel diyotun modellenmesi olarak düşünülebilir. Ancak pratikte, bir seri ve paralel dirençte devreye katılmalıdırlar. Şekil 2.11 buna örnek olarak verilebilir.



**Şekil 2.11:** Organik bulk heterojunction hücrelerin bir devre modeli ( $I_D$  diyot akımı,  $R_S$  seri direnci,  $I_L$  ise foto akımı temsil etmektedir).

Eğer devremizi ideal bir devre olarak kabul edersek,  $R_S=0$  (kısa devre akımı) ve

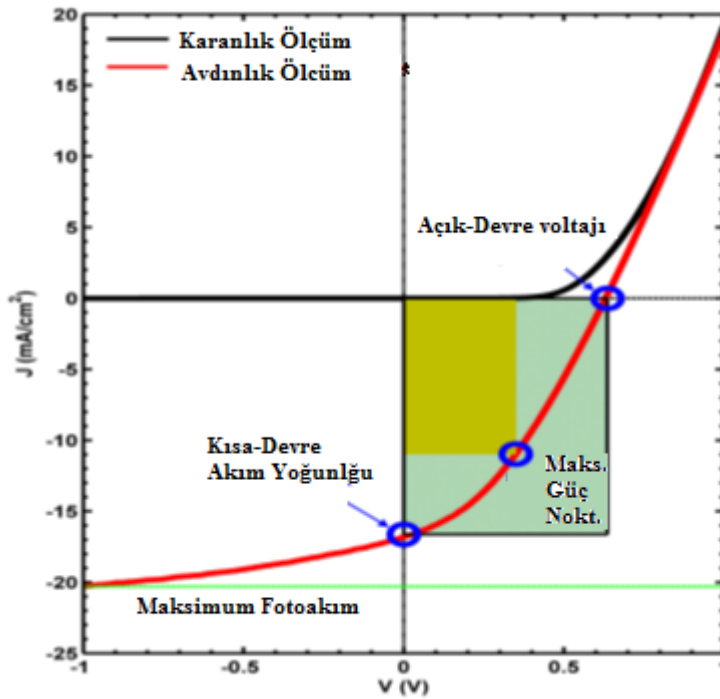
$R_{SH} = \infty$  (açık devre voltajı). Bu bilgiler ışığında akım yoğunluğu denklemi şöyle tanımlanabilir;

$$J = J_0 \left[ \exp \left[ \frac{q(V - JAR_S)}{nK_B T} \right] - 1 \right] + \frac{V - JAR_S}{AR_{SH}} - J_L \quad (2.5)$$

Burada  $j_0$  tersinir doyumluk yoğunluğu,  $q$  temel yük,  $A$  numune alanı,  $n$  ideal faktörü,  $k_B$  boltzman sabitini,  $T$  numune sıcaklığını ve  $V$  dıştan uygulanan bias voltajı gösterir [24].

#### 2.5.4 Akım-Voltaj (I-V) Eğrisi

Bir güneş hücresinin temel performans değerlendirmesi güç dönüşüm verimi (PCE) ile yapılmaktadır. Bir güneş hücresinin güç dönüşüm verimini(PCE) akım ve voltajın özellikleri etkilemektedir. Şekil 2.12 de bir güneş hücresinin akım-voltaj karakteristik özellikleri, karanlık ve ışık altında ki davranışları gösterilmiştir.



**Şekil 2.12:** Bir fotovoltaik hücrenin akım-voltaj grafiği (I-V eğrisi). Siyah çizgiler karanlıkta, kırmızı çizgi ise aydınlıktaki karakteristiği göstermektedir (24)

Akım – voltaj eğrisi karanlık ortamdaki diodik bir davranış sergilerken, aydınlık ortamda ise daha fazla yük meydana getirilir. Karanlıkta akım-voltaj eğrisi negatif yöne bakarken, ışık altında ise akım-voltaj eğrisi üç temel özellik sergiler. Bunlar; açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve maksimum doluluk oranıdır.

##### 2.5.4.1 Açık Devre Gerilimi

Organik fotovoltaik hücrelerde açık devre gerilimi, p tipli yarı iletkenin en yüksek işgal edilen moleküler orbital seviyesi (HOMO) ve n tipli yarı iletkenin işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital seviyesine (LUMO) lineer olarak bağımlıdır.

[25]. Açık devre gerilimi, kullanılan metallerin enerji seviyelerine ve onların ara yüzeylerine ait hassas bir fonksiyondur. Güneş ışığı altında fotovoltaiik hücreden hiç akım geçmediği andaki gerilim olarak da tanımlanırlar [26].

Açık devre voltajı nanomorfolojiye bağlıdır, tabi eğer polimerler aktif tabakanın içindelerse. Ayrıca, organik yarı iletken ve metal elektrot arasındaki uyumda önmlü bir etkendir.

Nanomorfoloji; hacim heteroeklemi yöntemidir, biri donör (genellikle konjuge polimer), diğeri akseptör olan iki organik malzemeden oluşurlar. Donör ve akseptör malzemeler arasında ideal bir elektronik ilişki olmalıdır. Donör ve akseptör malzemeler ideal elektronik ilişkiye sahip olsa bile (enerji seviyeleri birbirine uysa bile) hacim heteroeklemlü fotovoltaiik hücrenin performansı donör ve akseptör bileşenlerinin fiziksel etkileşimine bağlıdır. Bunu da morfoloji belirler. Aktif tabakanın morfolojisi, polimer ve fulleren özelliklerine bağlıdır. Örneğin iki bileşenin karışabilirliğine, devre üretimiyle ilgili etkilere, çözücü türüne, polimer fulleren konsantrasyonuna, kaplama tekniğine ve termal tavlamaya bağlıdırlar [27].

#### 2.5.4.2 Kısa Devre Akımı (I<sub>sc</sub>)

İdeal durumdaki bir güneş hücresinin organik polimer tabakasının foton üretim akımı denklem 2.6 daki gibidir.

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (2.6)$$

Burada  $n$  yük taşıyıcı yoğunluğu,  $e$  temel yük,  $\mu$  mobilitiyi, ve  $E$  elektrik alanı temsil etmektedirler. Ne zaman tüm güneş hücre yapısı hesaba katılırsa, bu akım birkaç parametre tarafından indirgenir.

Bir çıktı olarak, bir güneş hücrenin kısa devre akımı denklem 2.7 deki gibi gösterilir.

$$I_{sc} = I_{ph} - I_{diode} \quad (2.7)$$

Burada  $I_{ph}$  paralel akımı ve  $I_{diode}$  de diyot akımını temsil ederler.

#### 2.5.4.3 Dolgu Faktörü

Dolgu faktörü, fotovoltaiik hücrelerin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsü olup maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır. Dolgu faktörü; elektrik alanın açık devre gerilimine doğru azalmaya başladığında, yük taşıyıcılarının elektrotlara ulaşması ile tanımlanır. Aslında yük taşıyıcı

rekombinasyonu ve taşınması arasında bir rekabet vardır. Ömür ( $\tau$ ) ve mobilite ( $\mu$ )'nin çarpımı yük taşıyıcılarının belli bir E elektrik alanı altında sürüklenebileceği mesafe d'yi belirler. Denklem 2.8 teki gibi

$$d = \mu \times \tau \times E \quad (2.8)$$

İdeal olarak dolgu faktörü bir olmalıdır. Ancak hareket ve rekombinasyon kayıpları sonucu bu değer 0.2 – 0.7 arasında değişmektedir. Büyük dolgu faktörleri elde etmek için  $\mu \times \tau$  maksimum olmalıdır, d yaklaşık olarak kısa devre koşulları altında aktif tabaka kalınlığına eşit olursa çıkarılan fotoakım uygulanan elektrik akıma güçlü bir bağımlılık gösterir ve dolayısıyla daha düşük dolgu faktörüne neden olur. Diğer yandan, büyük  $\mu \times \tau$  çarpımı daha fazla soğurma dolayısıyla da dolgu faktörü toplam güç dönüşüm verimini sınırlayana kadar  $I_{sc}$  elde etmek için aktif tabaka kalınlığının arttırılmasına olanak sağlar. Seri direnç de dolgu faktörünü önemli ölçüde etkiler [26].

#### 2.5.4.4 Güç Dönüşüm Verimi

Temel olarak, hücreden elde edilen güç biriminin, gelen ışığın güç birimine bölünmesi olarak değerlendirilmesine neder. Kristal silisyum tabanlı güneş pilleri için bu değer % 24 civarında iken tek katman organik güneş pilleri için % 1'in altındadır. Güneş hücrelerinde verim hesaplaması, açık devre gerilim, kısa devre akımı ve dolum faktörünün çarpımının yani pilden çıkan toplam gücün pile gelen ışığın gücüne oranıyla hesaplanır. Buna göre verim;

$$\eta = V_{oc} \times I_{sc} \times FF / P_{ışık} \quad (2.9)$$

Formülü ile ifade edilir. Burada kullanılan ışık, Güneş' ten yeryüzüne 48.20'lik açıyla gelen spektral dağılımla eşleştirilmiş 1000 W/m<sup>2</sup>'lik bir güce sahip standart bir ışıktır [26].

### 3 KARBON NANOTÜPLER

#### 3.1 Karbon Nanotüplerin Kısa Bir Tarihi

1889 – Hugges ve Chambers – karbon nanotüpleri tel biçiminde hazırladılar.

1896 – Edward Acheson – ilk grefit sentezini yaptı.

1952 – Radushkevich ve arkadaşları – Geçirimli elektron Mikroskobu (TEM) ile nanotelcüklerin içte bir oyuk şeklini sergilediklerini gösterdiler.

1976 – Endo ve arkadaşları benzen yapısının ayrışması ile Çok Duvarlı Karbon lifleri hazırladılar [27].

1985 – Richard E. Smalley, Robert F. Curl, ve Sir Harold W. Kroto – buckminsterfulleren’i keşfettiler ve bu keşiflerinden dolayı 1996 da kimya nobel ödülünü aldılar.

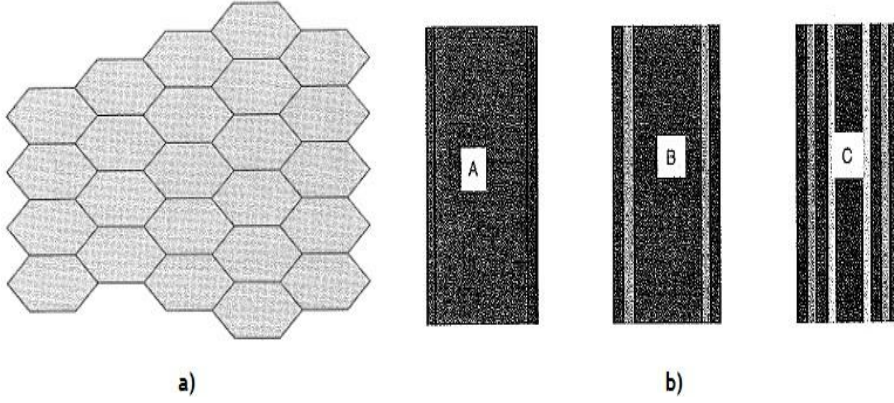
1991 – Sumio Lijima - Çok Duvarlı Karbon yapıların eş merkezli serbest katalist olarak raporladı.

1993 – Ljima ve arkadaşları, ve Bethude ve arkadaşları – Tek Duvarlı Karbon Nanotüpleri keşfettiler.

2001 – Richard E. Smalley – Karbon Nanotüplerin üretilen “ en güçlü, en sert , en katı molekül olduğunu ve en muhtemel elektrik ve ısı ileten molekül olduğunu” keşfetti [28].

#### 3.2 Karbon Nanotüplerin Yapısı

İlk olarak karbon nanotüpler (KNTs) “ hellical microtubules of graphitic carbon “ olarak S. Lijima tarafından tarif edilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNTs) grafen silindir şeklinde gösterildi ve dönüş açısı yaklaşık olarak 0 – 30° arasındaydı. Eğer birden fazla eş merkezli grafen tabakası içi boş silindir yapısı elde edilmek üzere sarılırsa, çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNTs) elde edilmiş olur. Bu grafen tabakaları arasında 3.354 Å mesafe var demektir ( Şekil 2.1).

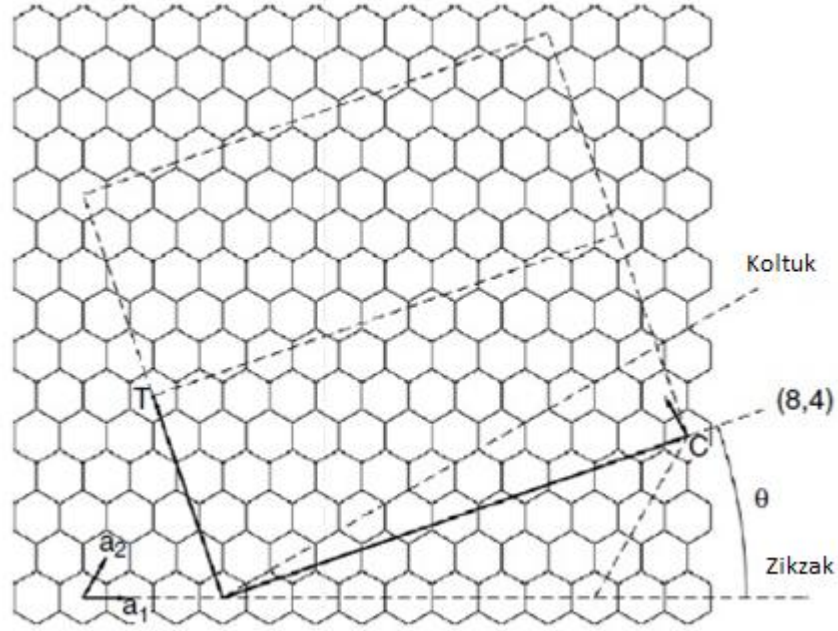


**Şekil 3.1:** Grafit levhası şematik gösterimi ;(a) Tek duvarlı KNT, (b) Çift duvarlı KNT ve Çok duvarlı KNT

Karbon nanotüpler; yüksek mekanik dayanımları, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları, üstün elektriksel özellikleri, iyi ısı iletkenlikleri, çok küçük çapları (1-300 nm) ve farklı uzunlukları ile diğer tüm nanoyapılardan farklıdırlar [30].

Karbon nanotüpler yapılarına göre, koltuk (arm chair), zigzag ve kiral (chiral) olmak üzere üç farklı yapıya ayrılır. KNT'lerin yapısını tanımlamak üzere kullanılan bazı temel terimler vardır. Şekil 2.2 ile bu terimlerin açıklaması yapılmıştır [29].

TDKNT'ler tek bir grafit tabakasının, içi boş silindir formunu elde etmek üzere sarılması ile modellenenmektedir. Şekil 2.2 incelendiğinde,  $\mathbf{a}_1$  ve  $\mathbf{a}_2$  vektörleri grafit kafes vektörleri olarak tanımlanmaktadır. Nanotüp (n,m), şekilde görülen grafit tabakasının  $\mathbf{C}$  kiral vektörü ( $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ ) boyunca sarılması ile oluşturulur. Bu yapılarda n ve m tam sayılardır. Burada kiral vektör grafen latis vektörlerinin lineer bir kombinasyonudur. Fiziksel olarak kiral vektörü grafen kristal latis yapılar üzerinde eş değer iki noktayı bağlar. Ayrıca,  $|\mathbf{C}|$  çap uzunluğu ve kiral açı  $\theta$  ile nanotüp karakterizasyonu yapılabilir. Şekil 3.2'te görülen diyagram (8,4) nanotüp içindir [29].



**Şekil 3.2:** Katlanarak nanotüp birim hücrelerini oluşturan grafen levha

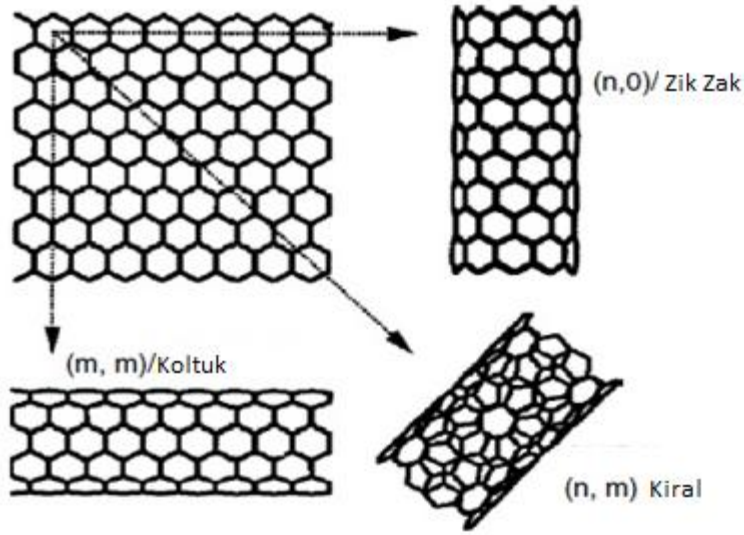
Kiral vektörü  $C$  ile zigzag yönü  $a_1$  arasında kalan  $\theta$ , kiral açısı, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$\theta = \tan^{-1} [3^{1/2}m/(m + 2n)] \quad (3.1)$$

$\theta$  açısı  $0$  ile  $30^\circ$  arasında değişebilmektedir. Zigzag yapı burada çemberi simgeler, indis ise koltuk olarak tarif edilir (zigzag yapı için  $\theta=0^\circ$ , koltuk yapı için  $\theta=30^\circ$ ). Şekil 3.3 te ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Kafes sabiti, ara boşluk nanotüpleri ve nanotüp demetlerini oluşturabilmek için gereklidir. Bu iki parametre tüp çapı ve radyal yön ile değişmektedir. Deneysel ölçümlere ve teorik hesaplamalara göre, ortalama bir C-C bağ uzunluğu  $d_{cc}=0.142\text{nm}$  ya da  $a = |a_1| = |a_2| = 0.246 \text{ nm}$  ve ara boşluk uzunluğu  $d_{tt}= 0.34 \text{ nm}$  olmaktadır [31]. KNT'ler, kristal yapılarının cinsine göre metalik ya da yarı-iletken olabilirler. Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki  $(n-m)/3=p$  eşitliği ile açıklanabilir.

$p$ :  $0$  ise nanotüp metalik ve  $p$ : bir tam sayı ise nanotüp metaliktir. Diğer değerler için yarı iletkendir.



**Şekil 3.3:** Grafen tabakasını değişik yön ve açılarda sararak elde edilebilecek nanotüp formları

### 3.3 Karbon Nanotüplerin Elektriksel İletkenlikleri

Karbon nanotüplerin olağanüstü özelliklerinden biri yapılarına bağlı olarak; bakır gibi metalik, silikon gibi yarı-iletken olabilmeleridir.

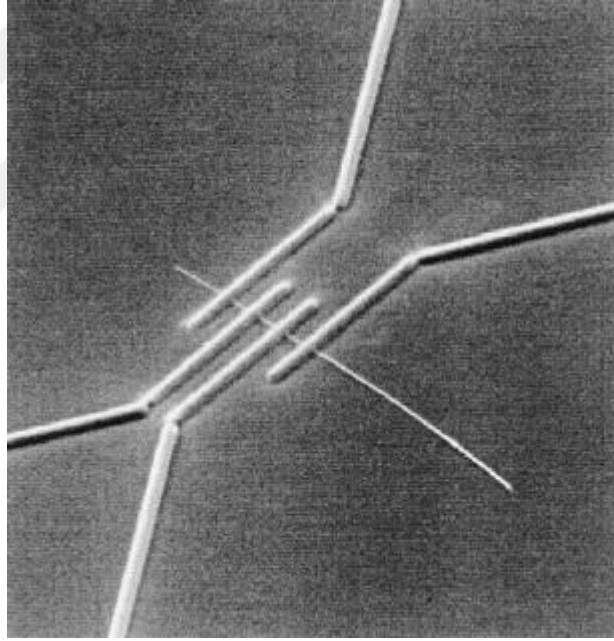
Grafitin bant yapısı belirlenirken, grafen tabakalarının iki yönde sonsuz olduğu kabul edilir ve sanal sınır durumları bant yapısını kararlaştırmak üzere makroskobik ölçek üzerinde değerlendirilir. Karbon nanotüpler için ise, fiber eksen boyunca atomik ölçüler çevresinde makroskobik bir yapı söz konusudur. Bu nedenle, izin verilen elektron durumları aksenal yönde oldukça büyük olurken, çevresel yöndeki durum sayısı oldukça sınırlı olacaktır.

Elektriksel ölçümlerin ilk denemeleri ÇDKNT'ler ile gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş silikon tabaka destek üzerinde ark-boşalım yöntemiyle üretilen ÇDKNT'lerde elektriksel direncin,  $T = 30$  mK değerine kadar sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın düşüşü ile direncin arttığı ve bu nedenle tüpün yarı iletken olduğu belirlenmiştir [32].

