

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PLAZMA YÖNTEMİYLE**  
**PEDOT İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ,**  
**KARAKTERİZASYONU**  
**VE GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI**

**Taylan GÜNEŞ**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduđu Tarih: 18.01.2011**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU

TAYLAN GÜNEŞ tarafından DOÇ. DR. Hilal GÖKTAŞ yönetiminde hazırlanan “PLAZMA YÖNTEMİYLE PEDOT İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

---

Danışman

Prof. Dr. İsmet KAYA

---

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Vildan BİLGİN

---

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 18/ 01/ 2011

Prof. Dr. İsmail TARHAN

---

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2009-123 nolu proje olarak desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Taylan Güneş

## TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca, engin bilgi birikiminden yararlandığım ve benden hiçbir yardımını, desteğini esirgemeyen sayın hocam ve değerli danışmanım Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim. Polimer Analiz Laboratuvarını ardına kadar bize açan Prof. Dr. İsmet KAYA ve grubundaki çok değerli asistanlarına da destek ve yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarım dahilinde Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda bizlere laboratuvarlarını açan ve her türlü konuda yardımcı olan Prof. Dr. Sıddık İÇLİ ve Doç. Dr. Ceylan Zafer'e; deney çalışmalarında bana doğrudan ya da dolaylı yoldan yardım ve desteklerini esirgemeyen, sevgili hocam Dr. Betül ATALAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca benden bir an bile destek ve teşviklerini esirgemeyen ve aynı zamanda bana başarmanın ne olduğunu öğreten annem Ferhan Güneş'e ve aile üyelerimin her birine, lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana her türlü desteği sağlayan, zor günlerimde sürekli yanımda varlığını hissettiğim çok değerli nişanlım Ayşe Gül Yazıcı ve ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Taylan GÜNEŞ

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

EDOT	3,4 – etilendioksitiyofen
PEDOT	Poli (3,4 – etilendioksitiyofen)
PPV	Poli fenilen vinilen
PTh	Politiyofen
PA	Polianilin
PPy	Polipirol
PVC	Polivinilklorür
PSS	Polistirensülfat
PET	Polietilenteraptalat
MDMO-PPV	poli[2-metoksi- 5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene))
C60	Buckminsterfullerene
P3HT	Poli(3- hekziltiyofen))
PFB	Poli(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl-1,4-phenylenediamine))
PCBM	Fenil-C <sub>61</sub> -Butirik-Asit-Metil Ester
LiF	Lityum Flörür
Al	Aluminyum
PP	Plazma Polimerizasyonu
FTIR	Fourier Geçirmeli Kızıl Ötesi Spektroskopisi
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi
UV-Vis	Morötesi-Görünür Bölge Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
VPP	Buhar Fazı polimerizasyonu
CVD	Kimyasal Buhar Fazı Biriktirmesi
OCVD	Oksidatif Kimyasal Buhar Fazı Biriktirmesi

SE	Spektroskopik Elipsometri
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
STM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
ITO	İndiyum Kalay Oksit
PV	Fotovoltaik
LED	Işık Yayan Diyot
TFT	İnce Film Transistör
HOMO	En Yüksek Dolu Orbital
LUMO	En Düşük Boş Orbital
$\sigma$	İletkenlik
$n$	Birim Hacimdeki Elektron Sayısı
$\mu$	Mobilite
$e$	Elektron yükü
$E_a$	Aktifleşme Enerjisi
$T_g$	Camsı Geçiş Sıcaklığı
$k$	Boltzman Sabiti
$\epsilon_i$	Her Bir Taşıyıcının Üzerindeki Yük
$n_i$	Yük Taşıyıcı Türlerin Sayısı
$\mu_i$	Taşıyıcının Mobilitesi
$T$	Mutlak Sıcaklık
$FeCl_3$	Demir Klorür
$BF_4$	Tetrafloroborat
$AsF_6$	Arsenik hekzaflorür
$O_2$	Oksijen
$Fe(III)Tosylate$	Demir(III)Tosilet

DPV	Diferansiyel Pulse Voltametri
CV	Döngüsel Voltametri
DC	Doğru Akım
Pulsed	Darbeleri
AC	Alternatif Akım
$E_g$	Bant Boşluğu
I	Işık Şiddeti
A	Absorpsiyon (Soğurum)
$\lambda$	Dalgaboyu
h	Planck Sabiti
c	Işık Hızı
eV	Elektron Volt
$\chi$	Elektron İlgisi
IP	İyonizasyon Potansiyeli
FA	Foto Anot
FK	Foto Katot
I-V	Akım - Voltaj
$V_{oc}$	Açık Devre Gerilimi
$I_{sc}$	Kısa Devre Akımı
MPP	Maksimum Güç Noktası
FF	Dolum Faktörü
$P_{max}$	Maksimum Güç
$I_{mpp}$	Maksimum Akım
$V_{mpp}$	Maksimum Gerilim
$\eta$	Güç Dönüştürme Verimi
HCE	Hallow Cathode Effect
HCD	Hallow Cathode Discharge

## ÖZET

### PLAZMA YÖNTEMİYLE PEDOT İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GÜNEŞ PİLLERİNE UYGULANMASI

Taylan GÜNEŞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hilal Göktaş

18.01.2011, 78

Bu çalışmada plazma tabanlı çift deşarj plazma tekniği ile PEDOT (Poli (3,4 – etilendioksitiyofen)) ince filmler üretildi. Karakterizasyonları yapılan PEDOT ince filmlerin, uygulaması ise ITO kaplı kuartz cam üzerine sentezlenerek organik esaslı polimer güneş pili aktif tabakası olmak üzere organik güneş pili hücresi yapıldı. Deneylerde EDOT monomeri, herhangi bir çözücü kullanılmadan buharlaştırılmış, oda sıcaklığında, 1.5 kV DC voltaj, 19 kV darbeli voltaj ve yaklaşık 0.8 mbar basınç altında polimerleştirilmiştir. İletkenliğin artırılması için sentezleme sonrasında PEDOT ince filmleri iyot katkılmasına tabi tutuldu.

Elde edilen ince filmler, FTIR, XPS ve UV-vis ile spektroskopik ve SEM ile yüzeysel karakterizasyonları yapıldı; güneş pillerine uygulaması ise kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ), açık devre gerilim ( $V_{oc}$ ), dolun faktörü (FF), maksimum güç noktası (MPP) ve enerji dönüştürme verimi gibi pil kalitesini belirleyici parametreler yardımıyla ölçüldü.

Karakterizasyonlar sonucunda sentezlenen ince filmlerin, reaktör içindeki konumlarına göre birbirlerinden ve kimyasal yapısının diğer sentezleme metotlarıyla üretilen ince filmlerden farklılıkları tespit edildi. Sentezlenen ince filmlerin yarı-iletken özelliğe haiz olduğu ve elde edilen güneş pili verimlerinin % 1.0'dan düşük olduğu görüldü.

**Anahtar sözcükler:** Çift deşarj plazma metodu, PEDOT ince filmi, organik esaslı polimer güneş pilleri, konjuge polimerler.



## ABSTRACT

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF PEDOT THIN FILMS PRODUCED BY PLASMA TECHNIQUE AND THEIR SOLAR CELL APPLICATIONS

Taylan GUNES

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chain for Physics Thesis of Master of Science

Advisor: Assoc. Prof. Hilal GOKTAS

18.01.2011, 78

In this study, PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) thin films were synthesized by double discharge plasma technique. PEDOT thin films which were characterized, were synthesized upon ITO covered quartz glass as an active layer to produce organic solar cells. In experiments, EDOT monomer were evaporated without any solvent. Thin film coating on glass plates was obtained at room temperature, 0.8 mbar pressure and the applied voltages were 1.5 kV DC, and 19 kV pulsed one at 5 Hz repetition rate. To increase the conductivity iodine doping was applied.

Synthesized thin films were characterized spectroscopically by FTIR, XPS, UV-vis and microscopically by SEM. The energy conversion efficiency of the produced organic solar cells obtained from I – V curve via measuring the short circuit current ( $I_{sc}$ ), the open circuit current ( $V_{oc}$ ), the fill factor (FF), and maximum power point (MPP),.

It's found that the chemical structure of the synthesized thin films are differ from the one produced via conventional technique and also differ according to the location of the substrate inside of the reactor. Furthermore, it's observed that the synthesized thin films having semi-conducting properties and the energy conversion efficiency of the organic solar cells are less than 1.0 %.

**Keywords:** Double discharge plasma technique, PEDOT thin film, conjugated polymer based organic solar cells, conjugate polymers

# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNİTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. İletken Polimerler.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.1. İletken Polimerlerin Bant Yapısı ve İletkenlik Mekanizması.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. İletken Polimerlerin Katkılama Mekanizması.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.1. Çeşitli Doping Uygulamaları.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3. İletken Polimerlerin Sentezlenmesi.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.3. Oksidatif Kimyasal Buhar Biriktirme.....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.4. Buhar Fazı Polimerizasyonu.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.5. Plazma Polimerizasyonu.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4. İletken Bir Polimer Olarak; PEDOT.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5. Konjuge Polimerlerin Karakterizasyonları.....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyonlar.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.1.1. UV/vis Spektrofotometresi.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.1.2. FTIR Spektrometresi.....</b>	<b>29</b>
<b>2.5.1.3. XPS.....</b>	<b>31</b>

2.5.2. Yüzeysel Karakterizasyonlar .....	33
2.5.2.1. SEM.....	33
2.6. PEDOT'un Organik Esaslı Güneş Piline Uygulanması.....	36
2.6.1. Organik Yapılı Güneş Pillerinde Kullanılan Materyaller.....	37
2.6.2. Organik Yapılı Güneş Pillerinde Materyal Yerleştirimi.....	39
2.6.3. Organik Yapılı Güneş Pillerinin Karakterizasyonu.....	42
2.6.3.1. Kısa Devre Akımı ( $I_{sc}$ ) .....	43
2.6.3.2. Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ ) .....	44
2.6.3.3. Dolum Faktörü (FF).....	44
2.6.3.4. Maksimum Güç Noktası (MPP).....	45
2.6.3.5. Güç Dönüşüm Verimi ( $\eta$ ).....	45
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>48</b>
3.1. Çift Deşarj Plazma Sistemi.....	48
3.2. Sistemde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması ve Uygulanması.....	51
<b>BÖLÜM 4 –ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>54</b>
4.1. Karakterizasyon Metotları.....	55
4.1.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-vis) Spektrofotometresi.....	55
4.1.2. Fourier Transform Infra-Red Spektroskopisi (FT-IR).....	62
4.1.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	65
4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	69
4.2 Organik Güneş Pili Uygulamaları .....	72
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>76</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>I</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>II</b>
<b>Özgeçmiş .....</b>	<b>IV</b>

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynakları, ülkemiz ve dünyada son yıllarda artan enerji talebini karşılamak adına sıkça araştırılan ve aynı zamanda seri üretimine de geçilen, içerisinde birçok bilimi barındıran bir araştırma alanı olmuştur. Yenilenebilir enerji dendiğinde, akla ilk olarak; temiz, ucuz ve uzun ömürlü (Gunes ve ark., 2007; Winder ve Sarıçiftci, 2004) güç birimi gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının neler olduğunu açıkça görmek için aşağıdaki çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yenilenebilir enerji şekli ve doğadaki kaynakları.