Elektriksel ölçümleri yapmadan önce, nanotüpleri  $2850^{\circ}\text{C}$ 'de hataları gidermek amacıyla tavlama işlemi yapılmıştır. Sonrasında tüpler oksitlenmiş silikon yüzey üzerine altın tabletler arasına çökelmiştir. Odaklanmış iyon demeti mikroskobu ile desteklenmiş nanotüplerin görüntüsü alınmış ve uygun bir tüp tespit edildiğinde dört adet 80 nm genişliğinde tungsten kablo şekil 3.4'de görüldüğü gibi bir düzenek elde etmek üzere



çöktürülmüştür. Şekil 3.4’de görülen bağlantı sayesinde dört problu direnç ölçümü gerçekleştirilebilmiştir. Tüp üzerindeki bağlantılar arası mesafe 0.3 – 1.0  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Direnç üzerinde sıcaklığın etkisinin ölçülebilmesi için numune kriyostat üzerine yerleştirilmiştir. Deney sonucunda sekiz nanotüpün elektronik özelliklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. En yüksek direnç, çapı 10 nm olan nanotüpte ölçülmüş ve bu değer  $10^8 \Omega$  olarak tespit edilmiştir. En düşük direnç ise çapı 18.2 nm olan tüpte elde edilmiştir ( $2 \times 10^2 \Omega$ ). Her iki durumda da bağlantılar arası mesafe 1.0  $\mu\text{m}$ ’dir. Ebbesen ve arkadaşları bu değerleri öz direnç olarak sırasıyla 8 m $\Omega\text{m}$  ve 0.051  $\mu\Omega\text{m}$  olarak dönüştürmüşlerdir. Elde edilen sonuçlar, nanotüplerin oda sıcaklığındaki öz dirençlerinin grafitin düzlemsel öz direnci (0.4  $\mu\Omega\text{m}$ ) ile kıyaslanabilir ya da daha düşük olacağını ortaya koymuştur [32].



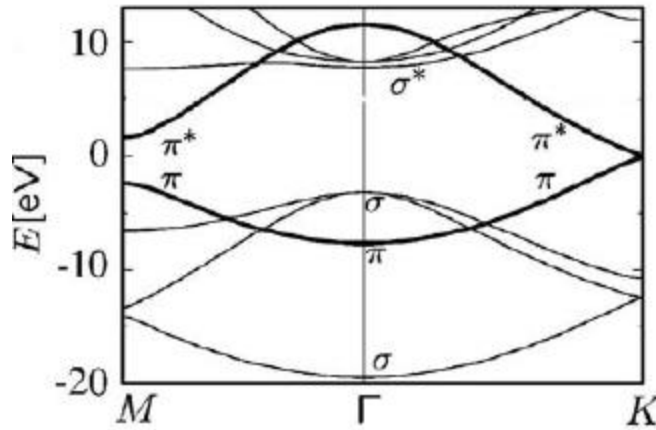
**Şekil 3.4:** Tek bir nanotüpe bağlı dört tungsten kablonun odaklanmış iyon demeti görüntüsü. Her bir tungsten kablo 80 nm genişliğinde

Grafenin silindirik hali olan TDKNT’ler elektriksel doğası düz bir grafen tabakası olarak açıklanabilir. Grafen düzlemsel bir yapıya yani karbon atomlarının tek atomlu hegzagonal bir dizilişine sahiptir (şekil 3.4). Her bir karbon atomunda 2, 2 elektronik yapısına sahip dört tane valans elektronu vardır. Her bir karbon atomunun dört valans elektronundan üçü komşu atomun üç tane valans elektronlarıyla güçlü

kovalent bağlar kurarak hibridizasyonunu oluştururlar, geriye kalan Pz veya  $\pi$  valans elektronu grafenin içindeki elektron band bağlantısından sorumlu olan elektrondur yani yük alışverişini yapandır[33].Elektronik band yapısı detaylı olarak P:R Wallace tarafından incelenmiştir[34]. Grafendeki bir elektronun iki boyutlu enerji durumu,  $E_{2D}$ ,  $k_x$  ve  $k_y$  dalga vektörleri ile gösterilir.

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Burada en yakın komşu geçiş integralidir. Grafenin nihai elektronik bant yapısı şekil 2.5 te gösterilmiştir. Burada brillion bölgesinin yüksek simetrik K noktasında ve bağlarının bulunduğu yerde fermi enerjisi sıfır eV tur. Burada bağ valans bandındaki bağ orbitalini ve ise iletkenlik bandındaki karşıt bağ orbitalini simgeler. Fermi enerjisinin en yüksek değeri mutlak sıfır sıcaklığında bir elektronun en yüksek enerjide olması durumudur. Valans ve iletkenlik bandının örtüşmesinin olmadığı fermi enerji seviyelerinde bir yarı iletken olarak grafen “ sıfır-eşik “ bir değerdedir[35].



**Şekil 3.5:** Grafenin elektron band yapısı ( $\pi$  ve  $\pi^*$  bandlar brillion bölgesinin K noktasında karşılaşırlar) [36]

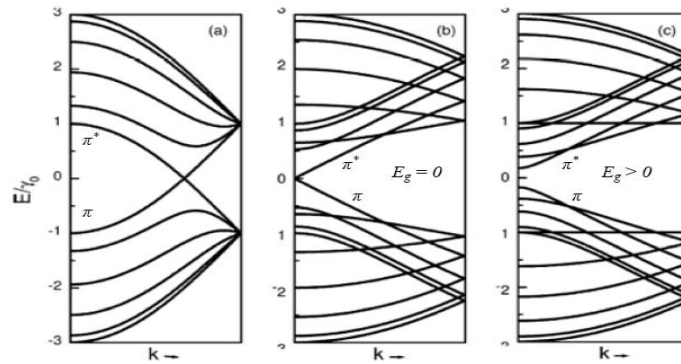
Karbon nanotüp grafenin silindirik bir formu olduğundan Ch tarafından dairesel yönde bir periyodik bağ durumuna maruz kalınır. Örneğin;

$$Ch.k=2 \quad b \quad (3.2)$$

Burada b tam sayıdır ve k bir dalga vektörünü temsil eder[37]. Burada k dalga vektörü KNT eksenine yönünde kalmaya devam eder. k dalga vektörünü denklemin 2.1 te yerine yazarsak ,

$$E_{\mu}(k) = E_{2D} \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (3.3)$$

Denklemin 3.4 elde edilir. Bu denklem ile bir – boyutlu karbon nanotüp sistemi açıklanmış olur (2D) ilişkilendirilmiş olur. Burada  $\mathbf{K}_1$  ve  $\mathbf{K}_2$  karşılıklı latis vektörlerdir,  $\mu$  ise bir tam sayıdır. Denklem yardımıyla TDKNT'lerin elektronik bant yapısını açıklanabilir(Şekil 3.5). TDKNT'lerin yapısını sırasıyla Şekil 3.5 a,b ve c , sırasıyla KNT'lerin koltuk ve zigzag bant yapısını göstermektedir. Fermi enerjilerinin üç farklı enerji dağılım eğrileri Şekil 3.5 te verilmektedir. Koltuk (5,5) TDKNT'ün fermi enerjisi iletken bantından valans bandına geçişlerde metalik bir davranış sergiler, böylece elektronik olarak metalik bir davranış sergiler. Çünkü diğer koltuk yapılarında fermi enerjileri geçişlerde aynı enerji bandına sahiptirler ve metalik bir özellik sergilerler. Zigzag (9,0) KNT'lerdeki fermi enerjilerindeki dağılım eğrileri grafiğindeki dağılım eğrilerine benzerdir, ve sonuç olarak metalik özellik sergilerler. Fakat zigzag (10,0) TDKNT'lerde valans ve iletkenlik bantları arasındaki eşik nanotüplerin yarı metalik bir özellik sergilediklerini göstermektedir [37].



**Şekil 3.6:** Karbon nanotüplerin bant yapısı (a) (5, 5), (b) (9, 0) ve (c) (10, 0) [38]

Karbon nanotüplerin yarıçapları artarsa, dairesel yönde daha çok dalga vektörü periyodik sınır koşullarına uygulanacaktır. Sonuç olarak eğer kiral vektörü tek bir düzlemde 1/3 oranında ise bu nanotüplerin metalik bir özellik sergiledikleri, eğer 2/3 durumunda ise yarımetalik bir özellik sergilediklerini gösterir [37].

### **3.4 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri**

Karbon nanotüpler, günümüzde yoğun olarak üç farklı yöntem ile üretilmektedir. Bunlar ; Ark Boşalım, Lazer Aşındırma ve Kimyasal Buhar Birikimi yöntemleridir.

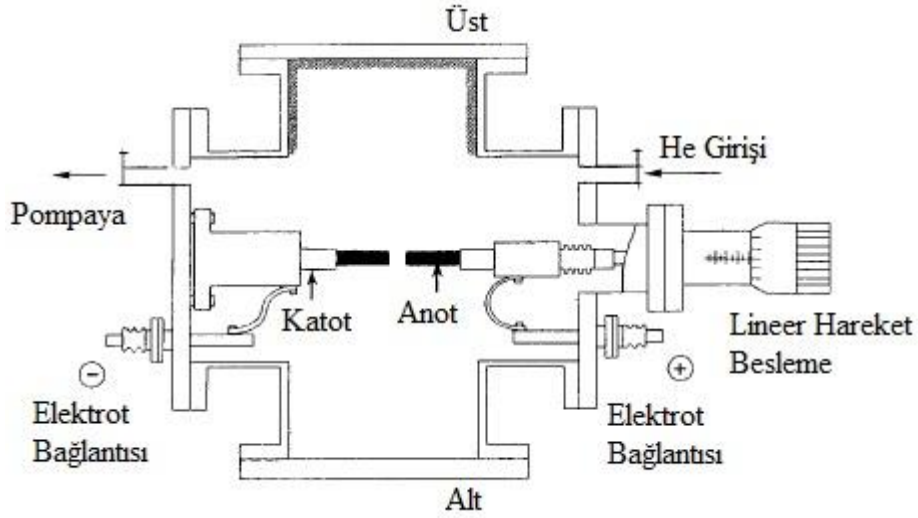
Üretim yöntemi belirlenirken saflık, miktar, yapı özellikleri, maliyet gibi birçok farklı parametre etkili olmaktadır. Karbon nanotüplerin kullanım alanları oldukça geniş olmakla birlikte her alanda aynı miktarda KNT gereksinimi bulunmamaktadır. Ark boşalım ve lazer aşındırma yöntemlerinde üretim verimi %20-100 arasında değişebilmektedir. Kimyasal buhar birikimi (KBB) yönteminde ise verim %70 ve üzerindedir [35]. Üretim yöntemlerinin yanında sıcaklık, basınç, kullanılan gaz, üretim süresi gibi parametreler KNT üretimi için önemli olup, birçok araştırmacının ilgilendiği konular olmuştur. KNT oluşumu için gerekli enerjiyi sıcaklık sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise katalizör kullanımı gerekmektedir.

#### **3.4.1 Ark Boşalım Yöntemi**

Ark boşalım yöntemi, karbon nanotüp sentezi için kullanılan ilk yöntemlerden biridir. Iijimave ekibi tarafından nanotüpleri sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir [39]. Lijima ve ekibinin yaptığı koşullarda anottan buharlaşan karbonların bazıları katot çubuk üzerinde sert silindirik yapılar halinde çökelmektedir. Iijima, bu çökeltinin orta kısmında hem nanotüp hem de nanoparçacıklar tespit edilmiştir. Daha sonra Ajayan ve ekibi tarafından iyileştirmeler yapılarak verimde yükselmeler sağlanmıştır [40].

Ark boşalım yöntemiyle karbon nanotüp sentezinde en sık kullanılanı vakum odası paslanmaz çelik olan ve içeriği görebilmek için gözlem kısmı bulunan reaktördür. Şekil 3.6'da fulleren ve nanotüp üretimi için kullanılan reaktörün şematik resmi görülmektedir. Ark boşalımının gerçekleştiği oda hem helyum (He)1 girişine hem de vakum pompasına bağlanmaktadır. Elektrotlar genellikle yüksek saflıkta grafit çubuklardır. Bu yöntemde birbirine yakın iki tane grafit çubuğunun inert ortamda birbirlerine bias uygulamasıdır. İki grafit çubuğu buharlaştırılır ve çubukların

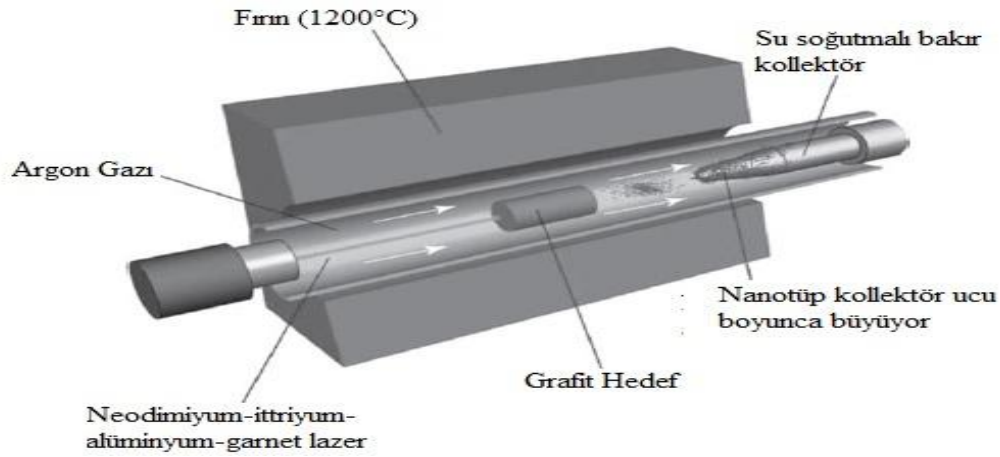
üzerinde KNT'ler çökerek oluşturulur. Daha sonra amorf KNT'ler uzaklaştırılarak, kalan KNT'ler kullanılır. Bu teknikte geniş oranda KNT üretimi yapılabilir.



Şekil 3.7: Karbon nanotüp ve fulleren üretiminde kullanılan ark boşalım sistemi

### 3.4.2 Lazer Buharlaşma Yöntemi

Bu yöntemin öncüsü Rice Üniversitesinden E. Smalley ve grubudur [41]. Bu teknikte lazer buharlaşma yöntemi ile tek duvarlı nanotüp sentezlemiştirler [42]. Daha sonraki çalışmalarda yapılan iyileştirmeler sonucunda büyük miktarlarda ve yüksek verimde TDKNT üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.7'de görülen fırın yaklaşık 1200°C'ye ısıtılır ve tüpün içinden inert gaz geçişi sağlanır. Gaz basıncı 500 torr değerinde sabit tutulur. Düşük miktarlarda katalizör ilave edilmiş silindirik grafit hedef fırının ortasına yerleştirilir. Hedef malzeme Nd:YAG lazer ile buharlaştırılır. Eşit miktarlarda buharlaşmanın sağlanması için çift lazer kullanılabilir [43]. Buharlaştırılan grafit bir soğuk su bakır kollektörde KNT olarak biriktirilir. Bu yöntemin Ark Boşalım'a göre temel avantajı KNT üretirken daha fazla oranda birikimin sağlanabilmesidir. Lazer buharlaşma yöntemiyle üretilen KNT'ler daha temizdir buda amorf karbonların daha az olması demektir. Fakat Ark Boşalım yöntemine göre daha pahalı bir üretim tekniğidir.



**Şekil 3.8:** Tek duvarlı karbon nanotüp sentezinde kullanılan lazer buharlaşma sistemi

### 3.4.3 Kimyasal Buhar Birikim Yöntemi

Kimyasal buhar birikimi yönteminde karbon nanotüp üretimi, geçiş metali veya bu metallerin bir bileşimini katalizör olarak kullanarak, karbon kaynağının (genellikle hidrokarbon yada karbonmonoksit) 400-1500°C sıcaklık aralığında dekompozisyonu ile ayrılan karbonun katalizör üzerinde birikerek KNT ve farklı formlarda kimyasal yapılar meydana getirmesi olarak açıklanabilir. Bu yöntem, oldukça uzun süredir nanofiberlerin üretiminde kullanılmaktadır [44]. 1993 yılında Yacaman ve arkadaşları ile 1994 yılında Ivanov ve Amelinkx çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT) KBB yöntemi ile üretmişlerdir.

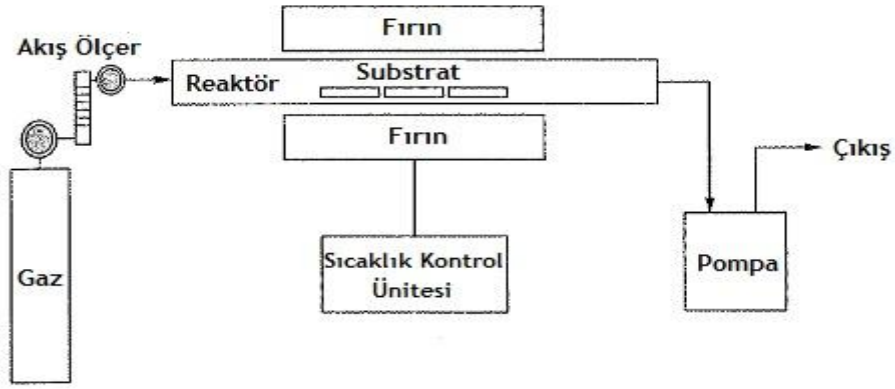
Katalizör kullanılarak KBB yöntemi ile KNT üretimi, ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemlerine göre bazı üstünlüklere sahiptir. KBB yöntemi ile, TDKNT ve ÇDKNT'lerin büyük miktarlarda üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında KBB ile katalizör kullanımı sayesinde daha uygun koşullarda ve kontrolü daha iyi olan bir sistemde nanotüp üretimi söz konusudur. Bu yöntem ile hizalanmış nanotüp dizilerininin destek malzemesi üzerinde sentezi mümkün olmaktadır.

Şekil 3.8'de tipik bir kimyasal buhar birikimi kurulumunun şematik gösterimi görülmektedir.

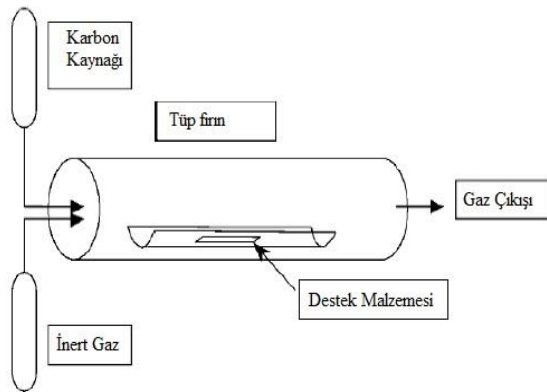
Kimyasal buhar birikimi, sabit yataklı ve akışkan yataklı olarak iki ayrı sistemde gerçekleşebilir. Genellikle silika ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ya da MgO destek (substrate) malzemesi olarak kullanılır. Destek malzemelerin üzerine serpilmiş

(eklenmiş) katalizör, reaktör içine yerleştirilir ve istenen sıcaklık değerlerine ulaşıldıktan sonra reaktör içerisine karbon kaynağı gaz (genellikle metan, asetilen, etilen, propan, etanol, metanol veya karbon monoksit) ve taşıyıcı inert gaz (genellikle argon ya da helyum) akışı sağlanarak reaksiyon gerçekleştirilir [45]. Sabit yatak uygulamasında destek yapının toz formda olmadığı durumlarda katalizörün yerleştirme sıklığı, boyutu, şekli ayarlanabilir olduğundan daha kolay kontrol edilebilir bir üretim söz konusudur. Toz formdaki katalizörün taşıyıcı kaba yerleştirilerek akışkanlaşma hızının altında gaz akışı sağlanmasıyla gerçekleşen reaksiyonlar da sabit yatak reaksiyonları olarak tanımlanır (şekil 3.9).

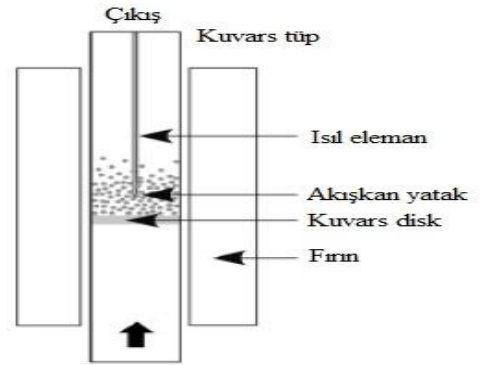
Diğer yöntem ise akışkan yatak kimyasal buhar birikimi yöntemidir. Bu yöntemde akışkanlaşmayla beraber karbon gazı ile katalizörün temas yüzeyinin artması daha fazla miktarda üretim yapmayı mümkün kılmaktadır (şekil 3.10).



**Şekil 3.9:** Kimyasal buhar birikimi sisteminin şematik görünümü



**Şekil 3.10:** Sabit yataklı KBB reaktörü



**Şekil 3.11:** Akışkan yatak KBB reaktörü

### **3.5 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması**

Karbon nanotüplerin saflaştırılması genellikle KNT'lerin diğer parçacıklardan arındırılmasıdır. Örneğin Ark boşalım yöntemiyle üretilen KNT'ler nano parçacık ve düzensiz karbon yapıları içerirken, KBB yöntemiyle üretilen KNT'ler ise katalizör parçacıkları ve destek malzemesi kalıntıları ile kirlenmiştir. Nanotüplerin kullanılabilmesi için mutlaka saflaştırma işlemi yapılmalıdır.

Karbon nanotüpler üretilirken yapıda kalan safsızlıklara örnek olarak grafit, fulleren ve nanoparçacıklar verilebilir. Grafit yapısı, proses sonucunda karbon nanotüp formuna geçmeden kalan yapıdır. Fullerenler ise farklı tiplerdeki nano yapılardır. Lazer aşındırma ve kimyasal buhar birikimi yöntemleri ile daha yüksek saflıkta KNT üretimi gerçekleştirilmektedir. amorf karbon, artık katalizör, metal parçacıklar ve diğer istenmeyen partiküller.

#### **3.5.1 Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması**

Çok duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması için uygulanan ilk başarılı yöntem 1994 yılında Thomas Ebbesen ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Nanotüplerin tepelerinin seçilmiş bir biçimde oksitleyici gaz ile temas ettirilebileceği ispatını takiben Ebbesen ve arkadaşları; yüksek hatalı yapılarıyla nanoparçacıkların kusursuz nanotüplere göre daha kolay bir şekilde oksitlenebileceğini tespit etmişlerdir. Bu nedenle, herhangi bir işleme tabi tutulmamış karbon nanotüp numunelerine oksitleyici işlemler uygulayarak nanoparçacıkların tercihli bir şekilde oksitlenerek yapıdan uzaklaşacağını belirlemişlerdir. Ancak, oksidasyon işlemi sonunda nanotüplerin yüksek oranlarda zenginleşmesi ile birlikte orijinal numunede büyük oranlarda madde kaybı olduğunu tespit etmişlerdir [46].

Çok duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılmasında alternatif bir yaklaşımı yaklaşık aynı dönemde Ikazaki ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [47]. Bu yöntemin çıkış noktası, nanoparçacık ve grafit içerikli yapıların daha “açık” yapılar içermesi düşüncesidir. Buna göre, nanoparçacık ve grafit içerikli yapılar, kapalı nanotüplere göre daha kolay bir şekilde çeşitli malzemelerle doldurulabilir. Bakır klorür ile doldurulan bu yapılar sonrasında metalik bakıra indirgenmiş ve böylece tercihli bir şekilde nano parçacıklar oksitlenmiştir.

Başka bir çalışma ise karşılaştırma üzerine yapılmış ve bu çalışmada Kimyasal Buhar Birikimi yöntemi ile üretilen nanotüpler, ark boşalım yöntemi ile üretilenlere



göre daha fazla safsızlık (metal katalizör tanecikleri gibi) içerdiği ve bu safsızlıkların daha tehlikeli olduğu tespit edilmiştir. Ancak, yapıdan daha kolay uzaklaştırılabildiği gözlenmiştir [48-49]. Uygulanan başarılı yöntemlerden biri, Rodney Andrews ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen yüksek sıcaklıkta tavlama işlemidir. Grafitleşme sıcaklıklarında (1600-3000°C) gerçekleşen bu tavlama sonucunda sadece istenmeyen safsızlıklar yok edilmez aynı zamanda nanotüplerin yapısı da iyileştirilir.

### **3.5.2 Tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması**

Bütün saflaştırma metodlarının amacı istenmeyen karbon taneciklerini ve yapıdaki metalleri uzaklaştırmaktır. Tek duvarlı karbon nanotüplerde (TDKNT) de istenmeyen bu yapıları uzaklaştırmak için birden fazla saflaştırma yöntemi vardır. TDKNT'ler tipik diğer karbonlu yapılar gibi Ark Boşalım, Lazer ile Buharlaştırma ve Kimyasal Buhar Birikimi gibi yöntemlerle üretilmektedir. TDKNT'lerin ark boşalım ve lazer buharlaşma yöntemiyle üretildiğinde, yüksek oranlarda amorf karbon ve metal parçacıkları içerebilmektedir. Bazı durumlarda ise giderilmesi oldukça zor olan karbon tabakası ile kaplı olabilmektedirler. Kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen TDKNT'ler ise daha az amorf karbon içermektedir [50]. Yapılan çalışmalarda tek duvarlı karbon nanotüplerin saflaştırılması için asitle muamele ya da gaz faz oksidasyonu yöntemlerinin kullanıldığı görülmektedir [51]. Chiang ve arkadaşları ise lazer buharlaşma yöntemiyle üretilen TDKNT'lerin saflaştırılmasında nitrik asit kullanmışlar ve metal taneciklerin büyük kısmını uzaklaştırmışlardır [52].

TDKNT'leri saflaştırmada asit ile muamele ya da oksitleyici işlemlerin kullanımının nanotüp uçlarında karboksilik asit, yan duvarlarda ise hatalar oluşturduğu gözlenmiştir.

### **3.6 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları**

Karbon nanotüpler üstün özellikleri nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilir. KNT'lerin boyutları ve morfolojileri kullanıldıkları uygulamaları belirlemektedir. KNT çapı büyük olduğunda genellikle yakıt hücreleri, lityum iyon piller ve kapasitörlerde kullanılır. Ayrıca organik güneş pili uygulamalarında vardır. Bir güneş pilinin elektriksel özelliklerini arttırmasının yanında, elastik ve güçlü yapılarıyla hem güneş pili ömrünü arttırır hemde güneş pillerinin maliyetlerini düşürürler. Ayrıca ısıl iletken ve kompozit dolgu malzemesi

olarak da kullanılır. Çap değeri küçüldüğünde, üç fazlı kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Kompozit malzemelerde reçine olarak kullanıldığında malzemenin elektriksel ve ısıl iletkenliğini artırır. Nanotüpler ayrıca alan salıcılar, hidrojen depolamada ve tıbbi uygulamalarda da kullanılabilir.

### **3.6.1 Organik Güneş Pili Uygulamaları**

Karbon nanotüpler, geleneksel olarak kullanılan “indiyum kalay oksit (ITO) yerine alternative olabilecek malzemelerdir. Çünkü ITO yapılı güneş pillerinde pazar ihtiyacını karşılamada bire bir üretim prosesini uygun değildir ve üretim süreci KNT üretim prosesine göre daha pahalıdır. Ayrıca elastik olmaması uygulama alanını da kısıtlamaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için son zamanlarda araştırmacılar, karbon nanotüp gibi yüksek derecede geçirgenlik özelliği olan karbon nanotüplerin diğer malzemeler içerisine dağılması üzerine odaklanmışlardır. Karbon nanotüp filmler mekanik güvenilirlik gösterir ve aynı zamanda bu filmler düşük sıcaklık teknikleri kullanılarak oluşturulabilirler. Bu yüzden karbon nanotüp filmler düşük maliyet, geniş üretim alanı ve esneklik gerektiren alternatif uygulamalar için ilgi çekicidir.

Organik güneş pillerinde KNT’lerin ilk uygulaması 2002 de Kymakis ve arkadaşları [53] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, TDKNT ve poly(3-octylthiophene) (P3OT) polimeri homojen karıştırılarak bir hücre elde edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre; KNT’lerin arayüzeyde eksiton (hole-elektron) ayrımını kolaylaştırdığı ve taşıyıcılar için balistik yol sağladığı sonucuna varılmıştır.

Li ve arkadaşları [54] yaptıkları çalışmada, KNT’leri % 1 ve % 3 ağırlık oranında aktif tabakaya katkılıyıp pil verimini incelemişlerdir. % 1 KNT katkılamanın pil verimini önemli derecede arttırdığını tespit etmişlerdir.

Kim ve arkadaşları [55] ise TDKNT’leri elektrot malzemesi olarak ITO yerine kullanmışlar ve elektriksel iletkenlik ile pil verimlerinin ITO’dan daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Cao ve arkadaşları [56] yaptıkları çalışmada, ürettikleri TDKNT’leri elektrot malzemesi olarak kullanmışlar ve TDKNT’lerin çok iyi optik özellikler sergilediğini, pilin optik geçirgenliğinin %70’e ulaştığını ve gerilim dayanımının arttığını gözlemişlerdir.

Yu ve arkadaşları [57] ise, kimyasal buhar birikim yöntemi ile ürettikleri karbon nanotüpleri ıslak boyama tekniği ile cam altlık üzerine modifiye etmişler ve tabaka-tabaka yöntemini kullanarak güneş pilini oluşturmuşlardır. Üretilen KNT'lerin optik geçirgenliği % 85 olarak belirlenmiştir.

Kitano ve arkadaşları [58] yaptıkları çalışmada, TDKNT'leri kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen püskürtme/kaplama yöntemiyle cam altlık üzerine kaplayıp organik güneş pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. TDKNT'lerin 514.5- 633 nm için optik geçirgenliğinin % 80' nin üzerine çıktığı tespit edilmiştir.

Sierros ve arkadaşları [59] ise, elektrot malzemesi olarak karbon nanotüp kullanmışlardır. Karbon nanotüp kalınlığı 10 nm civarında olup optik geçirgenliği ise yaklaşık olarak %95'tir. Organik güneş pillerinde en çok kullanılan elektrot malzemesi olan ITO ile karşılaştırıldığında gerilime karşı dayanıklılığının %25 daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, KNT'lerin esneklik özelliklerini incelemişler, 10.000 bükülmeye bile elektriksel özelliklerinin yüksek olduğunu ve optik geçirgenliğini % 85-95 olarak belirlemişlerdir.

Ko ve arkadaşları [60] yaptıkları çalışmada, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle ürettikleri ÇDKNT'leri %99'a kadar saflaştırdıktan sonra poly(ethleneterephthalate) (PET) altlık üzerine kaplayarak optik özelliklerinin bükülme sayısına bağlı olarak değişimini göstermişlerdir. Yapılan ölçümlerde optik özelliklerin 500 bükülmeden sonra bile 500 nm dalga boyu aralığında %77'e ulaştığı belirlenmiştir.

Shian ve arkadaşları [61] ise, çalışmalarında geçirgen elektrot olarak KNT'lerin ve gümüş nanotellerin (AgNWs) optik, elektrik ve uyumluluklarını karşılaştırmışlardır. Elde edilen bulgulara göre, KNT lerin uyumluluklarının yüksek olduğu ve optik geçirgenliğinin AgNWs'in optik özelliklerini aşarak % 91'den 190'a çıktığı belirlenmiştir.

Sibinski ve arkadaşları [62] yaptıkları çalışmada, karbon nanotüpler ile ITO'nun termal özelliklerini karşılaştırmışlar ve termal testlerden sonra ITO'nun direncinin %20'ye kadar artarken, KNT'lerin % 4 oranında azaldığını tespit etmişlerdir.



## **4.İNCE FİLM KAPLAMA TEKNİKLERİ**

Bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak, cam ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19.yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki artış, daha yeni ve modern ince film hazırlama yöntemlerinin kullanılmasını sağlamıştır. 1838’de “elektroliz” yöntemi ile ilk ince film elde edilmiş, daha sonra 1852’de Bunsen “kimyasal reaksiyon” yöntemiyle, Faraday “asal gaz içerisinde buharlaştırma” yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt ise “Joule ısıtması” yöntemiyle ince film elde etmişlerdir [63]. Ancak, ince filmler için gerçekleştirilen çalışmalar, vakum cihazlarının gelişmesine kadar laboratuvar çalışmaları olarak kalmıştır. Vakum cihazları geliştirildikten sonra modern yöntemlerle elde edilen ince filmlerin kristal yapıları, elektriksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkan sağlayan ince film üretim teknikleri, depolanacak olan malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre buhar, sıvı ve katı fazda büyütme olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

### **4.1 Buhar Fazda Büyütme**

Taban malzemeye veya kaplamaya herhangi bir sınırlama getirmeksizin yüksek kalitede ince filmler elde etmeyi sağlayan ve buhar fazda gerçekleştirilen kaplama teknikleri; kimyasal buhar biriktirme ve fiziksel buhar biriktirme olmak üzere ikiye ayrılır.

#### **4.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme**

Fizikselbuhar biriktirme ile kaplama teknolojisi 19. yüzyılın başlarından beri bilinmesine rağmen, son yıllarda endüstride kullanılmaya başlanmıştır. Farklı kaplama işlemleri ile uygulanan bu teknik: a) vakumlu ortamda, bir ısıtıcı ile buharlaştırılan kaplayıcı malzeme, kaplanacak olan malzeme üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilmesi, b) katı haldeki malzeme yüksek enerji ile

iyonlaştırılmış ve reaktif gazlarla oluşturulmuş plazma haline getirilerek ve kontrollü olarak kaplanacak malzemenin üzerine yapıştırılması, olarak açıklanabilir. Yarıiletken endüstrisinin gelişimi ile fiziksel buharlaştırma tekniği, günümüzde dekoratif amaçlı, oksidasyon, mikro-elektronik, tıp ve korozyona karşı direnç gerektiren uygulamalar gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu teknik, vakum ortamında katı veya sıvı halde bulunan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomlarının yüzeyden koparılması ve kaplanacak olan altlık malzemesi yüzeyine atomsal veya iyonik olarak biriktirilmesi esasına dayanır.

Buharlaştırma tekniğinde, kullanılacak malzemenin kendine has erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklıkları gibi ayırt edici fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak buharlaşması için gereken sıcaklığa kadar ısıtılır. Daha sonra ısıtılarak buharlaştırılan malzemenin daha soğuk sıcaklık bölgesindeki alttaşlar üzerine taşınarak yoğunlaştırılma işlemi gerçekleşir. Buharlaştırma yöntemine göre malzeme çeşitli şekillerde ısıtılarak buhar fazı oluşturulur. Oluşan buhar, düşük sıcaklık bölgesine doğru taşınır ve burada bulunan taşıyıcılar üzerine yoğunlaşır. Bu işlem yüksek vakum ortamında yapılabildiği gibi asal gaz ortamında da gerçekleştirilebilir. Buharlaştırma işlemi kullanılarak elde edilen fiziksel buhar biriktirme kaplamalar; rezistans, indüksiyon, ark, elektron bombardımanı ve lazer ile buharlaştırma olarak gruplandırılmaktadır.

Sıçratma tekniği, hedef malzeme yüzeyinin, genellikle plazma veya iyon tabancası aracılığı ile hızlandırılmış atomik boyuttaki yüksek enerjili gaz iyonlarıyla bombardıman edilerek, atomların yüzeyden sıçratılması ve hedef malzeme yüzeyinden koparılan atomların buhar fazına geçerek altlık malzemesi üzerine biriktirilmesi esasına dayanır. Sıçratma ile kaplama, ilk kez 1852 yılında Grove tarafından doğru akım gaz parlama deşarj tüpünde gözlemlenmiştir. Gaz deşarjı içinde yüksek enerjili iyonlar sıçratılması ile katot malzemesi tübün iç kısımlarına biriktirilmiştir. Ancak, sıçratma katodun bozunmasına neden olduğu için tercih edilmeyen tekniktir. Günümüzde, sıçratma yaygın olarak yüzey temizlemede, yüzey aşındırmada, ince film biriktirmede ve yüzey analizinde kullanılmaktadır. Sıçratma tekniğinin en önemli avantajı, farklı buhar basınçlarında farklı buharlaşma hızlarına sahip alaşımların, bileşimleri değişmeksizin başarıyla biriktirilebilmesidir. Ayrıca, bu yöntemde film yapısına makro partiküllerin girme olasılığı çok düşüktür. Elde edilen

kaplamaların alt malzemeye yapışması oldukça iyi olup filmin kalitesi ve yapısı mükemmeldir. Yöntemin dezavantajları ise limitli kaplama kalınlığı ve yüksek maliyettir. Çünkü, sıçratma yöntemindeki elektrik tüketimi buharlaştırmaya nazaran çok daha yüksektir. Sıçratma işlemi kullanılarak elde edilen fiziksel buhar biriktirme kaplamaları diyot, triyot, manyetik alanda sıçratma ve iyon demeti ile sıçratma olarak gruplandırılmaktadır [63].

#### **4.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme**

Kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış malzeme (taban madde) yüzeyinin, taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması, kimyasal buhar biriktirme yöntemi olarak tanımlanır. Yöntem, temelde buhar fazından ve basıncı istenilen değerlere ayarlanmış bir ortamda, kimyasal reaksiyonlarla katı kaplama malzemesi üretilmesine dayanmaktadır. Kimyasal buhar biriktirme reaksiyonları çok geniş bir basınç yelpazesinde gerçekleşebilir. Düşük basınç, sınır katmanlarında yayılımı (difüzyonu) ve eşbiçimliliği yükseltir ve çoğunlukla biriktirme verimliliğinde artış sağlar. Biriktirmede optimum koşulların sağlanması için her adım ve her reaksiyon analiz edilmelidir.

Buhar fazda kullanılan iki temel yöntem olan fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme arasındaki en önemli fark, kaplama malzemesinin fiziksel buhar biriktirme yönteminde fiziksel olarak buhar fazına geçirilmesi, kimyasal buhar biriktirme tekniğinde ise bunun bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda gerçekleşmesidir. Bunlardan fiziksel buhar biriktirme ince filmlerin kaplanması çeşitli avantajlarıyla daha önde gelen ve gelişime açık olan bir tekniktir. Genellikle kimyasal buhar biriktirme yöntemlerinin fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine göre iyi fırlatma gücü avantajı varken buna karşılık fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinin de kimyasal buhar biriktirme yöntemlerine göre daha yüksek biriktirme hızları avantajı bulunur.

#### **4.2 Sıvı Fazda Büyütme**

Sıvı fazda büyütme teknikleri sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere 3 gruba ayrılır.

### **4.2.1 Sol-Jel Yöntemi**

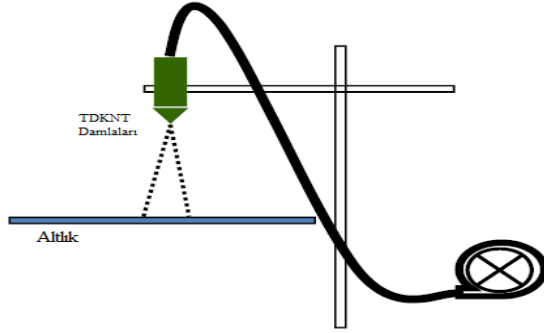
Sol-jel yöntemi, ince film elde etmede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan katı faza geçiş yapar. Bu yöntem uygulanarak birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür. Oldukça saf ve küresel biçimli tozlar, ince film kaplamalar, seramik fiberler, mikro gözenekli inorganik zarlar, monolitik kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. Molekül çözelti içinde genişleyerek büyük bir boyuta ulaşırsa bu maddeye jel denir. Katı yapının devamlılığı, jele elastik bir özellik kazandırır. Sol-jel yönteminin birçok avantajı vardır. Kullanılan alet ve malzemeler çok basittir. Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve saf bir kaplama elde edilir. Saf ve homojen filmlerin düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve farklı geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilmesidir. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak da mümkündür. Ayrıca, çok katlı kaplama yapmak mümkün olup yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir. Ancak, dezavantajları da bulunmaktadır. Malzemenin maliyeti fazladır ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca, kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir ve filmlerde karbon çözeltisi kalma olasılığı yüksektir. Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine yaygın olarak kullanılan daldırma, püskürtme ve döndürme teknikleriyle kaplanabilir [63].