	<b>Yenilenebilir Enerji Kaynakları</b>	<b>Kaynak veya Yakıtı</b>
<b>1</b>	Güneş Enerjisi	Güneş
<b>2</b>	Rüzgâr Enerjisi	Rüzgâr
<b>3</b>	Dalga Enerjisi	Okyanus ve Denizler
<b>4</b>	Biokütle Enerjisi	Biyolojik Atıklar
<b>5</b>	Jeotermal Enerji	Yer Altı Suları
<b>6</b>	Hidrolik Enerji	Nehirler
<b>7</b>	Hidrojen Enerjisi	Su ve Hidroksitler

Güneş pilleri yeni bir teknoloji olarak kabul edilse bile tarihsel gelişimi 1800’li yıllara kadar uzanmaktadır. 1839’da Paris Doğal Tarih Müzesinde uygulamalı fizik profesörü Alexander Edmond Becquerel platin tabakalar üzerinde yaptığı bilimsel çalışmalar sırasında ilk fotovoltaiik etkiyi saptadı. Böylece, yaklaşık iki asırlık bir süreçte, bu konu üzerine farklı alanlarda, farklı yaklaşımlarla çalışmalar yapıldı. Ancak, çalışmalar 1986 yılına dek, yarı iletken ve anorganik yapılar üzerinde yoğunlaştı. 1986 yılında Ching W. Tang (Ph. D. 1975, Cornell University) isimli bilim adamı donör ve akseptörü birlikte kullanarak enerji dönüşüm verimini % 1 e yükseltmiş ve bu çalışma, plastik iletkenler olarak bilinen polimerlerin, güneş pillerinde bir anlamda ilk kullanımını göstermiştir (Tang, 1986).

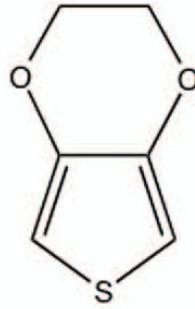
Günümüzde, polimerik güneş pilleri, düşük maliyetli kimyasal oluşum yollarıyla, ışığı geçiren, büyük hacimli esnek altaşların üzerine üretilebildiklerinden, temiz ve yenilenebilir enerji üretimi için umut verici bir alternatif olmuştur (Brabec ve ark. 2001;

Gunes ve ark., 2007). Organik esaslı polimer güneş pilleri son kırk yıllık periyotta incelenirse, ince filmler halinde üretilen aktif tabakalarına da bağlı olarak hızlı bir gelişme süreci geçirdikleri söylenemez. 1975 yılında enerji dönüşüm verimi %0,001 (Tang, 1975) iken, 1986 yılında % 1 (Tang, 1986), 2006 yılında %5,5 (Xue ve ark., 2004; Reyes ve ark., 2005) ve 2010 yılında % 8 (Liang ve Yu, 2010) olmuştur.

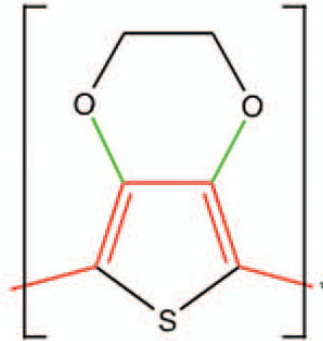
Enerji dönüşüm veriminin artırılmasında birçok çalışmanın yapılmasının yanı sıra farklı materyal ve deney düzeneklerinin denenmesi de bilimsel açıdan önemli bir faktör olarak görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında, genellikle kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle üretilen güneş pilinin aktif tabakası, bu tez çalışmasında daha farklı bir teknikte, çift deşarj plazma tekniğiyle üretildi. Plazma polimerizasyonu, herhangi bir başka işlem gerektirmeden kaplanacak yüzeyde direkt olarak ince film oluşmasını sağlayan (Inagaki, 1996) bir tekniktir. İşlem sırasında herhangi bir çözücü kullanılmadan, oda sıcaklığında çalışılabildiği için hemen hemen her malzemenin yüzeyi ısısal zarar görmeden kaplanabilir. Elde edilen film kalınlığı, birkaç Angström'den birkaç bin Angström aralığında üretilebilmektedir. Geleneksel yöntemlerle (kimyasal, elektrokimyasal, vb.) oluşturulan filmlerden fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından genellikle çok daha farklı olmaktadır. Bu farkın nedeni, plazma polimerizasyonu sürecinin atomik bir süreç olmasıdır. Ayrıca, sentezlenen plazma polimerler plazma koşullarının polimerleşme sürecine etkisi nedeniyle sentezlendikleri reaktörden reaktöre de fark göstermektedirler. Bu nedenle her farklı plazma polimerizasyonu reaktörü farklı yapıda malzeme anlamına gelmektedir.

Son zamanlarda, bir tiyofen türevidir olan ve EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene)'un, polimerleştirilmiş hali olan PEDOT (poly-(3,4-ethylenedioxythiophene)), elektronik ve opto elektronik cihazların üretimi aşamasında çalışan birçok bilim adamı tarafından çok fazla dikkat çekici olmuştur (Groenendaal ve ark., 2000; Kirchmeyer ve Reuter, 2005). PEDOT konjuge polimeri 1970 li yıllarda keşfedildiğinden beri (Heeger, 2001), birçok elektronik, opto elektronik, elektrokromik yapıları cihazlarda kullanılmıştır. PEDOT'un kapalı formülü  $C_6H_6O_2S$  ve monomerinin kaynama noktası  $193\text{ }^{\circ}C$ 'dir. EDOT monomeri, şekil 1' de görüldüğü gibi, dioksi-etil grubuyla yer değiştirmiş "3" ve "4" pozisyonundaki hidrojenli, 5 üyeli bir tiyofen halkasından meydana gelmiştir (Martin ve ark., 2010). Konjuge polimerler arasında PEDOT, uygun katkı maddelerinin kullanılması doğrultusunda, iletkenliği oldukça yükselebilen bir yapıya sahiptir. Bu doğrultuda, iletkenliği 500 S/cm kadar yüksek olan opto elektronik cihazlar için PEDOT, oldukça iyi bir materyaldir (Aleshin ve ark.,

1998). Bu iletkenliğin sağlanmasında önemli bir rol oynayan enerji seviyelerinin arasındaki elektronik geçiş ve bant aralığı (band gap), PEDOT un tiyofen birimine yakın oksijen atomlarının donör elektronlarının varlığı sayesinde oldukça düşüktür ki bu bant aralığı mesafesi, Inganäs ve diğ. tarafından yaklaşık olarak 1.65 eV olarak ölçülmüştür. Bu dar bant aralığı ve dolayısıyla iletkenlik, PEDOT yapısına gerek kaplama sırasında gerekse kaplama sonrasında yapılan katkılama işlemi sonrasında mümkün olabilmektedir.



3,4-ethylenedioxythiophene  
EDOT



PEDOT

Şekil 1.1. EDOT ve PEDOT bileşiklerinin açık yapısı (Martin ve ark., 2010).

PEDOT ince film üretmek için kullanılan metotlar; kimyasal, elektrokimyasal, buhar fazı polimerizasyonu (VPP) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) dir. Bunlardan ilki, kimyasal bir metot olan, süspansiyon (çözelti) polimerizasyonu olup içindeki PEDOT moleküllerini tutması için PSS gibi bir karşı iyon ya da demir klorür ( $FeCl_3$ ) gibi bir oksidant kullanılmasıdır. Diğer metot ise kimyasal polimerizasyondan çok daha

iyi bir film ve metalik yüzeylerde düzgün bir film deseni oluşmasını sağlayabilen elektrokimyasal polimerizasyondur (Martin ve ark., 2010). Son iki metot ise, katı yüzeylerde oksidatif polimerizasyon oluşmasını sağlayan, VPP ve CVD'dir (Martin ve ark., 2010). Son iki metot olan CVD ve VPP, son derece düzenli bir kristal yapısına sahip PEDOT ince filmleri elde etmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları ikinci bölümde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Elektrokimyasal yöntemlerle, EDOT monomerinin polimerleştirilmesi sırasında, monomer elektroda yakın bölgelerde, radikal bir katyona indirgenirken, kimyasal ya da kimyasal buhar biriktirme olarak bilinen CVD tekniğiyle polimerleştirme sırasında, reaktif oksidan türlere indirgenir (Sadki ve ark., 2000). Bu bilgiler ışığında PEDOT'un polimerleştirilmesi aşamasında, kimyasal ya da elektrokimyasal sentez teknikleri ile plazma polimerizasyonu yoluyla sentez teknikleri arasındaki farklılık, avantaj ve dezavantajları tez kapsamında incelenecektir.

Plazma polimerizasyonu tekniği ile ilk defa bu tez kapsamında sentezlenen PEDOT ince filmler çift deşarj plazma metoduyla elde edildi. Çift deşarj plazma metodu, Hollow Katot Etkisini (HCE) kullanarak, aynı anda hem DC glow deşarjı hem de darbeleri (Pulsed) deşarjın uygulanmasıyla oluşan bir plazma sistemidir. Bu teknik ile karbon ince film ve karbon nano tüp üretimi (iki farklı yöntemle yapıldı; birinci yöntem olarak grafit hedefini elektron bombardımanına, sputtering, tabi tutmak, ikinci yöntem de metan, asetilen gibi hidrokarbon gazlarını ayrıştırarak, dissociation malzeme yüzeyinin kaplama) (Goktas ve ark., 2003), bio-sensör uygulamaları için etildiamin ve sistiamin gibi polimer ince film üretme (Mutlu ve ark., 2008), gaz sensörleri için tiyofen, pirol, kalikseren ince film üretimleri (Göktaş ve ark., 2009, 2010) gerçekleştirildi. Bu çalışmada ise PEDOT ince filmler, ITO (indiyum kalay oksit) ve kuartz cam alttaşları (substrate) üzerine farklı plazma bölgelerinde kaplanarak yapısal ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirildi.

Bu çalışmayı yapmamızdaki amaç kullandığımız tekniğin uygun şartlar sağlandığında, PEDOT ince film üretilen yapısal ve morfolojik özelliklerini saptadıktan sonra güneş pili hücresi olarak bu ince filmlerin verimliliğini incelemektir. Zira plazma polimerizasyon yoluyla ince film üretme tekniği hali hazırdaki yukarıda saydığımız ince film üretme tekniklerine, alternatif olabilecek bir tekniktir. Bu yöntemle cihazdaki monomer konsantrasyonu, basınç, polimerleşme süresi gibi belirli parametrelerin değişimiyle, kaplamak istenen filmin kalınlığı, yüzey yapısı ve alttaş üzerine biriken

polimer miktarı, nispeten, kontrol edilebilir. Bu da bize, plazma polimerizasyonunun, kimyasal ya da çözelti halindeki kaplamalara alternatif olabileceğini göstermektedir.

Aktif tabaka için kullanılan polimer materyallerin, plazma reaktöründe ince film haline getirilmesi aşamasından sonra, kaplanan filmin fiziksel, kimyasal, elektronik ve opto elektronik yapılarının incelenmesi için karakterizasyonlarının yapılması, elde edilecek sonuçlar için son derece önemlidir. Bu bağlamda, elde ettiğimiz ince filmleri, birçok spektroskopik yöntemle karakterize edildi. Bu yöntemler; FT-IR (Fourier Geçirmeli Kızılötesi Spektrumu), XPS (X-ışını Fotoelektron Spektrumu), UV-visible (Morötesi – görünür bölge) spektrofotometresidir. Bununla birlikte mikroskopik yöntemle de kaplanan filmin yüzey yapısı hakkında da ayrıntılı bilgiler elde edildi. Bu mikroskopik yöntem ise; Taramalı Elektron Mikroskopudur (SEM). Yapısal ve morfolojik özellikleri saptanan plazma polimerleştirilmiş ince filmlerin üzerine uygun elektrot kaplaması yapılarak güneş pili verimlilikleri incelendi.



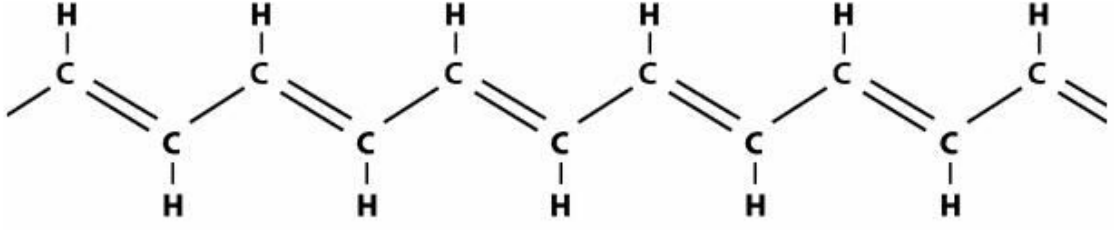
## **BÖLÜM 2**

### **ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

#### **2.1. İletken Polimerler**

Polimerler ilk kullanılmaya başladıklarından beri, plastikler olarak bilinirler. Geçmişten günümüze, halk arasında yaygın olan bir görüş; polimerin bir yalıtkan olduğudur. Ancak gelişen teknolojik araştırma imkânları, polimerin de uygun koşullar sağlandığında metal kadar iyi bir iletken olabileceğini göstermiştir. Shirakawa ve diğ. tarafından, poliasetilenin iletken polimer olduğu belirlenmesinden sonra, bu tarz polimerler, endüstrinin hemen her alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Shirakawa ve ark., 1977). Shirakawa'nın 1977 yılında yayınlanan "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>" makalesi iletken polimerler konusunda yayınlanan ilk makaledir. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid'in birlikte gerçekleştirdikleri bu çalışmada, Shirakawa'nın daha önce kimyasal sentezleme yoluyla elde etmiş olduğu yeterince iletken olmayan poliasetilen filmleri, iyot, flor ve klor buharına tabii tutarak yükseltgenmeyi ve iletkenliklerinin 10<sup>5</sup> S/m'ye kadar çıkarmayı başarmışlardır. İletken polimerler, ışık yayan diyotlar (LEDs) (Friend ve ark., 1999; Heeger, 2001), güneş pilleri (PVs) (Hoppe ve Sariciftci, 2004; Coakley ve McGehee, 2004), ince film transistörler (TFTs) (Katz ve Bao, 2000; Dimitrakopoulos ve Malenfant, 2002; Horowitz, 2004) gibi maliyeti ucuz, geniş alan uygulamalarında kullanıldıklarından dolayı da yaygın olarak araştırılmaktadır.

Poliasetilen örneğinde net bir şekilde görüldüğü gibi, iletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırasıyla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına konjugasyon denir. Bu sebeple de, iletken polimerler genellikle konjuge polimerler olarak ta anılırlar.



Şekil 2.1. Poliasetilenin  $(C_2H_2)_n$  konjuge yapısı

Konjuge polimerlerin nötr hallerinde göz ardı edilebilecek kadar küçük bir iletkenlikleri olduğundan (Chelawat ve ark., 2010), iletkenlikleri, konjuge olmuş omurgalarındaki serbest yük taşıyıcıların indirgenme ve yükseltgenme oluşumlarının bir sonucudur (Bredas ve Street, 1985; Schueppel ve ark., 2008). Aslında burada üzerinde durulması gereken konu, iletkenliği arttırılacak olan polimer materyalin, hangi yolla sentezleneceği ve katkılamının hangi tür reaksiyonlarla gerçekleştirileceğidir. Zira iletken polimerin kullanılacağı elektronik cihaz için gerekli olan koşullar da göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdendir.

Elektrik iletkenliği için, yüksek bir derecede  $\pi$  bindirmesi, polimer zinciri boyunca uzanan delokalize olmuş izinli yükler için gereklidir. Bu sebeple, polimeri iletken yapabilmek için de serbest yük taşıyıcılarına ihtiyaç duyulur. Serbest yük taşıyıcıların varlığını sağlamak için uygulanan metotlardan biri, monomerin sentezlendiği kimyasal ve elektrokimyasal metotların indirgenme ve yükseltgenmesi olarak bilinen redoks katkılama prosesidir. Elektrik alanının varlığında, bu yük taşıyıcılar, konjuge polimer zincirinin segmentleri arasında hareket eder ve birbirine yakın zincirler arasında ise zıplama (hopping) hareketi yapar. Polimer matriksi içine katkılayıcı iyonların sokulması ile yük dengesi sağlanır. Bu katkılama iyonları, polimerdeki yüklerle dengelenir ve katı materyal içerisinde hareketsiz kalırlar.

Konjuge polimerlerin öz iletkenlikleri, katkılama sonrasına göre genellikle düşüktür. Hatta konjuge polimerlerin nötr hallerindeki iletkenliklerinin, katkılama sonrası iletkenliklerine göre, genellikle 10 kattan daha az olduğu bilinir (Pickup ve ark., 1984). Bu sebeple, iletkenlik, uygulanan potansiyel yoluyla kontrol edilebilen, katkılama seviyelerine çok güçlü bir şekilde bağlıdır. İletken polimerlerin elektronik iletim mekanizması genellikle bant teorisiyle açıklanır (Pickup ve ark., 1984; Bredas ve ark., 1983). Konjuge bir polimer, katkılanmamış haldeyse, valans bandı tam dolu, iletim

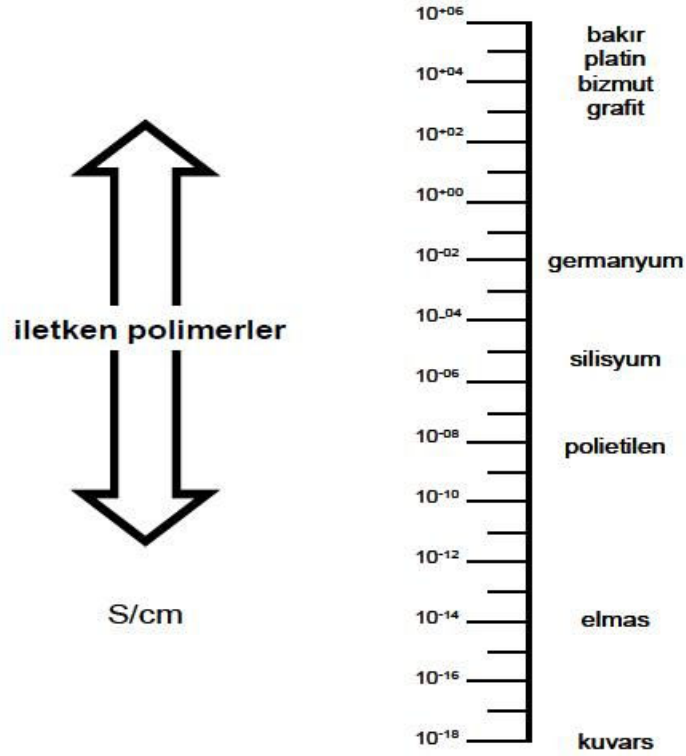
bandıysa tam boştur, dolayısıyla yalıtkan özellikler taşır. Bu durum ideal bir haldir yani saf polimerin tamamen yalıtkan halini temsil eder. Bant boşluğu da valans bandından iletim bandına termal olarak uyarılan elektronlar için çok büyüktür yani iletkenliği çok küçüktür. Polimer yükseltgendiğinde, valans bandında taşıyıcı deşikler yani holler (polaronlar) oluşturulur, indirgendiğinde ise, taşıyıcı elektronlar iletim bandına eklenir. Bu yükseltgenme ve indirgenmeler, aynı zamanda, polimerin yapısını değiştirir ve çeşitli orta büyüklükte boşluk seviyeleri de oluşturur. Bu oluşturulan boşluk seviyeleri, yük taşıyıcıların (polaron veya elektron) uyarılmasına yardımcı olur ve polimerin iletkenliğini büyük oranda yükseltir.

### **2.1.1. İletken Polimerlerin Bant Yapısı ve İletkenlik Mekanizması**

Elektronik yapı, herhangi bir materyalin elektriksel özelliklerini belirler ve bu yolla bant teorisi açıklanabilir (Hoffman, 1987; Chance, 1986). Katı hal yapısında, komşu atomların atomik orbitalleri, moleküler orbital yapılarıyla örtüşür. Bu moleküler orbitaller, enerji bantları olarak isimlendirilen, sürekli enerji bantlarında hep birlikte dizilenebilirler. Valans bandındaki en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile iletim bandındaki en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına “Bant Aralığı” (band gap) adı verilir. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ise uygulanacak elektronik cihaz için çalışma fonksiyonunu belirler.

Enerji bant boşluğu çok geniş olduğu zaman, oda sıcaklığında, hiçbir elektron boşluğu geçemez ve yalıtkan olur. Ancak bant aralığı dar ise, valans bandından iletim bandına termal olarak uyarılabilen elektronlar, elektriksel iletkenliği, klasik yarı-iletkenlerde olduğu gibi yükseltir. Politiyofen (PTh), PEDOT, polianilin (PAn), polifenilenvinilen (PPV), poliasetilen gibi iletken polimerlerin en bilinen özelliği yapılarında, eşsiz elektronik özelliklere sebep olmasından, uzun  $\pi$  konjuge omurgasına sahip olmalarıdır (Meng ve ark., 2003). Bir yarı iletkende elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması ile sistemin yapısı değişmez. Oysa polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna yani örgüde gevşemeye neden olur. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde hatalar oluşur. Bu hatalar "soliton" veya "polaron" olarak isimlendirilir (web site-1)

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup> ile  $10^2$  S cm<sup>-1</sup> aralığında değişir (Seanor, 1982, page 3). Şekil 2.2'deki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993).

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), yük taşıyıcı türlerin sayısı ( $n_i$ ), her bir taşıyıcının üzerindeki yük ( $e_i$ ) ve taşıyıcının mobilitesi ( $\mu_i$ ) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade aşağıdaki eşitlik şeklinde verilir.