#### **4.2.1.1 Püskürtme ile Kaplama Yöntemi**

Püskürtme yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Püskürtme yöntemi ince film elde etme teknikleri arasında en kolay ve en ucuz olanıdır. Püskürtme yönteminin, oldukça basit yapıda ve gerekli tertibat yönünden daha ekonomik olması, ince film üretimi için vakum ortamına ihtiyaç duyulmaması, üretim işleminde müdahale için elverişli yapıda olması ve üretim işleminin adım adım takip edilebilmesi nedeni ile diğer yöntemlere göre çok daha avantajlıdır. Ayrıca yöntem, n tipi ve p-tipi katkılamaya da izin verir. Filmin kalitesi, alttaban sıcaklığı, püskürtme oranı ve filmin kalınlığı gibi deneysel



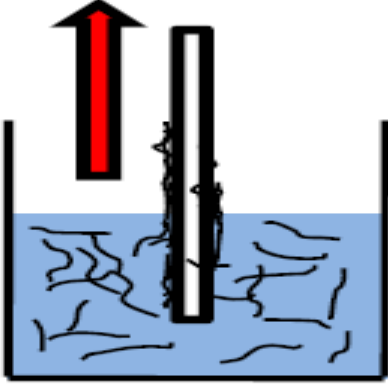
parametrelere bağlıdır. Ayrıca, iyi kalitede film elde edilmesinde, püskürtme başlığının çapı, püskürtme başlığının alttabandan uzaklığı, saf su oranı gibi deneysel parametreler önemlidir. Püskürtülen çözeltinin damlacık büyüklüğü, filmin kalitesi üzerine büyük bir etkiye sahiptir (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1:** Püskürtme ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

#### **4.2.1.2 Daldırma ile Kaplama Yöntemi**

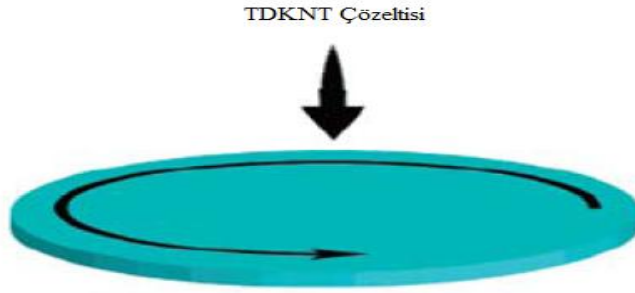
Daldırma yöntemi, genellikle saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırarak kaplama yöntemi, hazırlanan çözelti içine kullanılan altlık malzemesinin belirli bir hızla daldırılıp ve yine aynı hızla geri çekilmesi esasına dayanır. Daldırma ile kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar: daldırma, yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaşma şeklindedir ve işlem sonunda film oluşturulur. Daldırma aşamasında alttaş sabit bir hızla solün içine daldırılır, yukarı çekme aşamasında ise, daldırıldığı hızla beklenmeden yukarı çekilir. Üçüncü safha olan kaplamada ise, taşıyıcının sol ile temasa giren kısımları kaplanmış olur. Bu aşamada yer çekimi kuvveti, sol ile alttaş arasındaki taşıyıcı kuvveti ile yüzey gerilim kuvvetleri etkilidir. Daldırma sonunda, fazla olan sol damlacıkları alttaş kenarlarından süzülerek yüzeyi terk ederken süzülme işlemi ile yüzeyi terk edemeyen sol damlacıkları buharlaşarak uçar. Tüm bu aşamaların ardından alttaş üzerinde kalan sol tavlama işlemi sonucunda film haline dönüşmektedir. Daldırarak kaplamanın bir avantajı, her geometri ve boyutta alttaşların kaplanmasının mümkün olmasıdır. Bu işlem ile düzgün ve kontrol edilebilen bir kalınlık elde edilebilir. Bunun sonucu olarak da film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik göstermektedir. Şekil 4.2 de karbon nanotüp içeren malzemelerin örnek bir uygulaması verilmiştir.



**Şekil 4.2:** Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi

#### 4.2.1.3 Dönel Kaplama Yöntemi

Sert bir yüzey veya az eğimli altaşlar üzerine ince film üretmek için kullanılan bir tekniktir. Kullanılan altaşlar daha küçük bir boyuta indirilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 aşama içerir. Bu aşamalar: kaplama, döndürme, döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma şeklindedir. Kaplama safhasında, yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. İkinci safha olan döndürmede ise, sıvı merkezci kuvvet nedeni ile radyal bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu olayın nedeni filmin incelmeye ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur. Buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır. Döndürerek kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün vizkositesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır. Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir. Bunlar; taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyal bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet ve ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir. Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelmeye aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır (Şekil 4.3).



**Şekil 4.3:** TDKNT'lerin dönele kaplama yöntemiyle altlık üzerine kaplanması

#### 4.2.2 Kimyasal Banyo Yöntemi

Kimyasal banyo kaplama yönteminde, bir ısıtıcı magnetik karıştırıcı, bir su banyosu, magnetik karıştırıcı balığı, bir reaksiyon banyosu, alttaş ve alttaş tutucusu, bir sıcaklık ölçeri ve bir de pH metre bulunmaktadır. Kimyasal banyo yöntemi, çözeltideki filmi oluşturacak iyonların reaksiyonunun yavaşlatılması esasına dayanmaktadır. Temizlenmiş cam alt tabanlar, hazırlanmış çözelti içerisinde belirli bir zaman daldırılarak camın yüzeyinde ince filmler oluşturulur. Film kalitesine ve kalınlığına etki eden parametreler; çözeltinin pH değeri, sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü konsantrasyonu, kullanılan katalizörlerin yapısı ve konsantrasyonu, tavlama sıcaklığı ve süresi, kurutma sayılabilir. Kimyasal banyo kaplama yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları: düşük sıcaklık ve atmosfer basıncında uygulanabilmesi, pahalı deney ekipmanları gerektirmemesi, hızlı, tehlikesiz ve basit bir uygulama olması sayılabilir [63].

#### 4.2.3 Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal (elektroliz) biriktirme tekniği ile çözeltilerden ince filmlerin kaplanması, maddenin ya metalik ya da metalik olmayan tabanlar üzerinde toplanmasıyla gerçekleştirilir. Özellikle istenilen şekillerin oluşturulması ve büyük alanların kaplanmasında bu yöntem büyük bir avantaj sağlamaktadır. Yöntemde denetlenen değişkenin potansiyel ya da akım olmasına göre elektroliz yöntemleri potansiyel kontrollü ve akım kontrollü elektrolizler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Akım denetli elektrolizlerde, elektroliz süresince azalan madde derişimine rağmen akımın sabit tutulması uygulanan potansiyelin artırılması ile mümkün olur. Bu potansiyel artışının sebep olacağı sakıncaları gidermek amacıyla genellikle tüketilen

madde sürekli olarak ilave edilerek derişim sabit tutulur. Potansiyel kontrollü elektrolizle toplanma tekniği ardı ardına elektron değişimi gerektiren durumlarda üstünlük sağlar. Ayrıca, geleneksel analitik tekniklerin uygulamasında belirlenmek üzere yeterli miktarda reaksiyon ürünü hazırlamakta da kullanılır. Elektroliz ortamında farklı potansiyelerde farklı tepkimelerin meydana gelme olasılığı varsa, potansiyel denetli bir elektroliz ile istenilen ürünün meydana gelmesi sağlanabilir. Elektrokimyasal biriktirme tekniğinde parametreleri değiştirerek istenilen özelliklere göre ince film üretmek mümkündür [63].

### **4.3 Katı Fazda Büyütme**

Buhar ve sıvı faza göre daha az tercih edilen katı fazda büyütme işleminin, mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

#### **4.3.1 Mekanik Aşındırma**

Mekanik aşındırma, birçok plastik deformasyonun sonucu olarak iri tanelerin yapısal dekompozisyonu ile nanoyapılı malzemeleri üretmede kullanılır. Mekanik aşındırma, yüksek enerjili değirmenlerdeki toz partiküllerin tekrarlanan birleşme, kırılma ve tekrar birleşme işlemlerini kapsar. Bu işlemlerle saf metallerde, intermetalik bileşenlerde ve karışmaz alaşım sistemlerinde nanokristalli ince film yapılar elde edilir. Yeterli öğütme zamanından sonra, herhangi bir malzemedeki nanometre boyutunda taneler elde edilir. Öğütme zamanı ile tane boyutlarının minimum bir değere (ergime sıcaklığı ile ters orantılı) doğru azalmaktadır. Günümüzde, katıların çok sayıda plastik deformasyona kaldığı işlemler sonucu, ultra ince taneli yapıların elde edildiği bilinmektedir. Tane boyutları tam olarak nano boyutta olmamasına rağmen (genellikle 3-5 µm), bu yöntemle yapılmış ürünler ile ilgili birçok araştırma çalışmaları bulunmaktadır. Ancak, bilimsel olarak bu mekanik öğütme işleminin safsızlık oluşumuna sebep olacağı, boyut dağılımının ve yüzey özelliklerinin kontrol edilemeyeceği konularında endişeler bulunmaktadır. Burada genellikle beklenen, mikron altı tane boyutta çalışarak, hacimsel yüksek saflıktaki malzemelerin üretme olasılıklarını artırmaktır [63].

### 4.3.2 Devitrifikasyon

Devitrifikasyon, hızlı katılaştırma yöntemi olarak da bilinir. Amorf alaşımların kontrollü kristalizasyonu (çekirdeklenme oranını artırarak ve büyüme oranını azaltarak), nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Bu yöntem, nanokristalli malzemelerin manyetik özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortak yöntemdir. Manyetik malzemelerin sentezlenmesinde; eriyik kompozisyonu hızlı katılaştırma ile amorf faz elde edilir ve daha düşük sıcaklıklarda camsı fazı kristallendirilir. Böylece, gözenekli örnekler üretilebilir ve kristalizasyon parametreleri kontrol edilerek farklı tane boyutlu örnekler üretilebilir. Ayrıca, herhangi bir yapay sentezleme işlemi içermezse, ara yüzeyler temizdir ve ürün yoğundur.



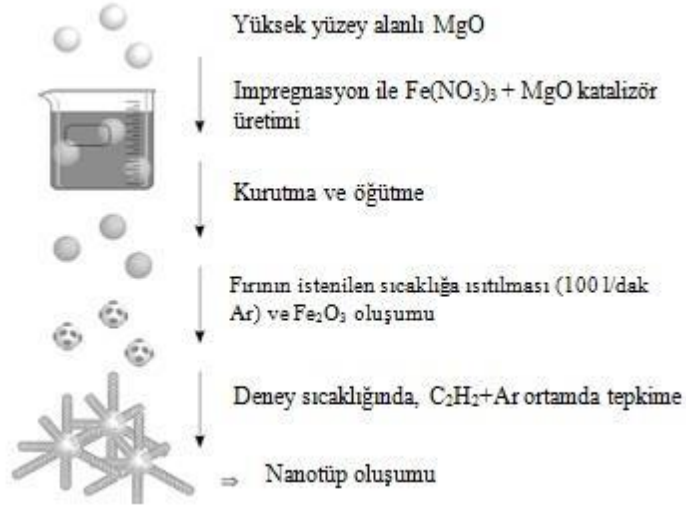
## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.7 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Üretimi

Akışkan yataklı kimyasal buhar birikimi yöntemine göre KNT üretimi çalışmaları, İTÜ Enerji Enstitüsü Malzeme Üretim Laboratuvarında bulunan sistemde gerçekleştirilmiştir. Sistem; 1100°C sıcaklıklara kadar çalışabilen 'Protherm' marka fırın, 2.5 cm çap ve 94.5 cm uzunlukta quartz bir reaktörden oluşmaktadır. Fırın dik olarak konumlanmış olup ortasında deneyin gerçekleştiği reaktör yer almaktadır. Reaktör ortasında gaz akışına izin veren nano gözenekli silisyum disk bulunmaktadır. Katalizör, quartz reaktörün diskine yerleştirilmekte ve gaz akışıyla akışkanlaşma gerçekleşmektedir. KNT üretimi, reaktöre gönderilen gaz debisi ile bağlantılı olarak bu diskin üzerindeki 5-10 cm'lik bölgede gerçekleşmektedir. Taşıyıcı ve inert gaz olarak argon, hidrokarbon gazı olarak ise asetilen kullanılmıştır.

İnert gaz olarak argonun kullanılmasının en önemli sebebi, katalizörün akışkanlaşmasının gerçekleşmesi için hidrokarbon akış hızına ek olarak gerekli akışkan hızının sağlanmasıdır. Ayrıca, KNT üretiminin başlangıcında ve sonunda reaktörün içinin hava ve diğer gazlardan temizlenmesi için inert gaz akışına ihtiyaç duyulmakta ve bu gaz sayesinde fırının tepkime bölgesi haricinde oluşan yapılar akış ile beraber fırının dışına çıkarılmaktadır.

Katalizörün üretilmesi aşamasında, magnezyum oksit (MgO) ve demir nitratın ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 100 ml etanol içerisinde 20 dak ultrasonik olarak karıştırılarak homojen bir karışım sağlandıktan sonra kurutma ve öğütme işlemleri ile katalizör hazırlanmıştır. Demir nitrat ve magnezyum oksit miktarı, katalizör içerisinde hedeflenen demir ve magnezyumun kütleli oranı (%5) sağlanacak şekilde belirlenmiştir.



**Şekil 5.1:** Karbon Nanotüp Üretim Şeması

Tek duvarlı KNT üretmek için katalizör malzemesi yerleştirilen reaktörün fırın sıcaklığı 800 C'a set edilmiştir. KNT üretim sıcaklığına 369 ml/dak argon gaz akış hızı ile ulaşılmış ve 41 ml/dak akış hızına sahip asetilen sisteme beslenmiştir. Karbon nanotüp oluşumu için gerekli süre daha önceki çalışmalar da göz önünde bulundurularak yarım saat olarak belirlenmiştir. KNT üretimi sonunda asetilen gaz akışı kesilmiş ve numune 200°C'ye argon gazı ortamında soğutulmuştur.

Üretilen TDKNT'lerin saflaştırılması, kimyasal oksidasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, TDKNT'ler 3M HNO<sub>3</sub> ile 120 °C de 3 saat boyunca muamele edilmişler, daha sonra distile su ile pH=6 oluncaya kadar yıkanmışlar ve 105 °C sıcaklıktaki etüvde gece boyunc kurutulmuşlardır.

### 3.8 Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

#### 5.2.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, karbon nanotüp üretiminden sonra yapılması gereken en önemli karakterizasyon işlemidir. TGA ile karbon nanotüp üretim verimi ve KNT'deki metal katalizör miktarı tespit edilmektedir [56].

DeneySEL çalışmada kullanılan termogravimetrik analiz cihazı, TA firmasının Q600 SDT modelidir (Şekil 5.2). En yüksek çalışma sıcaklığının 1500°C olduğu sistemde sıcaklık ölçümünü yapan ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır. TGA cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde de çalışabilmektedir. Sistemde kullanılacak en yüksek gaz hızı



100 ml/dk'dır ve gerektiğinde 7 Pa, 0.05 Torr'a kadar vakum altında çalışmak mümkündür.



**Şekil 5.2:** TGA Sistemi

Cihazın ısıtma hızı 0.1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için maksimum 200 mg madde kullanılabilir. Sistemin ağırlık hassasiyeti 0.1 mg'dır. KNT'deki metal katalizör miktarı ve KNT üretim verimini tespit etmek amacıyla TGA sisteminde gerçekleştirilen deneylerde; her numuneden yaklaşık 5 mg kullanılmış ve kuru hava ortamında 10°C/dk hız ile 800°C'ye çıkılarak numunelerin ağırlık değişimleri tespit edilmiştir.

### **5.2.2 Raman Spektroskopisi**

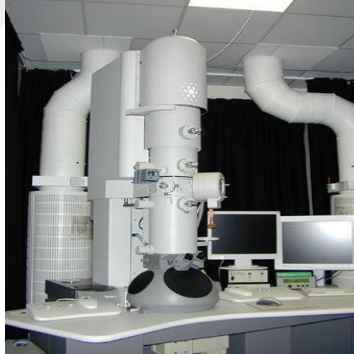
Numunelerin Raman spektroskopisindeki analizleri, Horiba Jobin marka YVON HR 800UV model cihazda gerçekleştirilmiştir. 632.88 nm He-Ne lazer ışını kullanılmıştır. Numunelerin oda sıcaklığında ve ön hazırlama işlemine tabi tutulmaksızın Raman spektrumları elde edilmiştir. Şekil 5.3'de Raman spektroskopisi görülmektedir.



**Şekil 5.3:** Raman Spektroskopisi Cihazı

### 5.2.3 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

FEI marka 200kV'lık Tecnai-G2 F-20 model geçirimli elektron mikroskobu. TEM ölçümlerinde kullanılmıştır (Şekil 5.4). Cihazın çözünürlük aralığı 0.14-0.18 nm arasında değişmektedir. Maksimum ışın akımı 100 nA'dan büyük olup 1nm probunda 0.5nA veya daha fazla miktarda akım bulunmaktadır. Enerji dağılımı yaklaşık  $\sim 0.7$  eVdir. TEM görüntüsü alabilmek için numune, %50 etanol ve %50 saf su içeren çözelti ile ultrasonik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. İyi bir homojen çözelti bakır gridler üzerine damlatılmış ve  $45^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.



**Şekil 5.4 :** TEM cihazı.

## 3.9 Karbon Nanotüp Bazlı Organik PV Üretimi

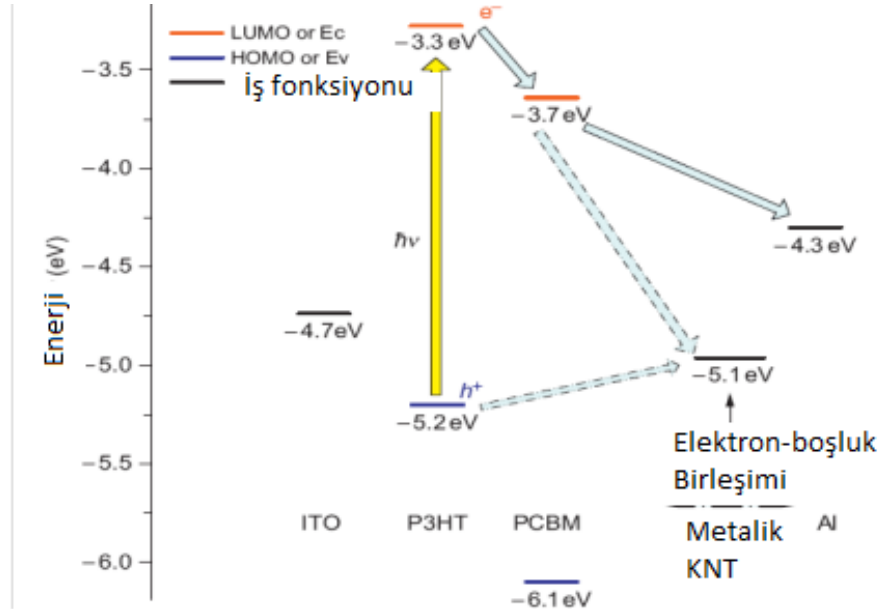
### 5.3.1 Kullanılan Malzemeler

Organik PV üretiminde; aktif malzeme olarak (poli(3-hekziltiyofen-2,5-dil) (P3HT) ve [1-(3-metoksikarbonil)propil 1-1 fenil-[6,6]-metanofulleren] (PCBM) kullanılmıştır (Şekil 5.5).



**Şekil 5.5:** (a) P3HT ve (b) PCBM'in kimyasal yapıları

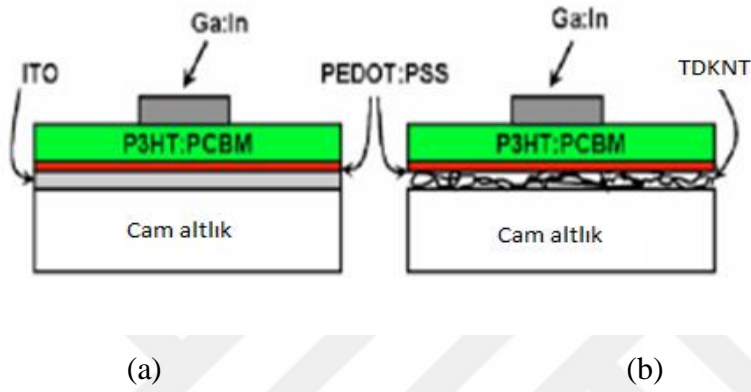
P3HT; donör (elektron veren) bir konjuge polimerdir. Bu polimer, 500 nm'de  $2,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  yüksek soğurma katsayısına sahip olup, hole ileten malzemedir [57]. P3HT'nin HOMO- LUMO enerji seviyeleri sırasıyla 5,3 eV ve 3,0 eV'tur (Şekil 5.6). Eksiton difüzyon uzunluğu diğer PPV' lere benzer olarak 10 nm olduğu tahmin edilmektedir [58]. Fulleren türevi olan PCBM ise, iletken polimerlerle kombinasyonlarından yaratılan elektronları çok hızlı iletir [59]. Elektron mobilitesi  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  olup iyi bir akseptördür [60]. Donörün HOMO seviyesi ile akseptörün LUMO enerji seviyesi arasındaki fark, yük transferinde önemlidir ve Voc ile orantılıdır.



**Şekil 5.6:** Organik fotovoltaik hücrede kullanılan malzemelerin enerji diyagramları [61].

### 5.3.2 Organik Fotovoltaik Hücrelerin Hazırlanması

Organik PV üretiminde; TDKNT'ler geçirgen elektrot malzemesi olarak seçilmiş ve cam yüzeyler üzerine farklı ince film kaplama teknikleri uygulanarak ve deneysel parametreler değiştirilerek kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üzerine hol taşıyıcı iletken olarak PEDOT:PSS, donör-akseptör olarak P3HT:PCBM ve iletken olarak alüminyum kaplanarak güneş pilleri elde edilmiştir. Şekil 5.7 (a) ITO'lu (b) ise TDKNT'li organik fotovoltaik hücrelerin şematik yapısını göstermektedir.



Şekil 5.7: (a) ITO (b) TDKNT'lerin elektrot olarak kullanıldığı organik hücre yapısı

#### 5.3.2.1 Altlıkların Hazırlanması

Altlık olarak satın alınan cam malzemeler; 1,5\*1,5 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilmiş ve sırasıyla, aseton çözeltisi içinde 15 dakika, deiyonize suda 10 dakika ve metanol çözeltisi içinde 5 dakika süre ile ultrasonik banyoda (Şekil 5.8) temizleme işlemine tabi tutularak basınçlı hava ile kurutulmuşlardır.