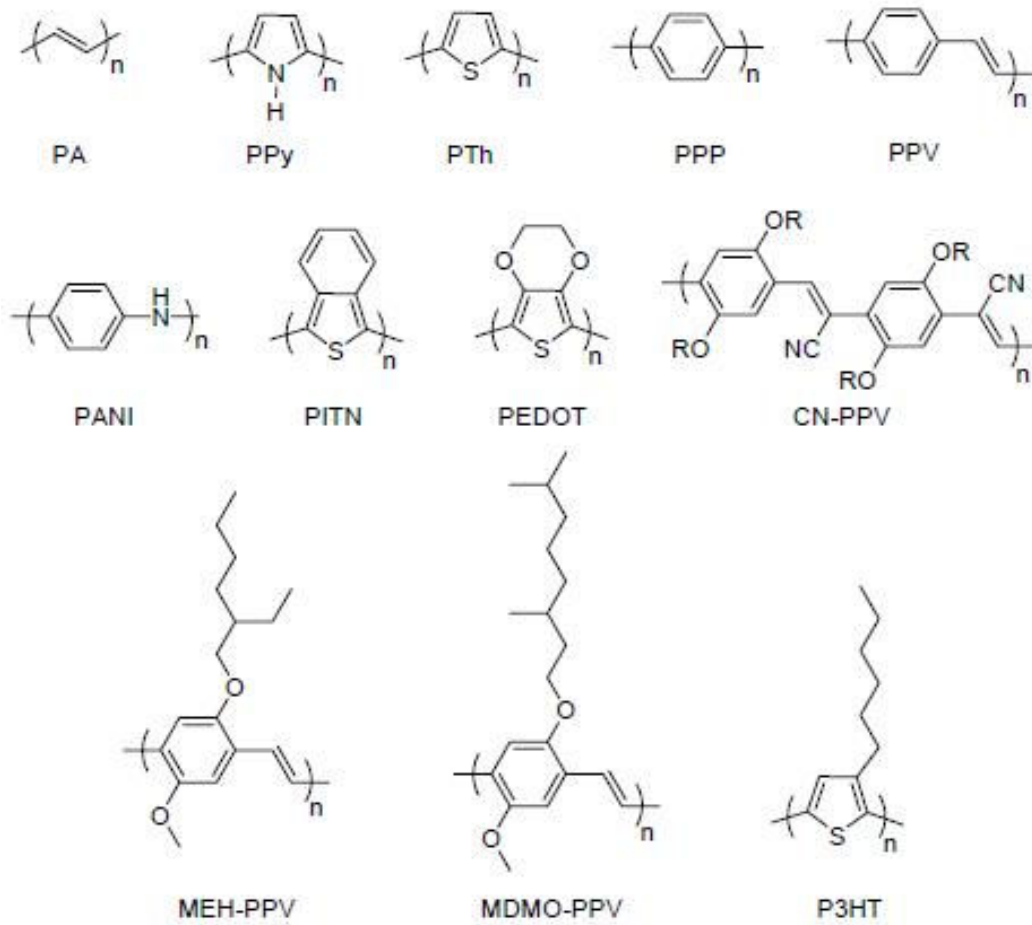
$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot e_i \quad (2.1)$$

İletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna (elektron sayısı  $n$ ) ve maddenin içinde hangi hızla hareket edebilme yeteneklerine (mobilite  $\mu$ ) bağlıdır. Bu nedenle iletkenlik şu şekilde yazılmalıdır:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (2.2)$$

burada e, elektron yüküdür. Yarı-iletkenlerde ve elektrolit çözeltilerinde bu denkleme pozitif yük taşıyıcıları (deşik, hole veya kanyonlar) da eklenmelidir.

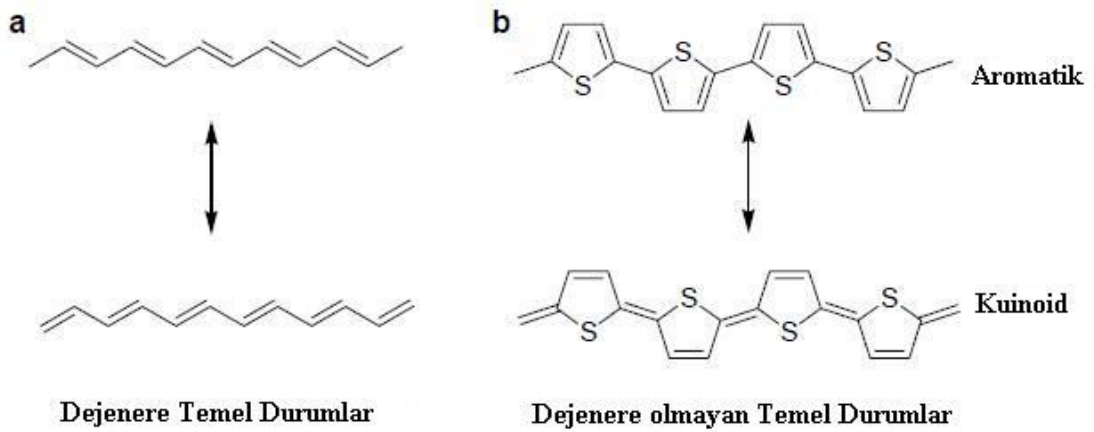
Bir konjuge polimerde, bant aralığı  $E_g$ 'nin hesaplanması, yük taşıyıcıların oluşmasındaki kolaylık ya da çabuklukla bağlantılıdır (Chandrasekhar, 1999). Bu duruma referans olarak 1,5 eV gibi düşük bir bant boşluğuna sahip poliasetileni gösterebiliriz. Benimsenen bir fikre göre de, 1,5 eV  $E_g$  değeri altında bir bant boşluğuna sahip polimerler çok küçük bant aralıklı ya da çok iyi iletken polimerler olarak bilinir. Konjuge olmuş polimerlerde, polimerin  $E_g$  değeri, polimerleştirilen monomere değil, polimerin kendisinden tanımlanmalıdır.  $E_g$  değeri aynı zamanda, en düşük enerji geçişi olarak da tanımlanabilir ve soğurum spektrumunun düşük enerji absorpsiyon çizgisinden yaklaşık olarak kestirilebilir. Ancak moleküller arası etkileşimlerin olduğu durumlarda yani sıvı içerisinde redoks potansiyelden, yaklaşık  $E_g$  değerini tahmin etmek çok yüksek doğruluk payını vermez (Chiang ve MacDiarmid, 1986; Zotti ve ark., 1992).



Şekil 2.3. Konjuge polimerlerin tekrarlanan birimlerinin gösterimi (Thompson, 2005, sayfa 2)

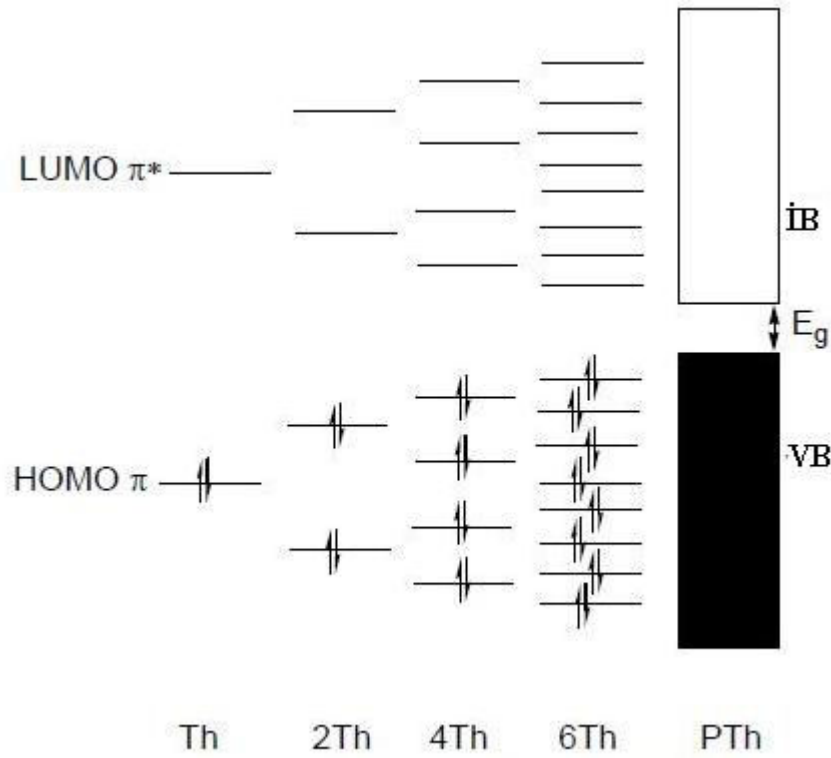
Konjuge polimerlerin kimyasal yapıları çok çeşitli olmasına rağmen, elektronik yapıları, konjugasyon omurgası boyunca uzanan delokalize  $\pi$  elektronlarıyla ifade edilen iki ana sınıfta toplanır. Bunlar; dejenere temel enerji seviyesi ve dejenere olmayan temel enerji seviyesidir. Şekil 2.4'te de görüleceği gibi poliasetilen (dejenere temel seviyeye sahip), diğer konjuge polimerlerden (dejenere olmayan temel seviyelere sahip) farklıdır. İletken polimerlerin elektronik özelliklerini tam anlamak için konjuge polimerlerin elektronik yapısının açıklanmasında kullanılan bant modelinin mutlaka anlaşılması gereklidir. İletken polimerlerde, omurga boyunca bulunan delokalize  $\pi$  elektronları, konjugasyonun etki derecesi yeterli olduğunda, sürekli enerji bantlarının oluşmasını sağlar (Thompson, 2005, sayfa 4).

LED ve PV cihazlar gibi birçok uygulamada, bant boşluğunun kontrol edilebilirliği başrol oynamaktadır. Öyle ki, verdiğimiz iki örnekten, PV cihazlarda güneş radyasyonunun soğurulmasında, LED sisteminde ise yayılan ışığın kontrol edilebilmesinde etkili rol oynamaktadır. Bant boşluğunun ölçümüyle, polimer omurgasının kimyasal yapısının arasında doğrudan bir bağ vardır. Bunun en temel göstergesi, bir konjuge polimerin bant boşluğunun, bağ uzunluğunun değişmesiyle değiştiğidir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4. Konjuge polimerlerde dejenere ve dejenere olmayan temel seviyeler. (a) dejenere temel seviyeye sahip poliasetilenin her iki yapıdaki gösterimi. (b) dejenere olmayan temel seviyeye sahip politiyofenin her iki yapıda gösterimi (Thompson, 2005, sayfa 3).

Eğer iki yapı tamamen aynı enerjilere sahipse, onlar dejenere yapılarıdır ve prensipte, omurgaları boyunca uzanan elektronlar tamamen delokalize durumdadır. Dolayısıyla bu durum, sıfır bant boşluğuna sahip polimeri işaret eder. Ancak poliasetilen için bile, bant boşluğu sıfırdan daha fazladır (1,4 eV) (Thompson, 2005, sayfa 6).



Şekil 2.5. Konjuge polimerlerde, elektronik enerji bant oluşumlarının kavramsal modeli; politiyofen (PTh) ve tiyofen monomeri (Th) model olarak verilmiştir (Thompson, 2005, sayfa 5).

## 2.2 İletken Polimerlerin Katkılama (Doping) Mekanizması

İletken polimerler konusu tartışıldığında, polimer iletkenliğinin ana sebebi olan katkılama ya da diğer adıyla “doping” konusu mutlaka tartışılmalıdır. İletken polimerler konusunun başlangıç noktası olan poliasetileni ele alırsak; poliasetilen katkılanmamış durumda bir yarı iletken, katkılanmış durumda ise iyi bir iletkendir. Bölüm 2’nin başından beri bahsettiğimiz “iletken polimerler” konusunda, hemen her yerde katkılamının önemine vurgu yaptık. Bu kısımda ise çözelti ya da buhar fazında olmak üzere hangi materyallerin hangi tip polimerlerde konjugasyona sebep olduğunu tartışacağız.