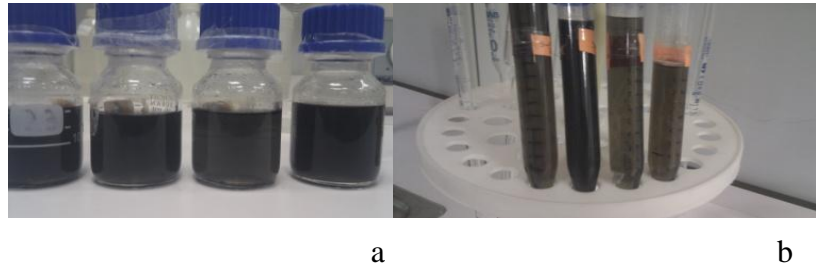


Şekil 5.8: Altlıkların temizleme işleminde kullanılan ultrasonik banyo cihazı

### 5.3.2.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin Kaplanması

#### Dönel Kaplama Yöntemi ile TDKNT'lerin Kaplanması

Dönel kaplama işlemi uygulanmadan önce, TDKNT'lerin çözünebileceği uygun çözücüler seçilmiştir. Bunlar; diklorobenzen (DCB), dikloroetan(DCE), dimetil formamit (DMF) ve N-metil-2-pirolidin (NMP) çözücüleridir. TDKNT'lerin çözünmesi iki farklı ultrasonik işlem ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak DCE ve DCB çözeltileri kullanılarak ultrasonik banyo (120 W) içinde 12 saat boyunca karıştırma ve sonrasında 6000 rpm hızda 60 dakika süre ile santrifüj işlemi uygulanmıştır. Santrifüj işleminden sonra askıda kalan ve dibeye çöken karbon nanotüpler dikkatli bir şekilde mikro pipet ile ayrıştırılmıştır. İkinci işlem olarak ise TDKNT'ler, DMF ve NMP çözücülerini kullanılarak ultrasonik homojenizatör (750 W) ile 30 dak karıştırılmışlar (Şekil 5.9a) ve 6000 rpm hız, 60 dak süre ile santrifüj edilmişlerdir (Şekil 5.9b). Santrifüj işleminde büyük ve askıda kalan KNT'ler çökeltilerek çözeltilerden ayrıştırılmışlardır. Beş gün boyunca bekletilen çözeltiler, 6000 rpm hız ve 30 dak süre ile santrifüj edilmişler ve çözeltilerin üst fazı kaplama işleminde kullanılmak üzere ayrılmıştır. DCE, DCB, NMP ve DMF çözücülerinde çözünen TDKNT'ler, dönel kaplama yöntemi uygulanarak 1500 rpm hızında 60 sn süre ile 15,30,50 ve 75 kez olmak üzere temizlenmiş altlık camlar üzerine kaplanmışlardır. Kaplama işleminden sonra, numuneler 80 °C sıcaklıktaki etüvde 30 dak kurutulmuşlardır. Yüzey dirençlerini azaltmak için ise nitrik asit ve izopropil alkol çözeltileri (1:3 oranlarında) içinde 60 dak bekletilerek tekrar etüvde kurutulmuşlardır. Kaplanan ince filmlerin; yüzey morfolojilerini incelemek için SEM, film kalınlıklarını belirlemek için optik profilometre kullanılmıştır.



**Şekil 5.9:** a) 12 saat ultrasonik banyoda karıştırma sonrası b) santrifüj sonrası çözeltilerin görünümü

### Vakum Filtrasyon Yöntemi ile TDKNT'lerin Kaplanması

Organik güneş hücrelerinde geçirgen elektrot olarak kullanılacak olan TDKNT'lerin temizlenmiş cam altlıklar üzerine kaplanması için vakum filtrasyon işlemi de uygulanmıştır. TDKNT'ler, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve deiyonize su (DI) ile (1 mg TDKNT / 20 ml DI / 10 mg SDS) ultrasonik banyoda iki saat, manyetik karıştırıcı da ise 24 saat karıştırılmışlardır. Daha sonra her iki karıştırıcı ile hazırlanan çözeltiler, 6000 rpm hızda 60 dak santrifüj işlemine maruz bırakılmıştır. askıda kalan ve dibe çöken karbon nanotüpler dikkatli bir şekilde mikro pipet ile ayrıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 4,6 ve 6 ml alınarak 30 ml DI su ile karıştırılmış ve farklı TDKNT derişimlerinde (sırasıyla 0.23 ve 0.3 mg TDKNT / 30 ml) çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler, selüloz ester membran filtreden süzölmüş ve 40 ml DI su ile yıkanarak KNT yüzeyinde kalan SDS'ler uzaklaştırılmıştır. Homojen bir şekilde TDKNT ile kaplı olan membran, 80 °C'de 10 dak kurutulmuş ve tekrar DI su ile yıkanarak yüzeydeki SDS'ler tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, TDKNT kaplı membran temizlenmiş cam altlık üzerine aktarılmış, aseton buharı ile muamele edilerek 1 saat süre ile aseton çözeltisi içinde bekletilmiştir. Bu işlem dört kez tekrarlanarak membran filtrenin cam yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Cam altlık üzerine kaplanan TDKNT ince filmler, yüzey dirençlerinin azaltılması için nitrik asit ve izopropil alkol çözeltileri (1:3 oranlarında) içinde 60 dak bekletilerek tekrar etüvde kurutulmuşlardır. Kaplanan ince filmlerin; yüzey morfolojilerini incelemek için SEM, film kalınlıklarını belirlemek için ise optik profilometre kullanılmıştır.

#### 5.3.2.3 Pedot:PSS Kaplanması

TDKNT kaplı cam altlık üzerine; hol taşıyıcı iletken olarak PEDOT:PSS (polistren-sulfonik asit katkılanmış poly (etilen-dioksitiyofen)) (Şekil 5.10), dönele kaplama tekniğı (Şekil 5.11) uygulanarak 2000 rpm hızında 1 dak süre ile kaplanmış ve 150 °C sıcaklıktaki etüvde 30 dak kurutulmuştur.



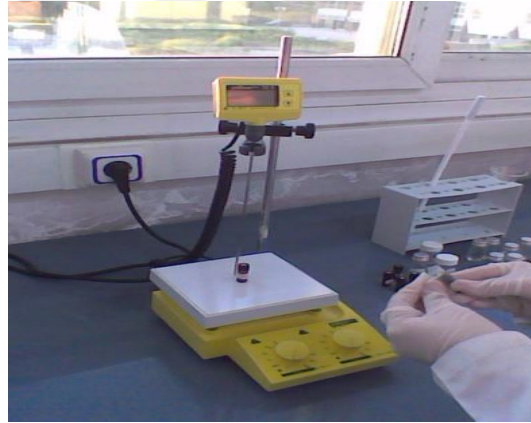
Şekil 5.10: PEDOT:PSS'in kimyasal yapısı



**Şekil 5.11:** İnce film kaplamada kullanılan dönele kaplama (spin coating ) cihazı

#### 5.3.2.4 P3HT/PCBM Çözeltilerinin Hazırlanması ve Film Kaplanması

Organik PV'lerde hücre verimi % 11 değerlerine ulaşmıştır. Verimin artmasında, aktif tabaka olarak kullanılan donör ve akseptör en önemli rolü üstlenmektedir. Tez çalışması kapsamında, aktif tabakada donör olarak P3HT polimeri ve akseptör olarak ise PCBM kullanılmıştır. Bu amaçla, klorobenzen ile P3HT ve PCBM çözeltileri hazırlanmış ve 1:1 oranlarında karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde etmek için bir gün süre ile manyetik karıştırıcıda (Şekil 5.12) çözeltiler karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler, PEDOT:PSS ve TDKNT kaplı altlıklar üzerine dönele kaplama tekniği uygulanarak 1500 rpm hızında 1 dak süre ile kaplanmışlardır.



**Şekil 5.12:** Manyetik karıştırıcı

#### 5.3.2.5 Metal Buharlaştırması

Son aşama ve iletken elektrot olarak olarak 100 nm alüminyum, Vaksis firmasından alınan fiziksel buhar biriktirme sistemi (Şekil 5.13) kullanılarak aktif tabaka üzerine buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi, mbar basınç altında gerçekleştirilmiştir.





**Şekil 5.13:** Fiziksel buhar biriktirme sistemi

### 5.3.3 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu

Hazırlanan PV hücreler, Şekil 5.14’de gösterilen güneş simülatörü ile karakterize edilmiş, akım-voltaj eğrileri ise Keithley 2400 cihazı ile kaydedilmiştir.



**Şekil 5.14:** Keithley 2400 ve güneş simülatörü cihazları



## 6 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Çok hızlı gelişen teknolojinin gereği olarak enerji tüketiminin ve bunun paralelinde enerji ihtiyacının arttığı dünyamızda, fosil yakıtlarının kullanımının azalması nedeniyle yenilenebilir enerjiye olan yatırımlar hızla artmaktadır. Güneş enerjisini elektrik akımına dönüştüren düzenekler olan güneş pillerine yönelik araştırmalar hızla ilerlemekte ve oluşturulan teknoloji birikimi ürün olarak, tüketiciye yaygın bir şekilde ulaşmaktadır. Anorganik tabanlı güneş pilleri, başta silisyum ve kadmiyum tellür olmak üzere, yüksek ısı ve hassasiyet isteyen kristallenme prosesinden geçerek üretildiklerinden ve şekillendirme sırasında çok malzeme harcandığından, üretim maliyetleri yüksektir. Ancak, verimleri son 50 yıldır sistematik olarak arttırıldığından, halen en çok tercih edilen malzemelerdir. Bu sistemlerin verimleri yakın gelecekte % 20-25 civarına çıkabilir. Organik güneş pilleri konusundaki çalışmalar ise yaklaşık 10 yıldır devam etmekte ve bu kısa süreye rağmen verimlilikleri şu an % 11'e ulaşmaktadır. Organik güneş pillerinin akademik gelişme potansiyali halen çok yüksektir ve üretim maliyetinin düşük olması, esnekliği sebebiyle ticari olarak da dikkat çekmektedir.

Organik güneş pillerinin verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerin en önemlisi, aktif tabakada (ışığı absorplayan katman) kullanılacak polimerik malzemenin optik ve elektronik özellikleridir. Aktif tabakada elektron verici ve elektron alıcı olmak üzere iki tip molekül bulunur. Elektron alıcı molekül şimdiye kadar yapılan araştırmaların genelinde çözünür bir fulleren türevidir olan PCBM olarak belirlenmiştir. Elektron verici molekül ise genellikle konjüge bir polimerdir ve yaygın olarak P3HT kullanılmaktadır. Bir diğer önemli faktör ise optik geçirgenliği sağlayan elektrottur. Yaygın olarak kullanılan geçirgen elektrot indiyum kalay oksit (ITO)'tir. Ancak, ITO kaplı camlar sadece pahalı değil, mekanik olarak da kırılabilirler. Ayrıca, sert ve pürüzlü yüzeye sahip olduklarından başka malzemelerle ( pürüzlülüğü az, PEDOT:PSS gibi) kaplanmaları gerekir. Daha da önemlisi, İTO'nun iletkenliğinin düşük olması güneş pili doluluk faktörünü düşürmektedir. Bu durum, özellikle büyük ölçekli PV uygulamalarında, güneş pili performansını olumsuz etkilemektedir. Son yıllarda, ITO yerine kullanılacak elektrot malzemeleri

konusunda çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Optik geçirgenlikleri, elektriksel ve esneklik gibi eşsiz özellikleri ile karbon nanotüpler (KNT), ITO'nun yerine kullanılabilir çok iyi bir alternatiftir.

Tez çalışmasının hedefi, TDKNT'lerin geçirgen elektrot olarak organik güneş pillerinde kullanılmasıdır. Bu kapsamda, MgO üzerine impregne edilmiş demir katalizörü ve kimyasal buhar birikimi yöntemi kullanılarak tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) üretilmişler, kimyasal oksidasyon işlemi ile saflaştırılmışlardır. Elde edilen TDKNT'ler; termogravimetrik analiz (TGA) sistemi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve raman spektroskopisi ile karakterize edilerek geçirgen elektrot olarak kullanımları incelenmiştir. Bu amaçla TDKNT'ler, dönül kaplama ve vakum filtrasyon teknikleri uygulanarak cam altıklar üzerine kaplanmış, üzerine hol taşıyıcı iletken olarak PEDOT:PSS, donör-akseptör olarak P3HT:PCBM ve iletken olarak alüminyum kaplanarak güneş pilleri elde edilmiştir.

## **6.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Üretim Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

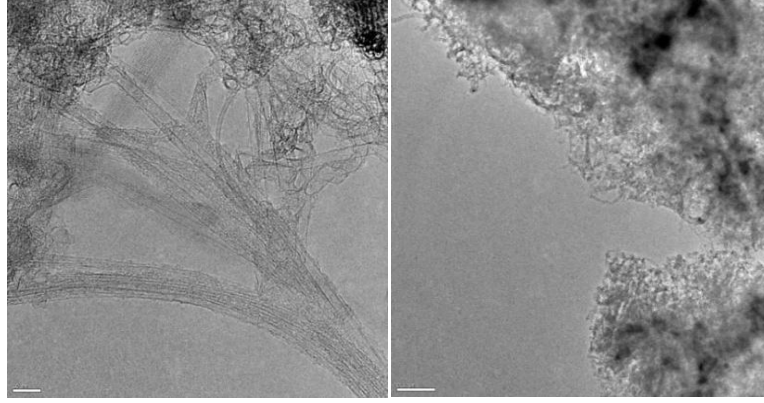
Fe katalizörü, MgO destek malzemesi ile asetilen gazı kullanılarak, kimyasal buhar birikimi yöntemine göre tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) 800 C sıcaklıkta, 30 dakikada üretilmiştir. İstenmeyen bileşenleri yapıdan uzaklaştırmak için saflaştırma işlemi 3M HNO<sub>3</sub> ile 3 saat muamele edilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karbon nanotüp olup olmadığını kanıtlamak için TEM, Raman spektroskopisi ve TGA kullanılarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

### **6.1.1 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Elektron mikroskobu, genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Geçirimli elektron mikroskobu'nda numune içinden geçen elektronların kırınımıyla numunenin kristal yapısı da belirlenir.

Bu çalışmada, 800 °C 'de üretilen ve TDNT olduğu düşünülen örneklerin TEM analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 6.1'de TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.1 incelendiğinde, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle üretilen yapıların KNT'lerin çaplarının yaklaşık 1.5-5 nm aralığında ve çok saydam bir görünümde olduğu belirlenmiştir. Her iki görüntüde bulunan karartıların safsızlıklardan kaynaklandığı

düşünülmektedir. Elde edilen bu bulgulara göre, KNT'lerin TDKNT olduğu sonucuna varılmıştır.



**Şekil 6.1:** TDKNT'lerin TEM görüntüleri

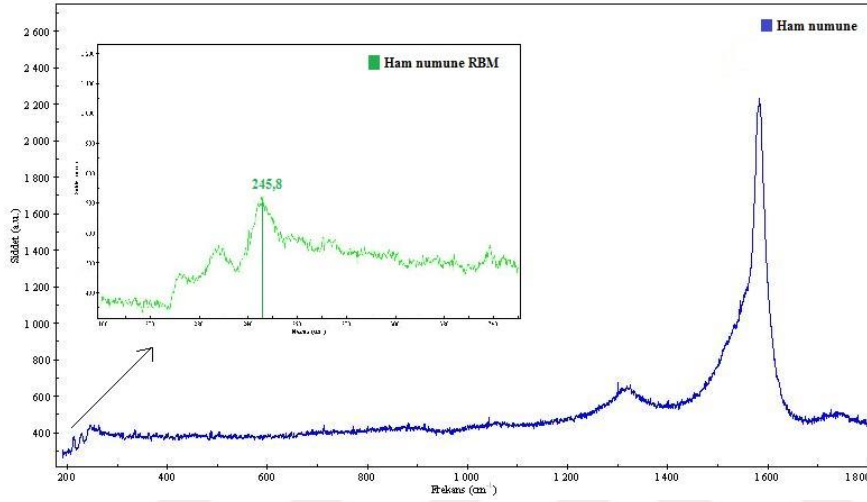
### 6.1.2 Raman Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Raman spektroskopisi, KNT yapıların karakterizasyonu için çok güçlü bir tekniktir. Raman Spektrumları, genellikle bir lazer kaynağından belli bir dalga boyunda gönderilen ışının, üzerine gönderildiği molekülle etkileşmesi sonucu farklı dalga boyunda (farklı enerji seviyesinde) saçılması ve enerji seviyesindeki farktan yola çıkarak yapı belirlenmesi esasına dayanır. Işın kaynağı olarak Raman spektroskopisinde farklı dalga boyları kullanılır, bunlar; 514.5, 633, 785 ve 1064 nm.

Bu yöntem ile daha çok nitel analiz yapılır. Moleküllerin yapısında bulunan  $-C=C-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-N=N-$ ,  $-S-S-$ ,  $-C-O-C-$  türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman bandlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir. Bu nedenle, KNT'lerin yapısının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. G-band'ın şiddetliliği, yapının  $sp^2$  hibritleşmesine sahip olduğunu gösterirken, D-band, yapıdaki kusurların (pentagonal ve hegzagonal halkalar, karbon nanotüpün açık uçları, yapıdaki kırılmalar ve hatalar,  $sp^3$  bağ yapısına sahip karbon vb.) varlığını ifade eder. G'-band, D-band'in ikinci bir yansımasıdır. RBM band ise, sadece karbon nanotüpe özgü bir band olup, TDNT yapıda görülmekte ve G-band gibi diğer  $sp^2$  hibritleşmesine sahip yapılarda görülmemektedir. Bu nedenle belirleyicidir ama ÇDNT'lerin spektroskopisinde genellikle rastlanmaz. Lazerin dalga boyu ile bandların pik şiddeti doğru orantılı olup, özellikle RBM pikleri dalga boyu

büyükçe daha net gözlemlenebilmektedir. Fakat piklerin birbirine oranı sabit kalmaktadır.

Elde edilen numunelerin Raman spektrumları, 633 nm dalga boylu He-Ne ışını kullanılan Raman spektroskopisinde elde edilmiş ve Şekil 6.2’de verilmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde genellikle TDKNT’ye özgü ve özellikle RBM bandında oluşan spektrum üretilen numunede gözlemlenmiştir.



Şekil 6.2: TDKNT’lerin Raman spektrumları

Raman spektroskopisindeki diğer bir önemli husus, KNT’lerin, TDKNT ve ÇDKNT özelliğine bağlı olarak G-band ve D-band spektrumlarındaki farklılıktır. TDKNT’lerde G-bandında gözlenen pikin şiddeti D-bandında gözlenen pikin şiddetinden daha yüksektir.

Şekil 6.2 incelendiğinde 800 °C sıcaklıkta üretilen KNT’lerin D-bandında gözlenen pik şiddetlerinin G-bandında gözlenen pik şiddetinden daha düşük olduğu bu nedenle bu sıcaklığında üretilen KNT’lerin TDKNT olduğu bu bulgularla da kanıtlanmıştır. RBM bandında gözlenen pikin bir diğer özelliği ise aşağıdaki formül ile TDKNT çap değerlerinin hesaplanmasını sağlamasıdır.

$$\omega(cm^{-1}) = A / dia(nm) + B(cm^{-1}) \quad (6.1)$$

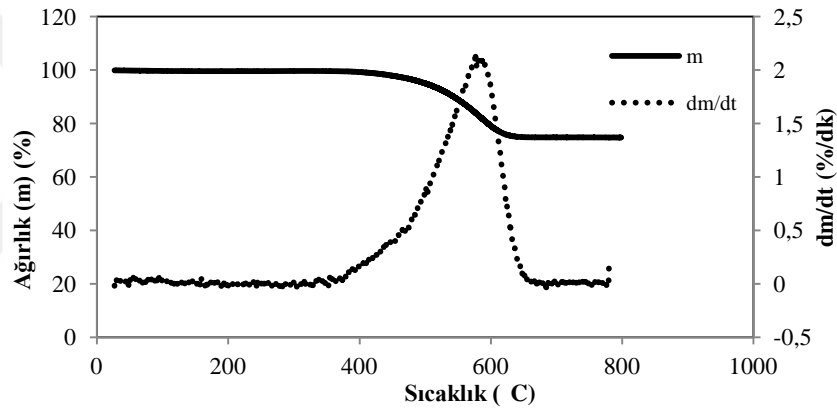
### 6.1.3 Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Literatürde yapılan deneysel ve teorik çalışmalar incelendiğinde, karbon nanotüp yapısında bulunan diğer karbonlu yapılar ile metalik kirliliklerin yanma sıcaklığının; TGA cihazında kullanılan gazların bileşimine ve miktarlarına, KNT çapına ve yapı içindeki metal miktarına göre değiştiği bilinmektedir. Katalizör olarak kullanıldıktan

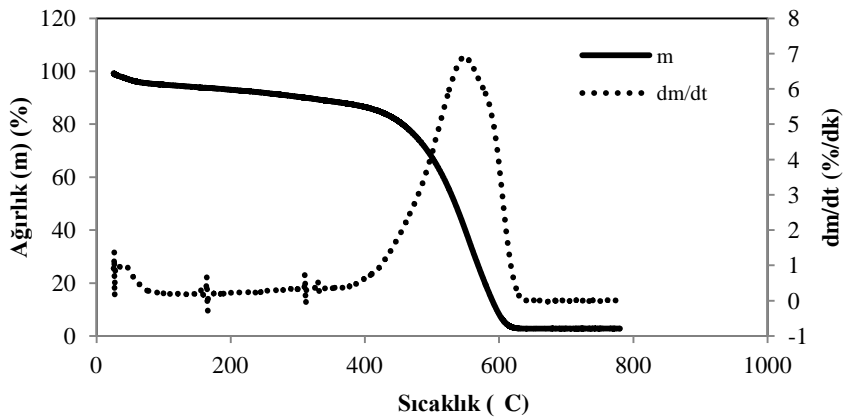
sonra yapıda kalan metal yanma tepkimesini hızlandırmakta ve beklenenden daha düşük sıcaklıkta karbonun yanmasını sağlamaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, TG analizlerin genellikle, hava yada içinde az miktarda oksijen bulunduran inert gaz ortamında, 5-30 °C/dak ısıtma hızları ile 500-1000 °C sıcaklıklara çıkılarak gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda geriye kalan, yapı içerisindeki metal miktarıdır.