Katkılama mekanizması çok büyük oranda katkılanacak polimerin özelliklerine bağlıdır. Bunun yanı sıra, katkılama, yarı iletken teknolojisinde de sıklıkla kullanılan sistemdir. Yarı iletken teknolojisinde, n-tipi, p-tipi, pn-tipi, pnp-tipi gibi, elektronik cihazlarda kullanılmak üzere iletkenliği üst seviyelere ya da bant boşluğu daha küçük  $E_g$  değerlerine çekilmek istenen yarı iletkenlere, kristal yapısına uygun katkılayıcı atom ya da atom grupları enjekte edilir. Polimer teknolojisinden farkı ise, yarı iletken teknolojisinde kullanılan katkılama, katı hal uygulamaları için geçerlidir. Ancak iletken polimerlerin oluşturulmasında kullanılan katkılama mekanizmasında “in-situ” yani sentezlenme sırasında ya da sentezlenme sonrasında, gerek çözelti fazında gerekse buhar fazında katkılama yapmak mümkündür.

İletken polimerlerin, Shirakawa ve ark., tarafından elde edildiği çalışmada, bunun katkılayıcılarla sağlandığından bahsetmiştik. 1977 de, Heeger, Shirakawa, and MacDiarmid, konjuge polimerler üzerindeki yoğun çalışmalarının sonucunda kabul gören metalik iletkenliği, katkıladıkları poliasetilenle göstermişlerdir (Chiang ve ark., 1977). Katkılama işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir (Trung ve ark., 2005).

Polimerler aşağıdaki tekniklerle katkılanabilirler (Bernasik ve ark., 2005):

1. Gaz fazında katkılayıcı,
2. Çözelti ortamında katkılayıcı,
3. Elektrokimyasal katkılayıcı,
4. Radyasyon kaynaklı katkılayıcı,
5. İyon değişimi katkılayıcısı.

Bu katkılayıcılardan ilk üçü maliyeti açısından daha çok tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, polimerler vakum altında katkılayıcı buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işleminde ise; katkılayıcı maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir.

Doping yani katkılama işlemi bir açıdan da saf (pure) polimer materyalin elektriksel özelliklerini yükseltmek için tercih edilir. Konjuge polimerlerde, katkılama seviyesi, materyalin elektron geçiş mekanizmasına karar verir (Hilt ve ark., 2000). Kimyasal bir yapıdaki katkılama seviyelerinin düzenlemesi yoluyla, polimerin iletkenliği istenen ölçüde değiştirilebilir. Örneğin, saf hallerinde iletkenlikleri,  $10^{-5}$



$(\Omega.cm)^{-1}$  den daha düşük olan PEDOT ve poliasetilen, katkılama sonrası iletkenliklerini, sırasıyla,  $\sim 10^6$  and  $\sim 10^5 (\Omega.cm)^{-1}$  e kadar yükseltebilirler (MacDiarmid, 2001).

Genellikle, yük taşıma mekanizması, polimer zinciri boyunca oluşan indirgenme ve yükseltgenmeler yoluyla oluşan, radikal katyon ve anyonların hareketlerine dayanarak belirlenir (Khalkhali, 2005). Bir redoks oluşumu, elektronik yapıdaki değişime neden olur. Polimer omurgasındaki saf olmayan ya da katkılayıcı atom, zincirler arasında bulunan interstiasal kusur (kristal yapı içerisindeki bir kusur türü) gibi düşünülebilir. Yukarıda saydığımız katkılama türlerini, kimyasal, elektrokimyasal, foto- katkılama ve yük enjeksiyon katkılamaları olarak düzenleyebiliriz (MacDiarmid, 2001). Bunların içinden kimyasal ve elektrokimyasal katkılama türleri en çok tercih edilenleridir. Konjuge polimerlerde, genellikle p-tipi ve n-tipi katkılama kullanılır.

p-tipi katkılama, kimyasal oksidant ya da bir elektrot yoluyla, polimerin kısmi oksidasyonudur ve hol enjeksiyonu ile p orbital bağının azalmasına sebep olur (Chiang ve ark., 1978). İletken polimerlerin oksidasyon katkılaması, bir polimerik katyon içerisindeki doğal bir polimer zincirinin polimer omurgasında değişmesiyle gerçekleşir (Bredas ve ark., 1984);



burada P, polimer zincirini, A, yükü karşı iyonla denkleştiriciyi,  $e^-$ , elektronu, y ise karşı iyon sayısını simgelemektedir (Jie Liu, 2008, page 35)

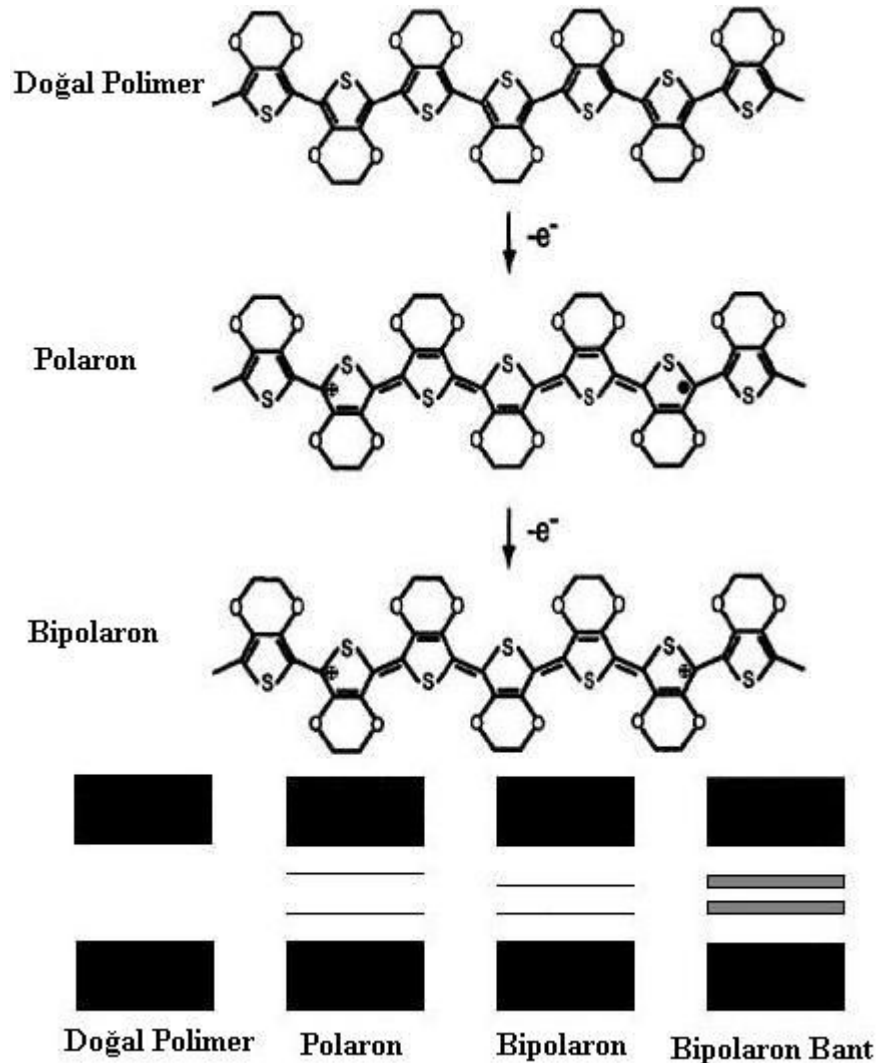
n-tipi katkılama, bir kimyasal indirgeme reaksiyonu yoluyla veya LUMO'daki elektronların enjekte edildiği bir elektrot yoluyla polimerin kısmi indirgenmesi için tercih edilir. N-tipi katkılama sırasında, elektronlar, konjuge sistemde negatif bir yük birimi oluşturmak için polimer zincirinin  $\pi$  sistemi içerisine girerler (Bredas ve ark., 1984);



Yukarıda da belirttiğimiz gibi, yük taşıyıcılar, indirgeme ve yükseltgeme reaksiyonlarıyla katkılamayı gerçekleştirebilirler (Jie Liu, 2008, page 35). Bu yük taşıyıcılar hem solitonlar, polaronlar hem de bipolaronlar halinde olabilirler (Furukawa ve ark., 1992). Bu yapılardan soliton; "Farklı bağ dizilişine sahip, konjuge polimerin iki

zincir segmenti etkileşirse, çiftleşmemiş elektronun yapısında, doğal soliton ismi verilen bir kusur oluşur” (Salaneck ve Lundstrom, 1989).

Dejenere olmayan temel seviye sistemlerinde (PEDOT, PPy, PTh vs.), yüklerin kombinasyonu ve yapısal deformasyon polaron ve bipolaronların oluşmasını sağlar. Örnek olarak, şekil 2.6’da PEDOT’un enerji bant yapısının, katılama süresince nasıl değiştiği gösterilmiştir (Kojima and Terao, 2004). Polimerin yükseltgenmesi yoluyla, bir elektron çıkartılır ve birleşik pozitif polaron enerji bant boşluğundaki bir enerji seviyesine yerleşir. Dejenere olmayan temel seviyeli bir polimer zincirinden çekilen elektron yoluyla, bir katyon radikal çifti oluşur.

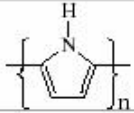
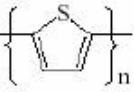
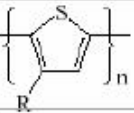
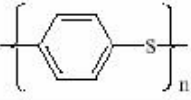
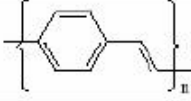
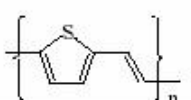
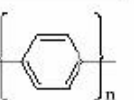
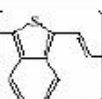
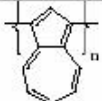
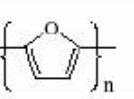
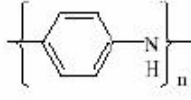


Şekil 2.6. PEDOT ta polaron ve bipolaronun oluşumu (Kojima and Terao, 2004).

**2.2.1. Çeşitli Katkılama Uygulamaları**

Polimerlerin katkılanma işlemi genellikle iletkenliklerini yükseltmek için ve dolayısıyla içerisinde kullanılacağı cihazın mobilitesini arttırmaya yönelik olur. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda EDOT monomeri gibi iletken polimerlerin katkılanmış ve katkılanmamış yapılarının karşılaştırması denenmekte olan metotlardır (Wen ve ark., 2009). Sentezleme metotlarının polimerik yapılar içindeki zincir uzunluğuna etki etmesi de iletkenliği etkilemesine rağmen katkılama yoluyla iletkenliğin yükseltilmesi daha verimli olmaktadır (Levermore ve ark., 2007). İletken polimerler içinde katkılama sonrasındaki iletkenliği konusunda oldukça ilgi çekici bir materyal olan PEDOT, her ne şekilde sentezlenirse sentezlensin, birçok yolla yükseltgenebilmektedir. İyot, FeCl<sub>3</sub>, BF<sub>4</sub>, AsF<sub>6</sub> ve O<sub>2</sub> plazması bunlardan bazılarıdır (Kim ve ark., 2009). Kim ve ark., tarafından gerçekleştirilen O<sub>2</sub> plazma katkılanmasında, PEDOT yapısına % 99.999 saflık oranında oksijen in situ metotla nüfuz ettirilmiş ve geçirgenliğinin de % 90'lara ulaştığı tespit edilmiştir (Kim ve ark., 2009).