Bu bulgular doğrultusunda, 800 °C sıcaklıkta üretilen ve saflaştırılan KNT numunelerinin hava ortamında TG analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekil 6.3 incelendiğinde; üretilen TDKNT’lerin karbon içeriği % 46,8’dir (Şekil 6.3 a). Saflaştırma işlemi sonrası TDKNT’lerin metal içeriğinin ise % 1,2 olduğu ve % 98,8 saflıkta KNT’lerin elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 6.3b).



(a)



(b)

**Şekil 6.3:** TDKNT’lerin TGA eğrileri a) saflaştırmadan önce b) saflaştırmadan sonra

## **6.2 Tek Duvarlı Karbon Nanotüp İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

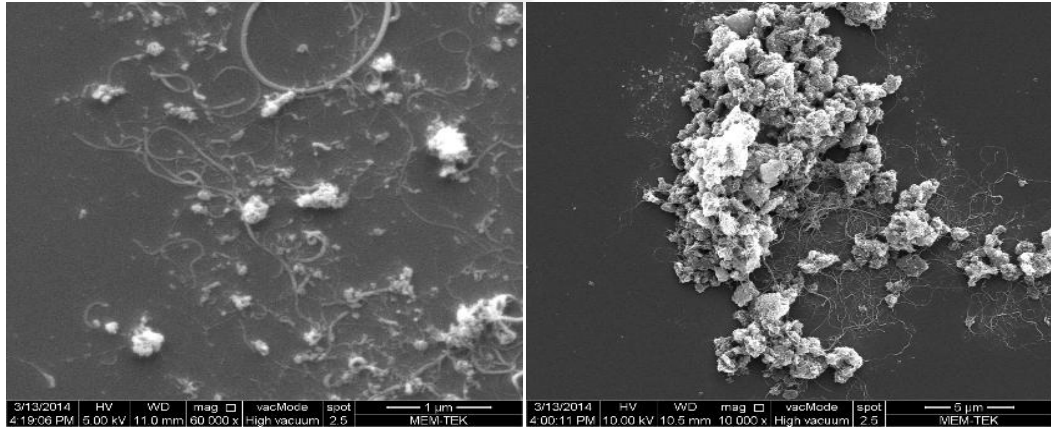
### **6.2.1 Dönel Kaplama ile Elde Edilmiş TDKNT İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Organik güneş hücrelerinde geçirgen elektrot malzemesi olarak kullanılacak TDKNT'lerin ince film olarak hazırlanabilmeleri amacıyla uygun çözücüler seçilmiştir. Bunlar; diklorobenzen (DCB), dikloroetan (DCE), dimetil formamit (DMF) ve N-metil-2-pirolidin (NMP) çözücüleridir. TDKNT'ler bu çözücüler içinde iki farklı işlem ile karıştırılmışlardır. Birinci işlem olarak, TDKNT'ler DCE ve DCB çözeltileri (0,1 mg KNT/1 ml çözücü) ile ultrasonik banyoda (120 W) 12 saat karıştırılmışlardır. Daha sonra 6000 rpm hızda 60 dakika süre ile santrifüj işlemi uygulanmıştır. İkinci işlem olarak ise TDKNT'ler, DMF ve NMP çözücülerini kullanarak ultrasonik homojenizatör (750 W) ile 30 dak karıştırılmışlar ve 6000 rpm hız, 60 dak süre ile santrifüj edilmişlerdir. Santrifüj işleminde büyük ve askıda kalan KNT'ler çökeltilerek çözeltiden ayrıştırılmışlardır. Beş gün boyunca bekletilen çözeltiler, 6000 rpm hız ve 30 dak süre ile santrifüj edilmişler ve çözeltilerin üst fazı kaplama işleminde kullanılmak üzere ayrılmıştır. DCE, DCB, NMP ve DMF çözücülerinde çözünen TDKNT'ler, dönel kaplama tekniği uygulanarak 1500 rpm hızında 60 sn süre ile 15, 30, 50 ve 75 kez olmak üzere temizlenmiş altlık camlar üzerine kaplanmışlardır. Kaplama işleminden sonra, numuneler 80 °C sıcaklıktaki etüvde 30 dak kurutulmuşlardır. Yüzey dirençlerini azaltmak için ise nitrik asit ve izopropil alkol çözeltileri (1:3 oranlarında) içinde 60 dak bekletilerek tekrar etüvde kurutulmuşlardır. Kaplanan ince filmlerin; yüzey morfolojilerini incelemek için SEM, film kalınlıklarını belirlemek için ise optik profilometre kullanılmıştır.

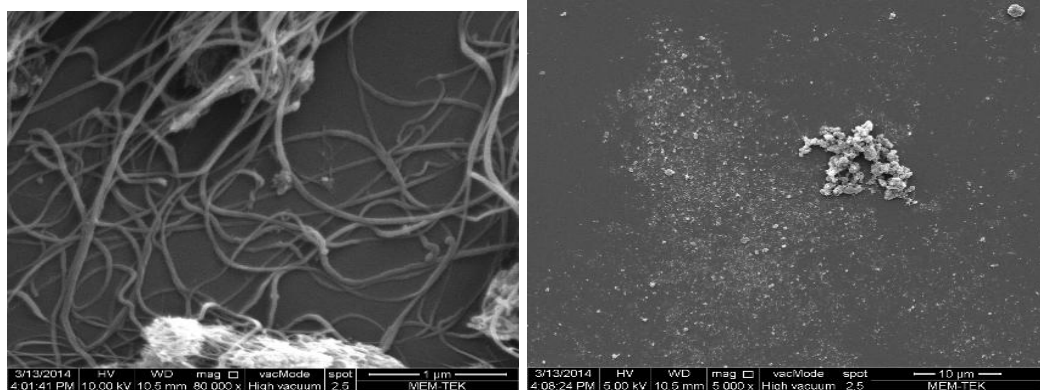
#### **6.2.1.1 Dimetilformamit (DMF) ile TDKNT İnce Film Hazırlama**

TDKNT'lerin DMF ile ultrasonik homojenizatör kullanılarak hazırlanan çözeltilerinden 15 ve 30 kez kaplanarak hazırlanan ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Şekil 6.4 incelendiğinde, 15 kez kaplama işlemi sonucu elde edilen ince filmlerde, KNT'lerin cam yüzey üzerine homojen olarak dağılmadığı ve yüzeyin her bölgesinde KNT'lerin bulunmadığı belirlenmiştir (Şekil 6.4a). 30 kez gerçekleştirilen işlemde ise KNT'lerin yüzeyi daha çok kapladığı (Şekil 6.4b), ancak yeterli olmadığı, özellikle “pil ölçümleri” sonuçları ile belirlenmiştir. Pil hazırlanması ve karakterizasyonu aşamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik

Bölümü Organik Elektronik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Pil hazırlama işlemi sırasıyla; TDKNT'ler ile kaplanmış cam yüzey üzerine PEDOT-PSS dönele kaplama tekniği ile kaplanarak 150 °C de 10 dakika süre ile tavllanmış, daha sonra P3HT ve PCBM içeren çözeltiler; 1:1 oranında hazırlanarak dönele kaplama tekniği ile kaplanmış ve son aşama olarak alüminyum, fiziksel buhar birikimi yöntemi uygulanarak organik güneş pilinin üst tabaka filmini oluşturmuştur. 15 ve 30 kez kaplanarak elde edilmiş TDKNT ince filmlerin profilometre ile kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda 15 kez kaplanan filmin kalınlığı 12 nm, 30 kez kaplananın ise 20 nm olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen pillerin karakterizasyonu ise güneş similatörü, AM 1.5'te yapılan ölçümler sonucunda organik güneş pillerin verimlerinin 0.1'den düşük olduğu tespit edilmiştir. Verim düşüklüğünün en önemli sebebi, karbon nanotüplerin cam yüzey üzerine dağılırken birbirleri ile bağlantılarının çok düşük olması ve bu nedenle boşluk'ların elektrot malzemesini geçememesi olarak düşünülmektedir.



(a)



(b)

**Şekil 6.4:** DMF ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)15 kez kaplama b) 30 kez kaplama

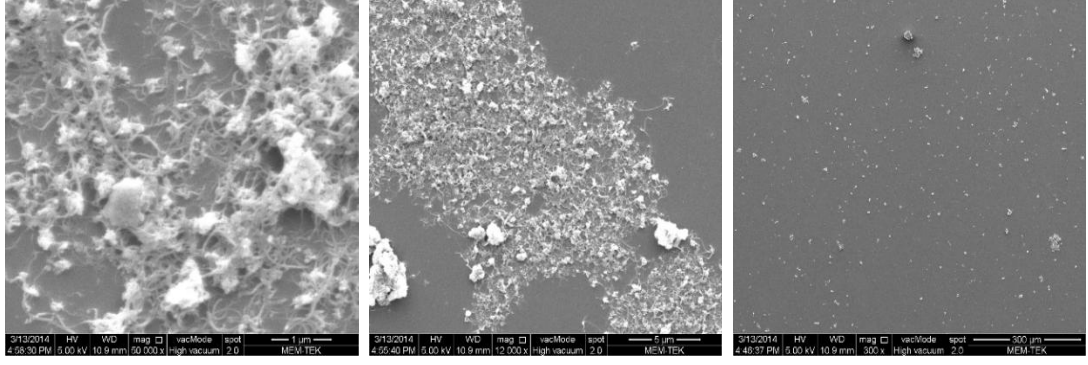
### **6.2.1.2 Diklorobenzen (DCB) ile TDKNT İnce Film Hazırlama**

TDKNT'lerin DCB ile hazırlanan çözeltilerinden 15, 30, 50 ve 75 kez kaplanarak elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.5'te verilmiştir. Şekil 6.5 incelendiğinde, DMF ile hazırlananlara göre DCB çözeltisi ile hazırlanan KNT'lerin daha iyi çözündüğü, bu nedenle cam yüzeyler üzerine daha homojen şekilde dağıldıkları ve kaplama sayısının artmasıyla dağılım sayılarının da arttığı belirlenmiştir. Ancak, kaplama sayısındaki artışa oranla pil verimlerinde iyileşmeler görülmüş olsa da film kalınlığının yeterli olmadığı ve pil verimlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir ( $< 0.1$ ). Pil verimlerinin düşük olma sebebinin, KNT'lerin yüzey üzerinde homojen dağılmalarına rağmen istenilen kalınlıkta ince filmlerin oluşmadığı, hollerin taşınmasını sağlayan nanotüp bağlantılarının da çok zayıf olduğu yada bazı bölgelerde olmadığı ve bu nedenle hol taşınması sırasında kısa devreler oluştuğu düşünülmektedir.

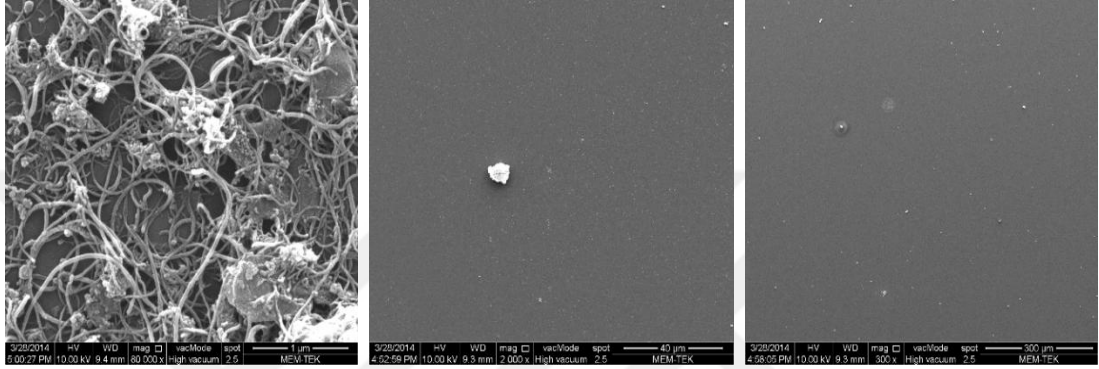
### **6.2.1.3 Dikloroetan (DCE) ile TDKNT İnce Film Hazırlama**

TDKNT'lerin DCE ile hazırlanan çözeltilerinden 30, 50 ve 75 kez kaplanarak elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.6 incelendiğinde, DCE ile hazırlanan KNT'lerin de cam yüzey üzerine oldukça homojen olarak dağıldığı ve kaplama sayısındaki artışa bağlı olarak dağılım sayılarının da arttığı belirlenmiştir. Ancak, kaplama sayısındaki artışa oranla pil verimlerinde iyileşmeler görülmüş olsa da film kalınlığının yeterli olmadığı ve pil verimlerinin düşük olduğu ( $< 0.1$ ) tespit edilmiştir. Pil verimlerinin düşük olma sebebinin, KNT'lerin yüzey üzerinde homojen dağılmalarına rağmen istenilen kalınlıkta ince filmlerin oluşmadığı, hollerin taşınmasını sağlayan nanotüp bağlantılarının da çok zayıf olduğu yada bazı bölgelerde olmadığı ve bu nedenle hol taşınması sırasında kısa devreler oluştuğu düşünülmektedir.

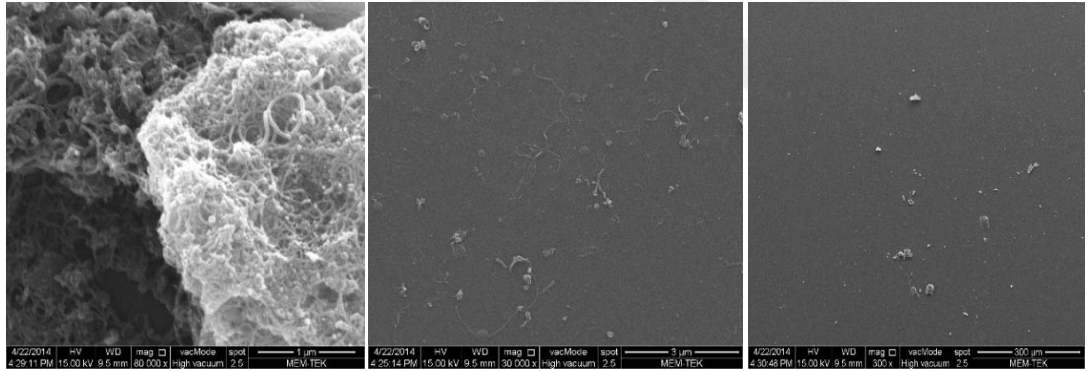




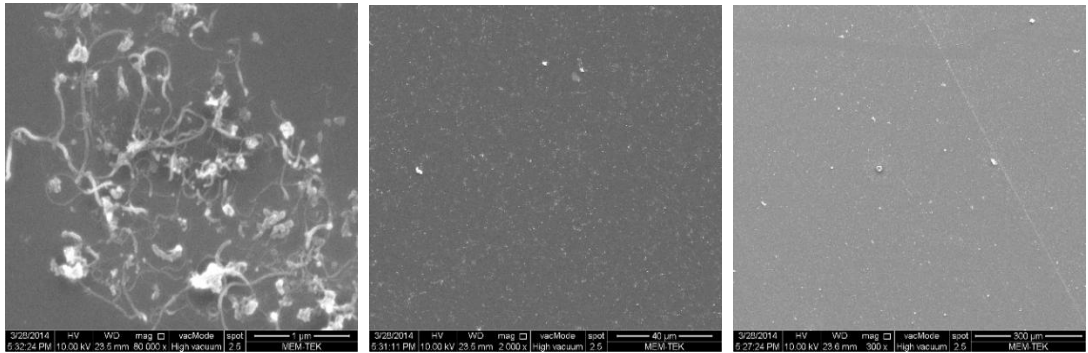
(a)



(b)

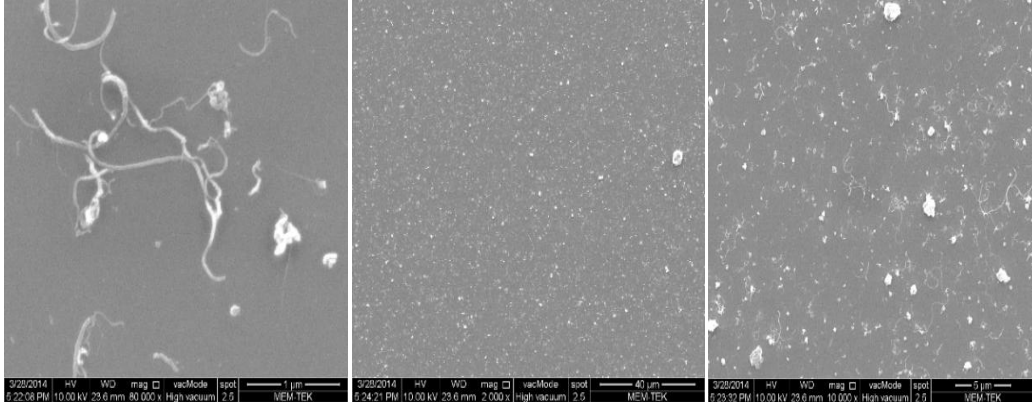


(c)

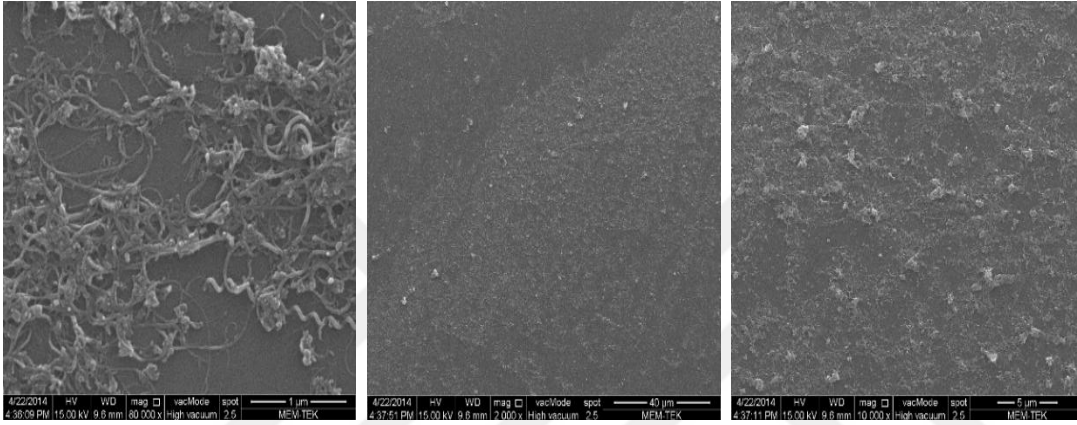


(d)

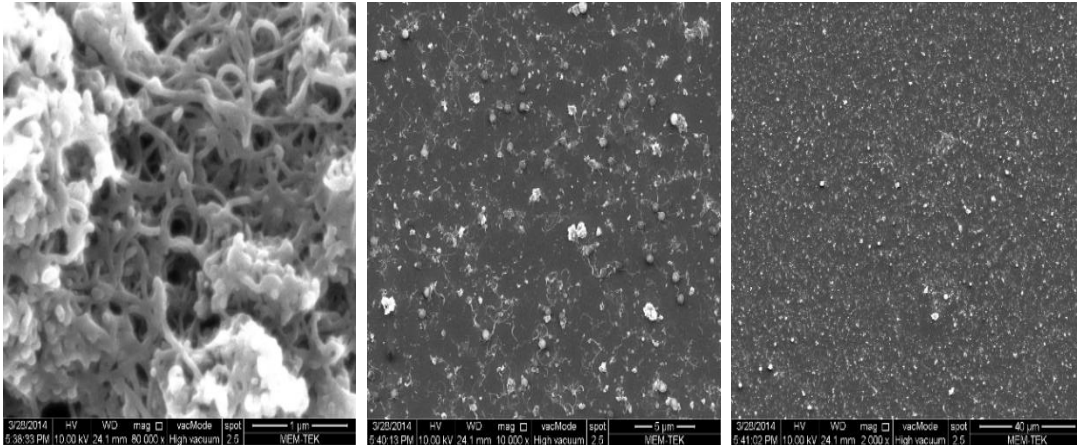
**Şekil 6.5:** DCB ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)15 kez kaplama b) 30 kez kaplama c)50 kez kaplama d) 75 kez kaplama