Çizelge 2.1. En bilinen iletken polimerlerin moleküler yapısı, katkılama materyalleri ve iletkenlikleri (Çırpan, 2004)

Polimer	Yapı	Dopant	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Polyacetylene	(CH) <sub>n</sub>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, Na, AsF <sub>5</sub>	10000
Polypyrrole		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	500-7500
Polythiophene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1000
Poly(3-alkylthiophene)		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1000-10000
Polyphenylene sulfide		AsF <sub>5</sub>	500
Polyphenylenevinylene		AsF <sub>5</sub>	10000
Polythienylenevinylene		AsF <sub>5</sub>	2700
Polyphenylene		AsF <sub>5</sub> , Li, Na	1000
Polyisothianaphthene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	50
Polyazulene		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
Polyfuran		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100
Polyaniline		HCl	200

### 2.3. İletken Polimerlerin Sentezlenmesi

İletken polimerlerin sentezlenme işlemi, eş zamanlı kaplama olarak da bilinir. Yani polimerizasyon herhangi bir yolla sentezlenirken, sıvı fazdaki monomer, herhangi

bir alttaşın (ITO, PET, kâğıt, silikon dilimi, kuartz cam vs.) üstüne katı fazdaki polimer halinde kaplanır. Bu kaplama işlemi çözelti ortamında, katı faz ortamında ve gaz fazında gerçekleşebilir. Bu konunun anlaşılmasında, iletken polimerlerden olan ve bizim de tez çalışmasında sentezlediğimiz, PEDOT örneğini göz önüne alırsak, bu materyalin, genellikle beş şekilde sentezlendiği görülecektir. Bunlar;

1. Kimyasal Polimerizasyon
2. Elektrokimyasal Polimerizasyon
3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ya da Oksidatif Kimyasal Buhar Biriktirme (OCVD)
4. Buhar Fazı Polimerizasyonu (VPP)
5. Plazma polimerizasyonu (PP)

Yukarıdaki sentezlenme tekniklerinde en çok tercih edilenler, kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonlarıdır. Bunun yanı sıra, EDOT birleşimli polimer materyalini üretmenin farklı stratejileri de geliştirilmiştir. Örneğin etilen buharında alkil zincirlerinin birleştirilmesi uygun polimer materyallerin iletkenliğini ve çözünürlüğünü arttırmaktadır (Groenendal ve ark., 2003). Bir başka yaklaşım ise, büyük oranda bir redoks ve optik özellikler kazanılmasını sağlamak için benzen, furan ve karbazol gibi aril gruplarıyla değiştirilmiş EDOT yapısından meydana gelişen polimerlerdir (Sotzing and Reynolds, 1996; Argun ve ark., 2003; Gaupp and Reynolds, 2003).

### **2.3.1. Kimyasal Polimerizasyon**

Kimyasal polimerizasyon, diğer iletken polimer sentez yöntemleri arasında daha fazla polimer elde edildiği için kullanışlı bir metottur. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülür ve (Bereket ve ark., 2005), katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimer sentezlenir.

Kimyasal polimerizasyon içerisinde de yine kimyasal yollarla sentezlenen farklı tarzdaki polimerizasyon teknikleri vardır. Bunlar;

- Süspansiyon polimerizasyonunda monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur.
- Emülsiyon polimerizasyonu, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir.

- Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme işleminde, monomerdeki tüm çift bağların polimerde kaldığı diğer tüm polimerizasyonlardan farklılığı ile ayrıcalıklı bir tekniktir. Bu yöntemle polimerleşme üç kısımda gerçekleşirken, kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerizasyonunda kullanılanlara benzer geçiş metali, organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.
- Piroliz, uzun aromatik yapılar oluşturmak için polimer ısıtılarak hetero atomların eliminasyonu ile iletken polimer sentezlemek için kullanılan bir yöntemdir.

### **2.3.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon**

Elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi, uygun bir çözücü içinde ve destek elektrolitle beraber monomerin, polimerleşme hücre sine konularak yapılır. Elektroliz sonucunda, elektrolit yüzeyinde veya çözeltilde polimer elde edilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Turkaslan, 2006). Elektrokimyasal polimerizasyonu içerisinde elektrot sistemi dışında polimerleşme mekanizmaları da bulunmaktadır. Bunlar;

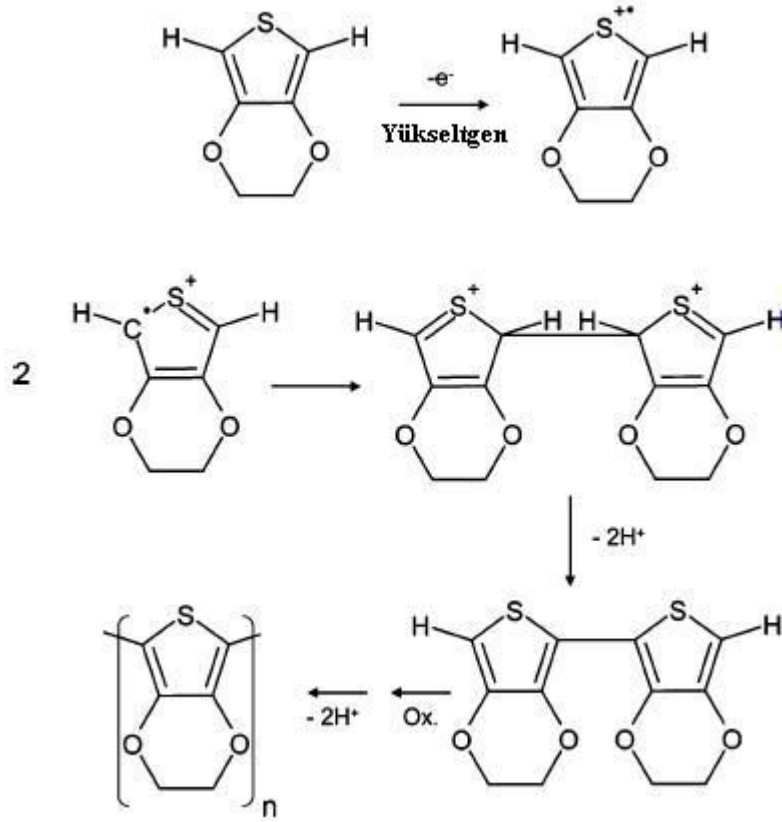
- Fotokimyasal polimerizasyon, güneş ışığında gerçekleşmektedir. Bu teknik, foto başlatıcılarla polimerizasyon reaksiyonunun başlatılmasına dayanır (Yağcı ve ark., 2005).
- Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir.

Ayrıca bu yöntemin avantajlarından biri, sentez esnasında çalışma fonksiyonunun tespitine imkân vermesi yani in-situ sentezleme yapabilmesidir.

### **2.3.3. Oksidatif Kimyasal Buhar Biriktirme (OCVD)**

Kimyasal buhar biriktirme kaplama yöntemi vakum altındaki bir sistemde gerçekleştirilir. Sistemi konjuge polimerlerden olan PEDOT'un kaplanması üzerinden düşünürsek, Fe(III)Cl<sub>3</sub> veya Fe(III)tosylate gibi yükseltgenleri içeren bir solüsyon içindeki EDOT monomerinin, kimyasal oksidatif polimerizasyonu benzer iletkenlikli PEDOT ürününü verir (Lock ve ark., 2006). Reaksiyon karışımından buharlaşan polimer film yapısı bir yüzey üzerine veya alttaşa kaplanır (Hohnholz ve ark., 2001; Tran-Van ve ark., 2001). Vakum ortamında, PEDOT için gerçekleşen bu reaksiyonları şekil 2.7'deki Diaz mekanizmasıyla açıklayabiliriz. Diaz mekanizması, konjuge PEDOT

un oksidatif polimerizasyonu sağlayan oksidasyon ve deprotonasyon (artı yük çekilmesi) adımlarının bir serisidir.



Şekil 2.7. Konjuge PEDOT un oksidatif polimerizasyon mekanizması (Lock ve ark., 2006)

Kimyasal buhar biriktirme tekniği, hem yükseltgenin hem de monomerin iletken polimer ince film oluşturmak için kullanıldığı bir tekniktir yani diğer bir deyişle eş zamanlı (simultaneous) bir kaplamanın yapıldığı tekniktir (Im ve Gleason, 2007; Baxamusa ve ark., 2009). CVD yöntemiyle hazırlanmış PEDOT filmlerinin FeCl<sub>3</sub> ile yükseltgenmeleri sonucunda 1000 S/cm den daha yüksek iletkenlikler elde edilebilir (Baxamusa ve ark., 2009). Ancak bazı durumlarda, sıvı fazda olan EDOT monomerinin polimerizasyonu için yükseltgen olarak demir klorür kullanılması bir dezavantaj olur. Metanol ile kullanılan demir klorürün, oksidatif buhar fazında PEDOT filmlerini biriktirmesi için reaktif olmayan demir klorürün, yan ürün olan Fe(II)Cl<sub>2</sub> nin ve polimerizasyon süresince oluşan kısa zincirlerin veya oligomerlerin reaktörden çıkartılması gerekir (Im ve Gleason, 2007). Kimyasal polimerizasyonun aksine kimyasal buhar biriktirme işleminde, tamamen kuru ortamda işlem yapıldığından,

reaktör içinde, yükseltgen olarak  $FeCl_3$  yerine halojen kullanılır. Halojen, iletken polimerleri katkılamak için, bu tarz sistemlerde, araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılır (Mathai ve ark., 2002; Gal ve ark., 1991).

#### **2.3.4. Buhar Fazı Polimerizasyonu (VPP)**

Buhar Fazı Polimerizasyonu, iletken polimer üretmek için kullanılan tekniklerdendir. Metot ilk olarak Mohammadi ve ark., tarafından polipirol filmlerinin polimerizasyonu için  $FeCl_3$  ve  $H_2O_2$  gibi yükseltgenlerin kullanıldığı CVD yöntemi olarak tanımlanmıştır (Mohammadi ve ark., 1986). Buhar fazı polimerizasyonu, içerisinde çok sayıda yalıtkan polimer ve kauçuk yapısını da içeren polipirolün in-situ polimerizasyonu için de kullanılmaktadır. Bu durum ilk olarak, pirol buharına  $FeCl_3$  ile karıştırılan polivinilklorürün (PVC) nüfuz ettirilmesi yoluyla iletken polimer oluşturan, Ueno ve ark., tarafından kaydedilmiştir (Ueno ve ark., 1988).

PEDOT üretimi için VPP tekniği ilk kez, Kim ve ark., tarafından denenmiştir (Kim ve ark., 2003). 70 S/cm civarında iletkenliğe sahip olan film yükseltgen olarak  $FeCl_3$ 'ün kullanılmasıyla katkılanmış ve alttabaka olarak PET, PI, PVS ve PS gibi polimerik yapılar kullanılmıştır. Ancak 2010 yılında Kim ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada görülmüştür ki, alttabaka üzerine kaplanan polimerin, elektrokimyasal yollarla kaplandığında, iletkenliği yükselmektedir (Kim ve ark., 2010). VPP metoduyla, yalıtkan alttabakalar üzerine kaplanan PEDOT filmlerinin genellikle yüksek oranda uniform yapıya sahip olduğu görülmüştür (Winther-Jensen ve West, 2004; Truong ve ark., 2007). Ayrıca, Buhar fazında EDOT monomerinin polimerizasyonu için alttabakanın, ilk önce bir Fe(III) tuzuyla kaplanması, daha sonrada EDOT monomerinin atmosferine bırakılmasının uygun olacağı öngörülmüştür (Winther-Jensen ve West, 2004; Kim ve ark., 2003). Plazma polimerizasyon tekniği de kısmen buhar fazında kaplama yapan bir yöntemdir

#### **2.3.5 Plazma Polimerizasyonu (PP)**

Plazma, katı, sıvı ve gazdan sonra maddenin dördüncü temel hali olarak bilinmektedir. Temel olarak “plazma, iyonize bir gazdır (Goldston ve Rutherford, 1995). Doğal türlerde olduğu gibi plazma da, pozitif ve negatif, iyon ve elektronlardan oluşur. İyonizasyon derecesi % 100 yani tamamen iyonlaşmadan kısmi yani çok düşük seviyede iyonlaşmaya kadar değişebilir” (Bogaerts ve ark., 2002). Plazmada birçok uyarılmış moleküler oluşum durumu söz konusudur. Uyarılmış elektronların temel



enerji seviyesine dönmesiyle meydana gelen elektromanyetik ışınım ya da radyasyon karakteristik plazma parlaklığına yani “glow” denen olaya neden olur. İleride anlatacağımız, plazma polimerizasyon yoluyla ince film oluşturma tekniği temel olarak, hem bu plazma parlaklığı bölgesinde hem de glow bölgelerinin aralarındaki karanlık bölgelerde monomerin polimerleşmesiyle mümkün olmaktadır.

İnce film oluşturma metotları arasında plazma polimerizasyon tekniği son yıllarda konjuge polimerlerin sentezlenmesi açısından oldukça ilgi çekici olmuştur. Geleneksel sentezleme metotlarının bir avantajı, sentezlenen ince filmin moleküler yapısının önceden öngörülebilmesidir, dezavantajları ise, kaplama dağılımının zor kontrol edilebilirliği ve bir mikrondan kalın homojen olmayan film yapısıdır (Hiratsuka ve Karube, 2000). Plazma polimerizasyonunun avantajları, hiçbir çözücü gerektirmeyen, birkaç angströmden birkaç bin angströme kadar istenen kalınlıkta ve her türlü alttaş üzerine kaplama yapabilme özelliğine sahiptir; dezavantajı ise sentezlenen yapıların moleküler yapısının önceden öngörülebilmesidir. Plazmada bulunan enerjistik elektron ve iyonların monomer gazıyla reaksiyonları sonucunda monomerin parçalanmasına neden olmakta ve ince film yapısında farklı bağ yapılarının oluşmasına yol açmaktadır.

Plazma polimerizasyonu, sadece elektronik ve opto elektronik cihazlar için değil aynı zamanda biyomedikal uygulamalar için de uygun koşullar altında materyal sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca ekonomik ve etkili materyal üreten bir teknik olarak, plazma yüzey modifikasyonu, biyomedikal alanda oldukça iyi bir popüleriteye sahiptir (Chu ve ark., 2002). Bunun yanı sıra, kolay uygulanabilirliği sayesinde geniş alan uygulamaları için de, LED, güneş pili ve sensör gibi bünyesinde ince polimer film barındıran elektronik cihazlarda da kullanılabilir.

Çalışmamızda uyguladığımız plazma polimerizasyonu yani gaz deşarj plazma tekniğinin birçok çeşidi vardır. Bunlar; doğru akım (DC) glow deşarjı, radyo frekans (rf) deşarjı, darbeli (Pulsed) glow deşarjı, atmosferik basınç glow deşarjı, Dielektrik bariyer deşarjı, korona deşarjı ve Magnetron deşarjı gibi. Yaptığımız çalışmada plazma polimerizasyonu, reaktör içine buhar fazında verilen EDOT monomerine hem sürekli DC hem de darbeli (Pulsed) geriliminin aynı anda uygulanmasıyla yapıldı.. Doğru akım glow deşarjı; yeterli yüksek potansiyel farkı, gazın bulunduğu ortamdaki iki elektrot arasına uygulandığında, pozitif iyonlar ve elektronlar haline gelen gaz atomlarının, gaz deşarjını meydana getirmesiyle oluşur (Bogaerts ve ark., 2002).

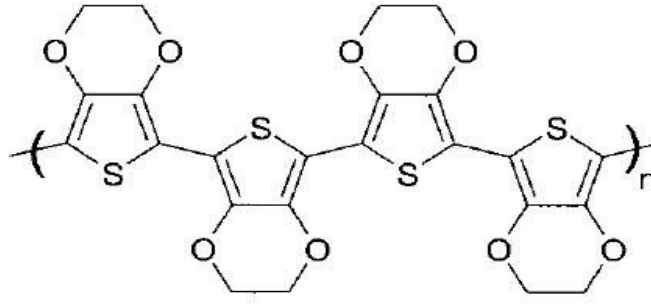
Glow deşarj, plazma olarak adlandırılan gaz deşarjının birçok formundan biridir. Glow deşarj, cihazlarda, geleneksel olarak düşük basınçta iletken gaz olarak tanımlanır.

Glow deşarj düşük akım ve yüksek gerilim yoluyla karakterize edilebilir. Ark ve spark deşarjlarının aksine, kuvvetli bir şekilde delokalizedirler. Sıcaklık ve tür sayısı genellikle düşük gradiyentlerdedir. Genelde plazmanın radyasyon kaynağı, bir elektriksel deşarj yoluyla üretilir. Burada elektriksel olarak yüklü parçacıklar (iyonlar, elektronlar), elektrotlar arasında bir elektrik alanın etkisi altında hareketlenirler. Gaz dolu deşarj tüpünde, iki elektrot arasına bir gerilim uygulandığında, serbest elektron ve iyonlar elektrotlara yakın bölgelerde oluşurlar. Oluşturdukları bu alanda yüksek enerji sayesinde bir aydınlanma (glow) meydana gelir.

Plazma polimerizasyon sonucunda, monomer konjuge yapıya sahip olursa, plazma polimerize olarak kaplanan tabaka iletken olabilir (Groenewoud ve ark., 2002). Tabii ki, bu durum kaplanan polimerin konjugasyon uzunluğuna da bağlıdır. Örneğin, daha önce Goktas ve ark. (2009) ve Groenewoud ve ark. (2002), tarafından plazma polimerizasyon yoluyla kaplanan politiyofen gibi yüksek ve stabil bir iletkenliğe sahip polimer bu durum için uygundur. Genel olarak, plazma polimerizasyonu, çözücü kullanmaya gerek bırakmadan, oda sıcaklığında ve nano mertebesinden mikron mertebesine kadar ince film kaplayabilen bir plazma sistemi olarak tanımlanabilir (Silverstein ve Visloy-Fisher, 2002; Groenewoud ve ark., 2003).

#### **2.4. İletken Bir Polimer Olarak; Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)**

Alman Bayer AG araştırma laboratuvarında araştırma yapan bilim adamları 17. yüzyılın ikinci yarısında tiyofenin türevi olarak PEDOT konjuge polimerini bulmuşlardır (Jonas ve Krafft, 1990). PEDOT da diğer tüm polimerler gibi kimyasal yapısına göre isimlendirilmiştir ve kimyasal yapısı da bir tiyofen türevi olduğunu açıkça gösterir (şekil 2.8). PEDOT ince filmleri yüksek saydamlık ve yükseltgen özelliklerini gösterir (Groenendaal ve ark., 2000). İletken polimerler sınıfının önemli bir üyesi olan PEDOT (Kirchmeyer ve Reuter 2005; Groenendaal ve ark., 2000; Jonas ve ark., 1995) sahip olduğu elektronik ve elektro optik özellikleriyle, birçok cihazda aktif olarak kullanılabilir (Groenendaal ve ark., 2000; Coakley ve Mcgehee, 2004; Heywang ve Jonas, 1992; Dietrich ve ark., 1994, Jonas ve Krafft, 1990).



Şekil 2.8. Sülfür bağlı karbon yapısına (tiyofen) iki oksijen atomuyla tutunmuş PEDOT yapısı (Groenendaal ve ark., 2000).

Tiyofenin en çok dikkat çeken türevi PEDOT'tur (Groenendaal ve ark., 2000). Polimer yapısı katılanma seviyesinde son derece kararlı ve yüksek iletkenlik gösterebilmektedir (Chahma ve Hicks, 2004). Bununla birlikte, geleneksel politiyofene göre daha düşük oksidasyon potansiyeline sahiptir (Ronjali, 1992). PEDOT hakkında ilk sentezlendiği günden bu yana yapılan çalışmaların umut verici sonuçları, araştırmacıları, PEDOT sentezlemesi için farklı stratejilere itmiştir. Bunlardan biri de Groenendaal ve ark., tarafından gerçekleştirilen etilen buharına alkali zincirinin eklenmesiyle, PEDOT'un çözünürlüğünün ve iletkenliğinin artmasının sağlanmasıdır (Groenendaal ve ark., 2003). Ancak PEDOT gibi konjuge polimerlerin oluşturulmasında bazı sınırlamalar söz konusudur ki, bu sınırlamalar materyalin sahip olduğu konjuge polimer omurgasının esnek olmayan, sert yapısından kaynaklanır (Bredas ve Silbey, 1991). PEDOT saf durumdan oksidasyon seviyesine yükseltildiğinde, elektronik yapısında olduğu kadar fiziksel görüntüsünde de rengi açısından değişikliğe uğrar (Groenendaal ve ark., 2003). Bunun sebebi de iletken polimerik yapının, yapılan yülsetgen işleminden sonra daha yüksek dalgalarda sönümlenme yapacak olmasıdır.

PEDOT'un iletken polimerler içinde son derece popüler olmasında, 500 S/cm' ye ulaşan iletkenliğinin (Aleshin ve ark., 1998), makul ölçülerdeki geçirgenliğinin ve elektrokimyasal açıdan kararlı olmasının (Cao ve ark., 1997) rolü büyüktür. İletkenliğinin yükseltgenme sonrası bu kadar yüksek seviyelere ulaşması, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki yasak enerji aralığını diğer bir deyişle  $E_g$  bant boşluğu değerini oldukça düşük seviyelere çeker. Inganäs ve ark. PEDOT üzerine yaptıkları çalışmada indirgenme ve yükseltgenme seviyeleri arasındaki bu değeri 1.6 eV

gibi çok düşük bir değerde ve bant boşluğunu PTh' den ise 0.5 eV'tan daha dar bulmuşlardır (Pei ve ark., 1994).

PEDOT polimerinin katkılanması, yükseltgenmesi için kullanılacak materyal, PEDOT'un sentezlenme yöntemine doğrudan bağlıdır. Çünkü kimyasal ve elektrokimyasal sentezleme teknikleri dışındaki teknikler daha çok kuru ortamda buhar fazıyla kaplamayı esas almaktadır. Aslına bakıldığında polimerleştirme süreçlerinde, genelde sıvı fazdaki monomerden, katı fazdaki polimere geçiş söz konusudur. Aynı durum plazma polimerizasyonu ve diğer buhar fazında kaplama yapan polimerizasyon cihazlarında da geçerlidir. Ancak sentezlenen polimerin, bir iletken polimer olması yani iletkenliğinin saf halindekiinden daha yüksek değerlere çıkarılması ve dolayısıyla  $E_g$  bant boşluğu değerinin düşürülmesi için mutlak surette katkılanması gereklidir (Groenendaal ve ark., 2000; Martin ve ark., 2010; Cao ve ark., 1997).