(a)



(b)



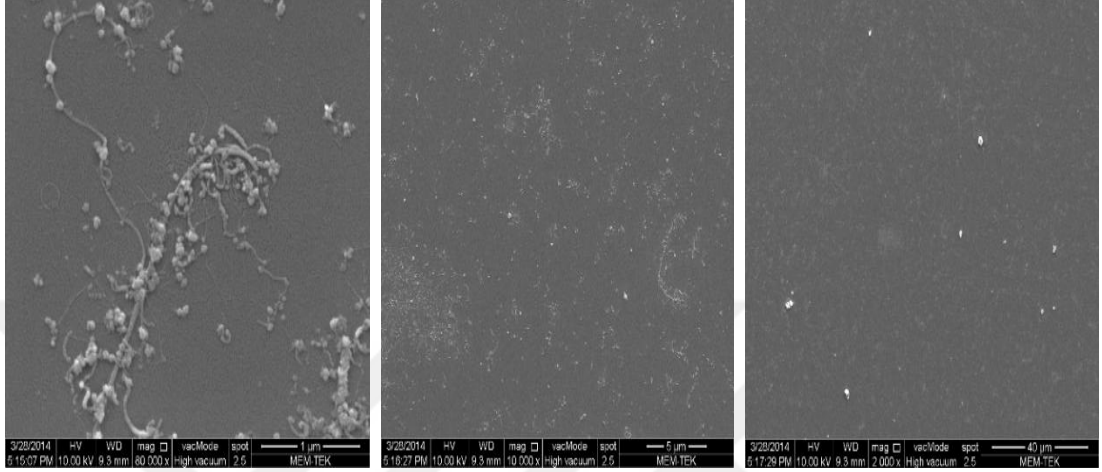
(c)

**Şekil 6.6:** DCE ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)30 kez kaplama b) 50 kez kaplama c)75 kez kaplama

#### 6.2.1.4 N-Metil-2 Prolidin (NMP) ile TDKNT İnce Film Hazırlama

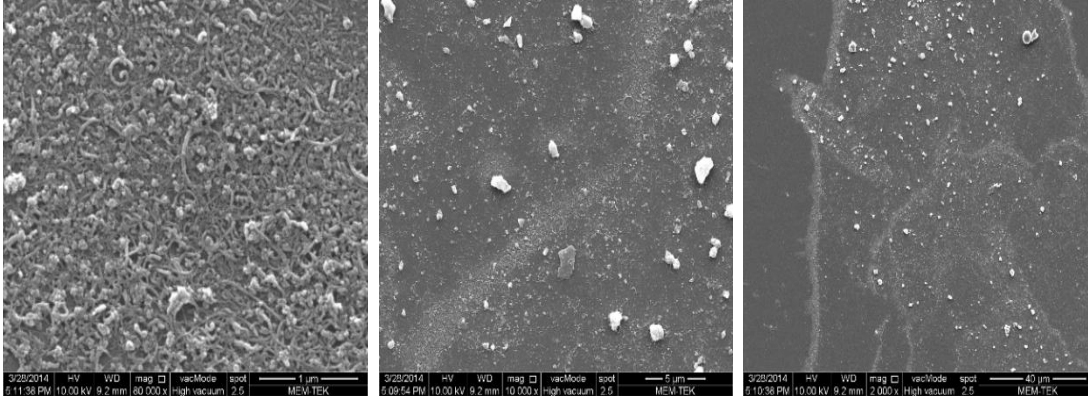
TDKNT'lerin NMP ile hem ultranik banyoda hem de ultrasonik homojenizatör kullanılarak karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik banyo kullanılarak hazırlanan çözeltiden dönel kaplama ile 50 kez kaplanarak elde edilen ince filmin

SEM görüntüleri Şekil 6.7’de verilmiştir. Şekil 6.7 incelendiğinde, NMP ile hazırlanan KNT’lerin cam yüzey üzerinde homojen olarak dağılmadığı ve ultrasonik banyoda karıştırma işleminin NMP ile KNT çözeltisi hazırlanmasına uygun olmadığı tespit edilmiştir.

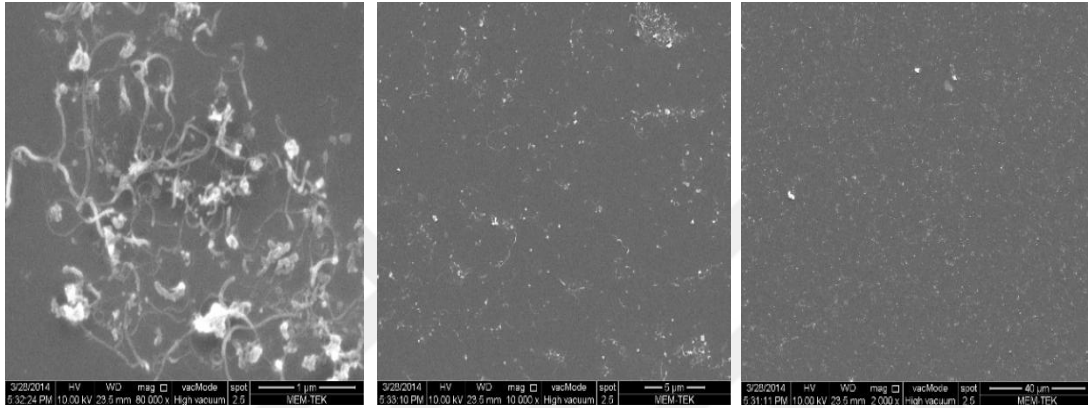


**Şekil 6.7:** NMP ile hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri (50 kez kaplama)

Ultrasonik hoojenizatör kullanılarak hazırlanan çözeltiden dönel kaplama ile 50 ve 75 kez kaplanarak elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri ise Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekil 6.8 incelendiğinde,, NMP ile hazırlanan KNT’lerin cam yüzey üzerine oldukça homojen olarak dağıldığı kaplama sayısındaki artışa bağlı olarak dağılım sayılarının da arttığı belirlenmiştir. Ancak, kaplama sayısındaki artışa bağlı olarak pil verimlerinde iyileşmeler görülmüş olsa da film kalınlığının yeterli olmadığı ve pil verimlerinin yaklaşık 0.1 olduğu tespit edilmiştir.



(a)



(b)

**Şekil 6.8:** NMP ile ultrasonik homojenizatör kullanılarak hazırlanmış KNT ince filmlerin SEM görüntüleri a)50 kez kaplama b) 75 kez kaplama

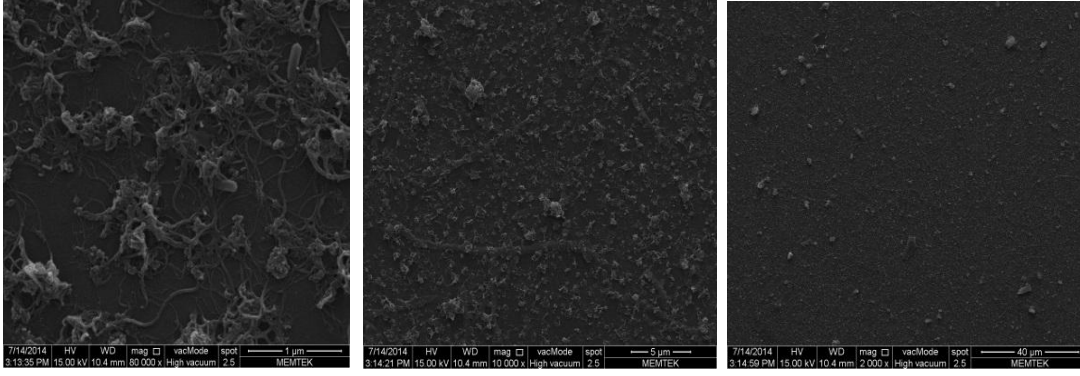
Dört farklı çözelti ile yapılan çalışmalarda, KNT'lerin ultrasonik banyo ve ultrasonik homojenizatör kullanarak karıştırma işlemlerinde homojen çözeltilerin hazırlandığı, dönel kaplama cihazı ile ince filmlerin (75 kaplama) elde edilebildiği, ancak pil verimlerinin oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun temel sebebi, KNT'lerin dönel kaplama yöntemiyle kaplama işleminde tüm yüzeye homojen olarak dağılmalarına rağmen istenilen film kalınlıklarının oluşturulamaması, nanotüplerin birbirleri ile bağlantısının bulunmaması nedeniyle hol taşınımında sürekliliği sağlayabilecek yolların bulunmaması olarak düşünülmektedir. Diğer önemli parametrelerden biri de KNT'lerin cam yüzeye kaplandığı ve pil haline dönüştürüldüğü ortam farkıdır. Çünkü, pil hazırlama deneyleri, glovebox sisteminin İTÜ Enerji Enstitüsü'nde kurulamamış olması nedeniyle inert ve nemsiz ortamda değil, oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Uygun pil oluşturma ortam koşullarının sağlanamaması nedeniyle hazırlanan pillerin verimleri oldukça düşük tespit edilmiştir.

Hedeflenen pil verimlerine ulaşabilmek için dönel kaplama yöntemi ile istenilen kalınlıkta ve özellikte KNT ince film hazırlama çalışmaları halen devam etmektedir.

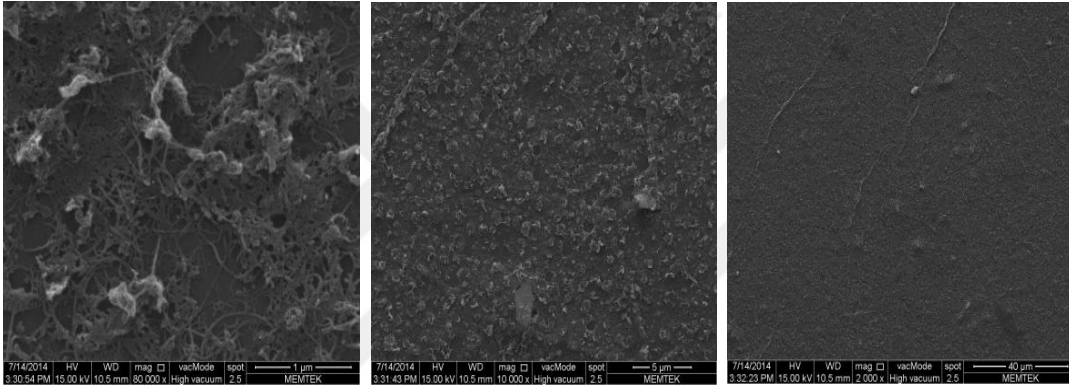
### **6.2.2 Vakum iltirasyon ile Elde Edilmiş TDKNT İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Organik güneş hücrelerinde geçirgen elektrot olarak kullanılacak olan TDKNT'lerin temizlenmiş cam altlıklar üzerine kaplanması için vakum filtrasyon işlemi de uygulanmıştır. TDKNT'ler, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve deiyonize su (DI) ile (1 mg TDKNT / 20 ml DI / 10 mg SDS) ultrasonik banyoda iki saat, manyetik karıştırıcı da ise 24 saat karıştırılmışlardır. Daha sonra her iki karıştırıcı ile hazırlanan çözeltiler, 6000 rpm hızda 60 dak santrifüj işlemine maruz bırakılmıştır. askıda kalan ve dibe çöken karbon nanotüpler dikkatli bir şekilde mikro pipet ile ayrıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 4.6 ve 6 ml alınarak 30 ml DI su ile karıştırılmış ve farklı TDKNT derişimlerinde (sırasıyla 2.53 ve 3.3 mg TDKNT / 30 ml) çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler, selüloz ester membran filtreden süzölmüş ve 40 ml DI su ile yıkanarak KNT yüzeyinde kalan SDS'ler uzaklaştırılmıştır. Homojen bir şekilde TDKNT ile kaplı olan membran, 80 °C'de 10 dak kurutulmuş ve tekrar DI su ile yıkanarak yüzeydeki SDS'ler tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, TDKNT kaplı membran temizlenmiş cam altlık üzerine aktarılmış, aseton buharı ile muamele edilerek 1 saat süre ile aseton çözeltisi içinde bekletilmiştir. Bu işlem dört kez tekrarlanarak membran filtrenin cam yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Cam altlık üzerine kaplanan TDKNT ince filmler, yüzey dirençlerinin azaltılması için nitrik asit ve izopropil alkol çözeltileri (1:3 oranlarında) içinde 60 dak bekletilerek tekrar etüvde kurutulmuşlardır.

TDKNT'lerden farklı derişimlerde (2.53 ve 3.3 mg TDKNT / 30 ml) vakum filtrasyonu ile hazırlanan ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.9 ve 6.10'da verilmiştir. Şekil 6.9 incelendiğinde, 0.23 mg derişime sahip TDKNT kullanılarak vakum filtrasyon ile kaplama işleminde TDKNT'lerin tüm yüzeye homojen olarak dağıldığı görölmektedir. KNT derişimindeki (0.3 mg) artışa bağılı olarak homojen dağılım sayılarında da artış belirlenmiştir (Şekil 6.10).



**Şekil 6.9:** Ultrasonik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (2.53 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.

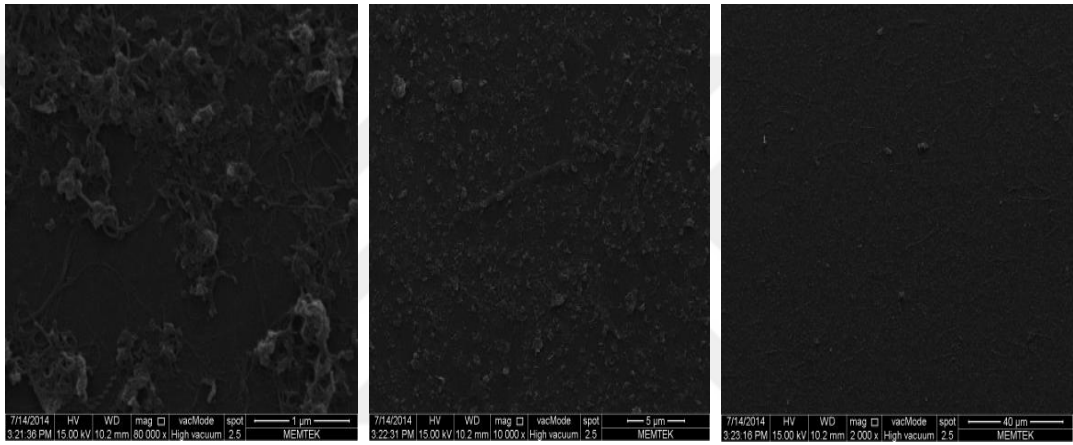


**Şekil 6.10:** Ultrasonik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (3.3 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.

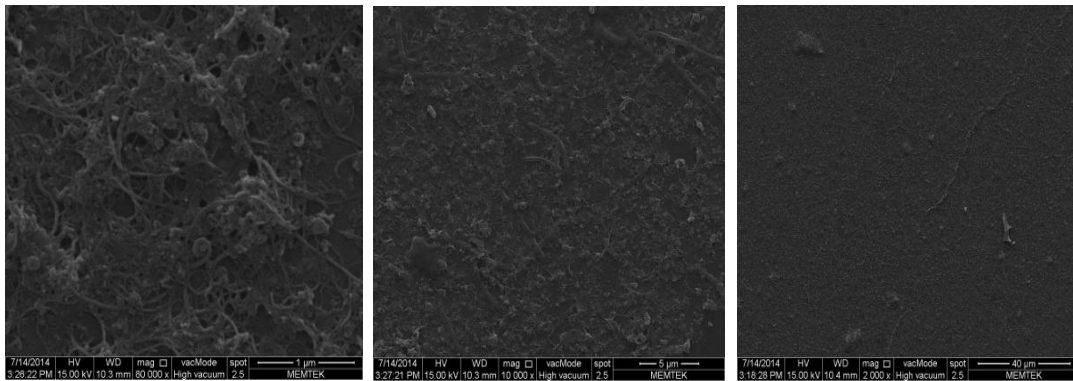
Ayrıca, vakum filtrasyonu ile ince film oluşturma işlemi öncesi TDKNT'ler, sodyum dodesil sülfat (SDS) ve deiyonize su (DI) ile (1.1 mg TDKNT / 2 ml DI / 10 mg SDS) manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmışlar ve 60 dak santrifüj işlemine tabi tutulmuşlardır. Hazırlanan çözeltilerden 4,6 ve 6 ml alınarak 30 ml DI su ile karıştırılmış ve farklı TDKNT derişimlerinde (sırasıyla 2.53 ve 3.3 mg TDKNT / 30 ml) çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler, selüloz ester membran filtreden süzölmüş ve 40 ml DI su ile yıkanarak KNT yüzeyinde kalan SDS'ler uzaklaştırılmıştır. Homojen bir şekilde TDKNT ile kaplı olan membran, 80 °C'de 10 dak kurutulmuş ve tekrar DI su ile yıkanarak yüzeydeki SDS'ler tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, TDKNT kaplı membran temizlenmiş cam altlık üzerine aktarılmış, aseton buharı ile muamele edilerek 1 saat süre ile aseton çözeltisi içinde bekletilmiştir. Bu işlem dört kez tekrarlanarak membran filtrenin cam yüzeyden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Cam altlık üzerine kaplanan TDKNT ince filmler, yüzey dirençlerinin azaltılması

için nitrik asit ve izopropil alkol çözeltileri (1:3 oranlarında) içinde 60 dak bekletilerek tekrar etüvde kurutulmuşlardır.

TDKNT'lerden farklı derişimlerde (2.53 ve 3.3 mg TDKNT / 30 ml) vakum filtrasyonu ile hazırlanan ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 6.11 ve 6.12'de verilmiştir. Şekil 6.11 incelendiğinde, TDKNT'lerin cam yüzey üzerine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. KNT derişimindeki (3.3 mg) artışa bağlı olarak homojen dağılım sayılarında da artış belirlenmiştir (Şekil 6.12).



**Şekil 6.11:** Manyetik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (2.53 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri



**Şekil 6.12:** Manyetik karıştırma ve vakum filtrasyonu ile elde edilen TDKNT (3.3 mg) ince filmlerin SEM görüntüleri.

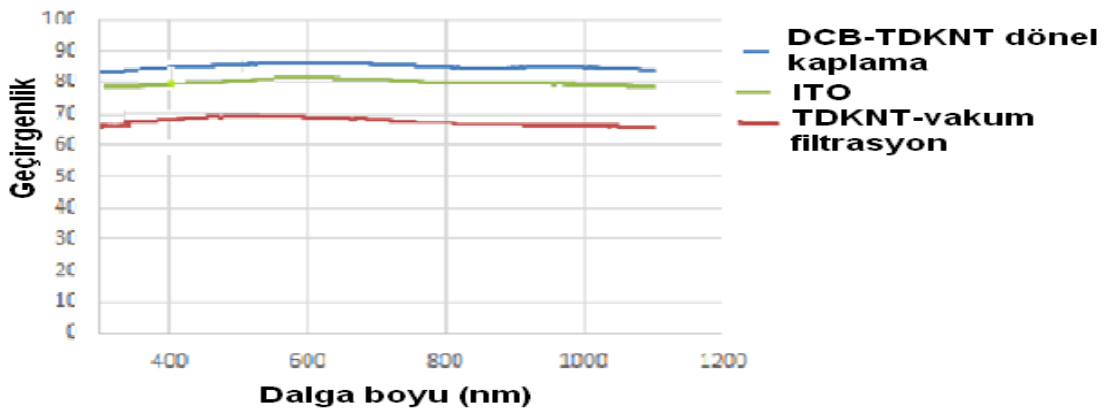
Vakum filtrasyon tekniği uygulanarak elde edilen TDKNT ince filmlerin pil verimleri düşük yaklaşık olarak 0.1 civarında olduğu bulunmuştur. Düşük verimliliğe sebep olan etkenler:



Uygun pil oluşturma ortam koşullarının (glovebox içinde düşük nem ve oksijen) sağlanamaması ve oda koşullarında hazırlanan pillerin oksitlenmesi TDKNT'lerin metalik yada yarı iletken özelliklerin belirlenememesi olarak sayılabilir.

### 6.3 TDKNT'lerin Işık Geçirgenlik Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Işık geçirgenliği güneş pilleri için önemli bir faktördür. Işık geçirgenliği malzemenin elektriksel özelliğini etkiler. Güneş hücrelerinde aktif bölgeye geçen elektronların fazla olması, daha çok elektronun eşik enerjisini aştığı anlamına gelmektedir. Böylece daha çok elektriksel yük serbest hale geçerek elektriksel iletkenlik ve pil verimi artar. DCE ve NMP çözücüleri (0,1 mg KNT/ 1ml çözücü) ile dönel kaplama yöntemiyle hazırlanan TDKNT'ler ile ITO kaplı cam malzemelerin ışık geçirgenlikleri UV cihazında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde ITO kaplı camların (referans) ışık geçirgenlikleri yaklaşık olarak 550 nm %86 civarında olduğu görülmüştür (şekil 6.3). Dönel kaplama ve vakum filtrasyon ile hazırlanan çözeltilerin cam yüzey üzerine kaplamaları sonucunda yapılan ışık geçirgenlik ölçümleri şekil 6.13 te verilmiştir. Yaapılan ölçümlerde dönel kaplama yöntemiyle gerçekleştirilen ölçümlerde ışık geçirgenliği ITO ve vakum filtrasyon yöntemine göre daha iyi olduğu görülmüştür. Vakum filtrasyon tekniği ile elde edilen ince filmlerin kalınlıklarının 2.53 KNT derişimi için 20 nm, 3.3 KNT derişimi için ise 30 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, ışık geçirgenliklerinin, yüzey üzerindeki KNT miktarının artmasıyla ITO ve dönel kaplama tekniği ile elde edilen ince filmlere göre daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 6.13: TDKNT ve ITO kaplı camların ışık geçirgenlikleri



#### 6.4 Fotovoltaik Hücre Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TDKNT'ler, dönel kaplama ve vakum filtrasyon teknikleri uygulanarak cam altıklar üzerine kaplandıktan sonra, üzerine hol taşıyıcı iletken olarak PEDOT:PSS, donör-akseptör olarak P3HT:PCBM ve iletken olarak alüminyum kaplanarak güneş pilleri elde edilmiştir. Elde edilen hücreler güneş similatörü ile AM 1.5'te aydınlatılma yapılarak ve elde edilen akım-gerilim eğrisinden kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) ve açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), dolun faktörü (FF), güç çevirim verimi ( $\eta$ ), seri ve paralel dirençleri gibi parametrelerin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Dönel kaplama işlemi ile elde edilen TDKNT'ler (0.1 mg KNT/ 1ml DCB) için hazırlanmış pillerin akım yoğunluğu  $J_{sc}=1.21 \text{ mA/cm}^2$ , açık devre gerilimi,  $V_{oc}=632 \text{ mV}$ , dolun faktörü,  $FF=0.121$  ve pil verimi 0.098 olarak bulunmuştur (Şekil 6.14).

Vakum filtrasyon işlemi ile elde edilen TDKNT'ler (2.53 mg) için hazırlanmış pillerin akım yoğunluğu  $J_{sc}=1,51 \text{ mA/cm}^2$ , açık devre gerilimi,  $V_{oc}=632 \text{ mV}$ , dolun faktörü,  $FF=0.124$  ve pil verimi 0.12 olarak bulunmuştur (Şekil 6.14).

#### 6.5 Genel Sonuçlar

Kimyasal buhar birikimi yöntemi ile asetilen hidrokarbon kaynağı, MgO destek malzemesi ve demir katalizörü kullanarak TDKNT'ler üretilmiş ve kimyasal oksidasyon yöntemi uygulanarak  $\text{HNO}_3$  ile saflaştırılmışlardır. Elde edilen KNT'ler, cam malzeme (lam) üzerine dönel kaplama ve vakum filtrasyon işlemleri ile kaplanarak tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), optik profilometre ve UV ölçüm cihazları ile karakteristik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan TDKNT ince filmler, organik güneş pili üretiminde geçirgen elektrot olarak kullanılmış ve güneş sümülatörü ile pil verimleri incelenmiştir.. Çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. KBB yöntemine göre; hidrokarbon gazı olarak asetilen, katalizör olarak Fe-Co destek malzemesi olarak MgO kullanılarak  $800^\circ\text{C}$ 'de sentezlenen yapıların karbon nanotüp olduğu, TEM, Raman spektroskopisi ve TGA ile tespit edilmiştir.
2. TEM görüntüleri ile TDKNT'lerin çaplarının yaklaşık olarak 1.5-5 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

3. Saflaştırma işlemi sonrası TDKNT'lerin metal içeriğinin % 1,2 olduğu ve % 98,8 saflıkta KNT'lerin elde edildiği tespit edilmiştir
4. TDKNT'lerden dönel kaplama tekniği ile ince film elde etmek için diklorobenzen, dikloroetan, dimetil formamit ve N-metil-2-pirolidin çözücüleri kullanılmıştır.
5. TDKNT'lerin dimetil formamit ile hazırlandığı 15 kez kaplama işlemi sonucu elde edilen ince filmlerde, KNT'lerin cam yüzey üzerine homojen olarak dağılmadığı ve yüzeyin her bölgesinde KNT'lerin bulunmadığı belirlenmiştir 30 kez kaplanan ince filmde ise KNT'lerin yüzeyi daha çok kapladığı, ancak yeterli olmadığı, özellikle “pil ölçümleri” sonuçları ile belirlenmiştir.
6. TDKNT'lerin diklorobenzen, dikloroetan ve n-metil-2 pirolidin ile hazırlandığı, 50 ve 75 kez kaplama işlemi sonucu elde edilen ince filmlerde, KNT'lerin cam yüzey üzerine oldukça homojen olarak dağıldığı ve kaplama sayısındaki artışa bağlı olarak dağılım sayılarının da arttığı belirlenmiştir. Ancak, kaplama sayısındaki artışa oranla pil verimlerinde iyileşmeler görülmüş olsa da film kalınlığının yeterli olmadığı ve pil verimlerinin düşük olduğu tespit edilmiştir.
7. TDKNT'lerin dönel kaplama yöntemiyle kaplama işleminde (> 30 kez kaplama) tüm yüzeye homojen olarak dağılmalarına rağmen istenilen film kalınlıklarının oluşturulamaması, nanotüplerin birbirleri ile bağlantısının bulunmaması nedeniyle hol taşınımında sürekliliği sağlayabilecek yolların bulunmaması olarak düşünülmektedir
8. Dönel kaplama işlemi ile elde edilen TDKNT'ler (0,1mg KNT/1ml DCB) için hazırlanmış pillerin akım yoğunluğu  $J_{sc}=1,21 \text{ mA/cm}^2$ , açık devre gerilimi,  $V_{oc}=632 \text{ mV}$ , dolgu faktörü,  $FF=0,098$  olarak bulunmuştur
8. TDKNT'lerden farklı derişimlerde (0.23 ve 0,3 mg) vakum filtrasyonu ile hazırlanan ince filmlerde, KNT'lerin tüm yüzeye homojen olarak dağıldığı derişimdeki artışa bağlı olarak homojen dağılım sayılarının da arttığı belirlenmiştir.
9. Vakum filtrasyon işlemi ile elde edilen TDKNT'ler (2.53mg) için hazırlanmış pillerin akım yoğunluğu  $J_{sc}=1,51 \text{ mA/cm}^2$ , açık devre gerilimi,  $V_{oc}=632 \text{ mV}$ , dolgu faktörü,  $FF=0.124$  ve pil verimi 0,12 olarak bulunmuştur
10. Vakum filtrasyon tekniği uygulanarak elde edilen TDKNT ince filmlerin pil verimleri düşük bulunmasının nedeninin, uygun ortam koşullarının (glovebox içinde

düşük nem ve oksijen) sağlanamaması ve bu nedenle pillerin oksitlenmesi olduğu düşünülmektedir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Barrau,S.,Andersson,V.veZhang, F.**,(2009), “Nanomorphology of Bulk Heterojunction Organik Güneş Cells in 2D and 3D Correlated to Photovoltaic Performance”, *Macromolecules*, 42: 4646-4650.
- [2] **Brunekreeft, G.; Neuhoff, K.; Newbery, D.**, Electricity transmission: An overview of the current debate. *Utilities Policy* **2005**, 13 (2), 73-93.
- [3] **Smalley, R. E.**, Future global energy prosperity: The terawatt challenge. *MRS Bull* **2005**
- [4] **Becquerel, A.**, Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *CR* **1839**, 9, 561-567.
- [5] **Sze, S. M.; Ng, K. K.**, *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2007.
- [7] **Cui, Y.; Duan, X. F.; Hu, J. T.; Lieber, C. M.**, Doping and electrical transport in silicon nanowires. *J. Phys. Chem. B*. **2000**, 104 (22), 5213-5216.
- [8] **Amisola, G. B.; Behrensmeier, R.; Galligan, J. M.; Otter, F. A.; Namavar, F.; Kalkoran, N. M.**, Scanning Probe Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy of Porous Silicon. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61 (21), 2595-2597.
- [9] **Street, R. A.**, Doping and the Fermi Energy in Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49 (16), 1187.
- [10] **Tsakalagos, L.**, Nanostructures for photovoltaics. *Mater. Sci. Eng. R-Rep* **2008**, 62 (6), 175-189silmedi
- [11] **Brabec,C., Dyakonov,V. ve Scherf,U.**,(2008), Organik Photovoltaics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [12] **O'Regan, B.; Grätzel, M.**, A Low-Cost, High-Efficiency Güneş Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.
- [13] **Chiang CK, Fincher CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ,et.** Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys Rev Lett.* 1977;39(17):1098-101.
- [14] **Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, et al.** Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*. 1990 Oct 11;347(6293):539-41.
- [15] **Friend RH, Gymer RW, Holmes AB, Burroughes JH, Marks RN,Taliani C, et al.**mElectroluminescence in conjugated polymers

Nature 1914;397(6715):121-8.

- [16] **Sariciftci NS, Braun D, Zhang C, Srdanov VI, Heeger AJ, Stucky G**, et al. Semiconductin Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions - Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters*, 1993 Feb 8;62(6):585-7.
- [17] **Kietzke, T.,(2007)**, “Recent Advances in Organik Güneş Cells”, *Advances in Optoelectronics*, 40:1-15
- [18] **Winder, C. ve Sariçiftçi, N. S.**, (2004), “Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Güneş Cells” , *J. Mater. Chem.*, 14:1077-1086.
- [19] **Coakley, K.M. ve McGehee, M.D.**, (2004), “Conjugated Polymer Photovoltaic Cells”, *Chem. Mater.*, 16(23):4533-4542.
- [20] **Steckl AJ.** DNA - a new material for photonics? *Nature Photonics*. 2007 Jan;1(1):3-5.
- [21] **Hoppe, H. ve Sariçiftçi N. S.**, (2004), “Organik Güneş Cells”, *J. Mater. Res.*, 19(7): 1924–1945.
- [22] **Van Bavel S, Sourty E, de With G, Frolic K, Loos J.** Relation between Photoactive Layer Thickness, 3D Morphology, and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Güneş Cells. *Macromolecules*. 2009 Oct;42(19):7396-403.
- [23] **Shrotriya V, Li G, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y.** Accurate measurement and characterization of organik güneş cells. *Advanced Functional Materials*. 2006 Oct 4;16(15):2016-23.
- [24] **Guvenc, A.B.**, (2012),” Fabrication and Characterization of Organik/Inorganik Photovoltaic Devices”
- [25] **Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sariçiftçi, N. S., Fromherz, T., Rispens, M. T., Sanchez, L. ve Hummelen, J. C.**, (2001), “Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Güneş Cells”, *Adv. Funct. Mater.*, 11:374–380.
- [26] **Gunes, S., Neugebauer, N. ve Sariciftci, N.S.**, (2007), “Conjugated Polymer-Based Organik Güneş Cells”, *Chem. Rev.*, 107:1324-1338
- [27] **Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R.** „Electroluminescence in conjugated polymers“ . *Nature*, 397, 121 (1999)
- [28] **Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P.** Carbon Nanotubes:

- Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2001) Structure, Properties, and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2001)
- [29] **Meyyappan M.**, (2005) "Carbon Nanotubes: Science and Applications", CRC Press
- [30] **Iijima S.**, (1991) "Helical Microtubes of Graphitic Carbon", *Nature*, 354, 56
- [31] **Dresselhaus M. S.**, (2000) "Science of Fullerenes and Nanotubes", Academic Press, Boston, pp.965
- [32] **Ebbesen, T. W., Lezec H. J., Hiuna, H. ve diğ.** (1996) "Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes", *Nature*, 382, 54
- [33] **P. R. Wallace**, "The band theory of graphite," *Physical Review*, vol. 71, pp. 622-634, 1947.
- [34] **G. S. Painter and D. E. Ellis**, "ELECTRONIC BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF GRAPHITE FROM A VARIATIONAL APPROACH," *Physical Review B*, vol. 1, pp. 4747-&, 1970.
- [35] **Corrias, M. ve diğ.** "Carbon Nanotubes Produced by Fluidized Bed Catalytic Chemical Vapor Deposition: First Approach of the Process", *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, 4475 – 5582
- [36] **J. C. Charlier, X. Blase, and S. Roche**, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, pp. 677-732, Apr-Jun 2007.
- [37] **R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus**, "ELECTRONIC STRUCTURE OF CHIRAL GRAPHENE TUBULES," *Applied Physics Letters*, vol. 60, pp. 2204-2206, May 1992.
- [38] **P. J. F. Harris**, *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1999.
- [39] **Yudasaka M., Komatsu, T., Ichihashi, T., Iijima S.**, (1997) "Single-walled Carbon Nanotube Formation by Laser Ablation using Double Targets of Carbon and Metal", *Chem. Phys. Lett.* 278, 102-106
- [40] **Moisala A., Nasibulin A. G., Kauppinen E. I.**, (2003) "The Role of Metal Nanoparticles in the Catalytic Production of TDKNTs – A Review", *J. Phys. Cond. Matter* 15, S3011
- [41] **Teo K. B. K., Singh C., Chhowalla M.**, (2004) "Catalytic Synthesis of Carbon

- Nanotubes and Nanofibers”, in Encyclopedia of Nanoscience & Nanotechnology, vol 1 ed. H.S. Nalwa
- [42] **Guo, T., Nikolaev P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E.,** (1995) “Catalytic Growth of Single-walled Carbon Nanotubes by Laser Ablation”, *Chem. Phys. Lett.* 242, 49-54
- [43] **Thess A., Lee R., Nikohev P.,** (1996) “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, *Science*, 273, 483
- [44] **Yacaman M., Yoshida M., Rendon L., Santieasteban J. G.,** (1993) “Catalytic Growth Carbon Microtubules with Fullerene Structure”, *Applied Physics Letters*, Vol 62, p657
- [45] **Li Y. L., Kinloch I. A., Shaffer M. S. P., Gerg I., Johnson B., Windle A. H.,** (2004) *Chem. Phys. Lett.* 384 – 98
- [46] **Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H.,** (1994) “Purification of Carbon Nanotubes”, *Nature*, 367, 519
- [47] **Ikazaki F., Ohshima S., Uchida K.,** (1994), “Chemical Purification of Carbon Nanotubes by the Use of Graphite Intercalation Compounds”, *Carbon*, 32, 1539
- [48] **Andrews R., Jacques D., Qian D.,** (2001) “Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures”, *Carbon* 39, 1681
- [49] **Zhang H., Sun C. H., Li F.,** (2006) “Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction based on the Difference in Van Der Waals Potential”, *J. Phys. Chem. B.* 110, 9477
- [50] **Haddon R. C., Sippel J., Rinzler A. G. (2004)** “Purification and Separation of Carbon Nanotubes”, *Mrs Bulletin*, 29, 252
- [51] **Rinzler A. G., Liu I., Dai H. I.,** (1998) “Large-scale Purification of Singlewalled Carbon Nanotubes: Process, Product and Characterization”, *Appl. Phys. A.* 67, 29
- [52] **Chiang I. W., Brinson B. E., Smalley R. E (2001)** “Purification & Characterization of Singlewalled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1157
- [53] **E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga.** Single-wall carbon nanotube/conjugate polymer photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 80:112–114, 2002.
- [54] **Guangyong Li and Liming Liu.** Organik Güneş Cells Enhanced by Carbon Nanotubes. Elsevier. 10.1016/B978-1-4377-3471-3.00011-3,2012



- [55]. **Sungsoo Kim, Jonghyuk Yim, Xuhua Wang, Donal D.C. Bradley, Soonil Lee and John C. deMello.** Spin- and Spray-Deposited Single-Walled Carbon-Nanotube Electrodes for Organic Güneş Cells. 10.1002/adfm.200902369
- [56] **Y.H. Wang, H.W. Shan, R.H. Hauge, M. Pasquali, R.E. Smalley;** A highly selective one-pot purification method for singlewalled carbon nanotubes. *J Phys Chem B*, 111(6), 1249–52, (2007).
- [57] **X.R. Ye, L.H. Chen, C. Wang, J.F. Aubuchon, I.C. Chen, A.I. Gapin;** Electrochemical modification of vertically aligned carbon nanotube arrays. *J Phys Chem B*, 110(26), 12938–42, (2006).
- [58] **Y. Wang, L. Gao, J. Sun, Y.Q. Liu, S. Zheng, H. Kajiura;** An integrated route for purification, cutting and dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*, 432(1–3), 205–8, (2006).
- [59] **R.O. Spatz, R. Zeisler, R. L. Paul;** Current Characterization Studies of a Candidate Carbon Nanotube Reference Material at NIST. 26th Annual Conference, Annual Conference Abstracts 11C.19, September 24–28, Reno, Nevada, (2007).
- [60] **R.O. Spatz;** Element Analysis of a Single-walled Carbon Nanotube Candidate Reference Material at National Institute of Standards and Technology (NIST), Nanotechnology for Defense Conference, May 3–6, Atlanta, (2010).
- [61] **E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga.** Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices *Appl. Phys. Lett.*, 80:112–114, 2002.
- [62] **A. Schindler, et al.,** *Physica E* 37 (2007) 119–123.
- [63] **Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S.,** Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5):389-401
- [56] **Freiman, S., Hooker, S., Migler, K., and Arepalli, A.,** “2008: Measurement issues in single wall carbon nanotubes”, NIST, Washington
- [57] **Pfeiffer, S. ve Horhold, H. H.,** (1999), “Investigation of Poly(arylene viylene)s, 41a Synthesis of Soluble Dialkoxy-Substituted Poly(Phenylene Alkenylidene)s by Applying the Horner-Reaction for Condensation Polymerization” , *Macromol. Chem. Phys.*, 200:1870-1878.
- [58] **Savenije, T.J.,Warman, J.M. ve Goossens, A.,** (1998), “Visible Light Sensitisation of Titanium Dioxide Using a Phenylene Vinylene Polymer”, *Chem. Phys. Lett.*, 287 :148.
- [59] **Kraabel, B., McBranch, D., Sariciftci, N. S., Moses, D. ve Heeger, A. J.,** (1994), “Ultrafast Spectroscopic Studies of Photoinduced Electron Transfer from Semiconducting Polymers to C60”, *Phys. Rev. B*, 50:18543–18552.
- [60] **Yokoyama, H., Kramer, E. J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J. ve Schwarz,**

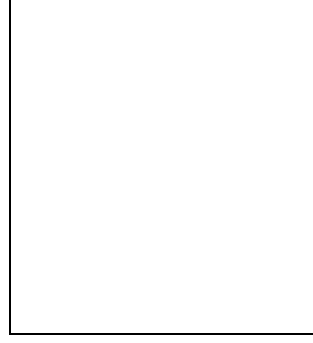
**S. A.**, (1998), “ Structure and Diffusion of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films: A Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry Study” , *Macromolecules*, 31:8826-8830.

[61] **L. Liu, W. E. Stanchina, and G. Li.** Effects of semiconducting and metallic single-walled carbon nanotubes on performance of bulk heterojunction organik güneş cells. *Appl. Phys. Lett.*, 94:233309, 2009.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Osman ÜRPER

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Uludere, 10.08.1986

**Adres:** Rumeli Hisar Mah. Cami sokak

Zahmet apartmanı, Sarıyer/ İstanbul

**E-Posta:** [osmanurper7@gmail.com](mailto:osmanurper7@gmail.com)

**Lisans:** Gaziantep Üniveristesi

### **Yayın Listesi:**

**Osman Urper** , Faruk Ballıpınar ‘‘ The Role Of Zinc Oxide (ZnO) on The Organik Güneş Cells’’ II International scientific conference of students, postgraduate students and young scientists "Geographical and Geoecological Research of Ukraine and Adjacent Territories" (01 - 07 April 2013)

**Osman Urper**, Elif Arıcı, Nilgun Karatepe ‘‘ Application of Carbon Nanotubes as Transparent Electrodes For Güneş Cells’’ Güneş Energy for World Peace Conference , **August 17-19, 2013 Istanbul / Turkey**

**Osman Urper**, Elif Arıcı, Nilgun Karatepe ‘‘ Carbon Nanotubes as Transparent Electrodes For Organik Güneş Cells’’ E-MRS 2014 Spring Meeting, May 26 to 30, 2014 Lille (France)