PEDOT ince film katkılaması için kullanılan materyallerden bazıları; PSS,  $FeCl_3$ ,  $Fe(III)$ tosylate ve  $Fe(OTs)_3$  gibi PEDOT için yükseltgen özellikleri uygun olan katkılayıcılardır (Groenendaal ve ark., 2000; Asplund ve ark., 2008; Philips Electronics, 1993). Burada  $Fe(OTs)_3$  n-butanolik çözelti olarak ticari açıdan kullanılan bir yükseltgendir. Ancak bu katkılayıcı materyallerin hepsi genellikle kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon tekniklerinde kullanılmaktadır. Örneğin bizim sentezlediğimiz plazma polimerize PEDOT ince filmleri, sadece EDOT monomerinin buharlaştırılmasıyla elde edildi. Katkılama işlemi ise ince filmin iyot buharında bırakılmasıyla gerçekleştirildi. Buhar fazı polimerizasyonunda ise PEDOT yapısına yükseltgen olarak  $Fe(III)$ tosylate (Winther-Jensen ve ark., 2005) ve PSS (Winther-Jensen ve West, 2004) kullanılmıştır. CVD tekniğinde sentezlenen PEDOT yapısına katkılayıcı olarak kimyasal ve elektrokimyasal tekniklerde olduğu gibi PSS,  $Fe(III)Cl_3$  ve  $Fe(III)$ tosylate (Lock ve ark., 2007; Im ve Gleason, 2007) kullanılmıştır. Bunun yanında plazma polimerizasyon işleminde kullanılan iyodun veya bromun sulu çözeltileri de yine PEDOT yapısında kullanılan yükseltgenlerdendir (Chelawat ve ark., 2010).

### **2.5. Konjuge Polimerlerin Karakterizasyonları**

İletken polimerler uygun alttaşların üstüne sentezlendikten sonra, içinde kullanılacağı aygıtın koşullarına uygun olup olmadığı ya da istenilen seviyede verim alınıp alınmayacağı, çeşitli spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon cihazlarıyla kontrol edilir. Bu, sentezlenen tüm iletken polimerler için uygulanan bir prosedürdür.

Kullanım amaçları doğrultusunda farklı karakterizasyon cihazları bulunmaktadır. Bölüm 2.3'te açıkladığımız gibi çeşitli sentez metotlarıyla elde edilen polimer ince filmlerin enerji bant boşluğu, iletkenliği, kristal yapısında bulunan elemental yüzdeleri, yüzey yapısı, morfolojisi ve tanecik yapısı gibi birçok parametre, bu karakterizasyon yöntemleriyle öğrenilebilir ve içinde kullanılacak cihazın özellikleriyle karşılaştırılarak kolayca sonuç alınabilir. Bunun yanı sıra, sıvı fazda ölçüm almaya uygun bazı karakterizasyon cihazları kullanılarak, ince film halindeki polimerlerin, monomer fazındaki özellikleriyle ve katkılama sonrasındaki elektronik ve elektro-optik özellikleriyle karşılaştırma yapmak çalışmanın niteliği açısından son derece önemlidir. Kaldı ki, kaplanan polimer malzemenin, kimyasal olarak tam anlamıyla tanımlanabilmesi için hiçbir katkılayıcının kullanılmadığı, saf ürün formunda ölçüm alınması önemli bir parametredir (Cheremisnoff, 1996).

İletken polimerlerin karakterizasyonlarında sıklıkla kullanılan spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon cihazları: i) Spektroskopik karakterizasyon cihazları; UV/VIS/NIR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD), Spektroskopik Elipsometri (SE), Raman spektroskopisi, Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR); ii) Mikroskopik karakterizasyon Cihazları; Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

Bu çalışmada, plazma polimerize PEDOT filmlerinin spektroskopik karakterizasyonu için UV-vis, FT-IR ve XPS cihazlarını, mikroskopik karakterizasyonu için ise SEM cihazı kullanıldı.

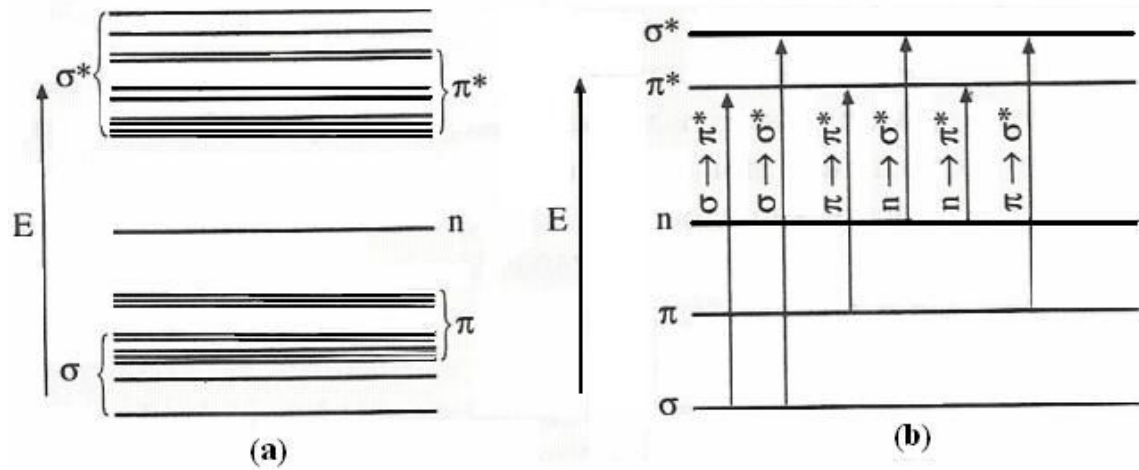
### **2.5.1. Spektroskopik Karakterizasyonlar**

#### **2.5.1.1. UV-visible (Mor ötesi-görünür bölge) Spektrometresi**

Birçok organik molekül ve fonksiyonel grup, elektromanyetik spektrumun morötesi ve görünür bölge adı verilen, 190 ile 800 nm aralığında saydam olur (Pavia ve ark., 2001, sayfa 353). Absorpsiyon spektrometresi adı verilen UV-vis cihazı da, bu dalga boyları arasında kullanılabilir. Ultraviolet ve görünür bölge spektroskopisinde, spektrumun bu bölgelerde elektromanyetik radyasyon sönümlemesinin sonucu olan enerji seviyeleri arası geçişler söz konusudur. İletken polimerlerin bant yapısı konusunda da bahsettiğimiz gibi söz konusu geçişler, en yüksek dolu orbitalden (HOMO) en düşük boş orbitale (LUMO) doğru gerçekleşir. Orbitaler arası enerji

farklılığı moleküllerin her birinde farklı olmak üzere 125 ile 650 kJ/mol civarındadır (Pavia ve ark., 2001, sayfa 353).

Birçok molekül için en düşük enerjili dolu moleküler orbitaller sigma ( $\sigma$ ) bağlarından sorumlu,  $\sigma$  orbitalleridir.  $\pi$  orbitalleri ise daha yüksek enerji seviyelerinde bulunur. Boş ya da bağ yapmamış orbitaller ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ) ise, en yüksek enerjili orbitallerdir. Bilindiği gibi bu enerji seviyeleri arası geçiş mekanizması ve orbitallerde yapılan veya yapılmayan bağ türleri iletken polimer hakkında gerek monomer yani sıvı fazda gerekse polimer fazındaki bant boşluğu hakkında, dolaylı yoldan ise iletkenliği konusunda ayrıntılı bilgi edinilmesine yardımcı olacaktır. Şekil 2.9, bu elektronik enerji seviyelerini ayrıntılı olarak göstermektedir.



Şekil, 2.9. (a) Moleküller orbitallerin bağlı enerji seviyeleri. (b) Bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler (Gündüz, 2005).

Absorpsiyon spektrumunun çalışma prensibi yukarıda açıkladığımız ışık parçacık etkileşmesi sonucunda parçacığın tepkisine dayanır. Buna göre parçacığın hangi dalga boyundaki ışığa tepki verdiğini, bu doğrultuda da parçacığa sahip olan iletken polimer ince filmin soğurduğu dalgaboyunu da kestirebiliriz. Burada önemli olan parametreler ise, absorblanan ışığın dalga boyu ve parçacığın yaptığı hareketin şiddeti ya da parçacığın, enerjili parçacık olan ışığa tepkisidir. Cihazda oluşan deneysel etkileşimlerin matematiksel ifadesi ise Beer-Lambert yasasıyla açıklanmıştır. Bu formülizasyona göre absorpsiyon, örneğe etki eden ışık şiddetinin, etkileşme sonrasındaki ışığın şiddetine oranı ile formül 2.5'teki gibi açıklanmıştır. Böylece parçacığın soğurduğu foton, onun

bir üst enerji seviyesine geçmesini sağlayacak enerjiyi vermiş olacak ve dolayısıyla spektrumda belli bir aralıkta sönümleme yapmış olacaktır.

$$A = \log (I_0 / I) \quad (2.5)$$

burada  $I_0$ , örnek üzerine gelmeden önceki ışığın şiddeti,  $I$ , örnekle etkileştikten sonra aynı ışığın şiddeti,  $A$  ise, soğurmayı temsil etmektedir.

Tek bir türün soğurumu gözlenmek istendiğinde, bu yasaya çok ayrıntılı bir şekilde riayet edilmelidir. Ancak soğurulan molekül farklı yapılarla dengedeysen yani absorpsiyon tek tür için geçerli değilse bu yasaya uyulmayabilir (Pavia ve ark., 2001, sayfa 356).

Tipik olarak bir ultravioleto-görünür bölge spektrometresi, bir ışık kaynağı, bir monokromatör ve bir detektörden meydana gelir. Işık kaynağı olarak genellikle, spektrumun ultravioleto bölgesindeki elektromanyetik radyasyonu yayan döteryum lambası kullanılır. İkinci bir ışık kaynağı olan, tungsten lambası, spektrumun görünür bölgesindeki dalga boyları için kullanılır. Monokromatör ise, İçerisinde bileşenleri olan ışık ışınının saçılmasını sağlayan bir kırınım kafesidir. Detektör olarak genellikle foto çoğaltıcı tüp kullanılır ancak modern cihazlarda fotodiyotlar da kullanılmaktadır. Tipik bir çift ışın cihazında, ışık kaynağından çıkan ışık iki ışın olarak saçılır. Bu ışınlar, örnek ışını ve referans ışınıdır.

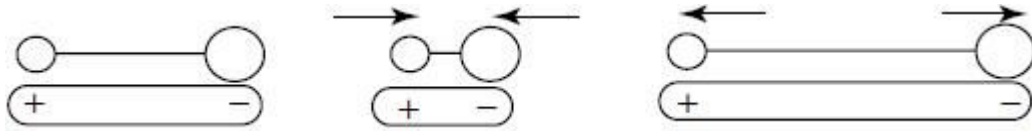
Sonuç olarak UV-vis spektrometresiyle, iletken polimerlerin içinde kullanıldığı elektronik ve elektro-optik cihazlar için son derece önemli olan  $E_g$ , bant boşluğu değeri ve buna bağlı olarak iletkenlik özellikleri tespit edilebilir. Elde edilen bulguların, kesin olmamakla birlikte, elektromanyetik spektrumun soğurulan kısmındaki dalga boyu kullanılarak, istenilen seviyelerde iletken olup olmadığı kontrol edilebilir.

### **2.5.1.2 FT-IR (Fourier Geçirmeli Kızılötesi) Spektroskopisi**

İngilizce ismiyle FTIR olarak kısaltılan Fourier Transformation Infra Red spektrumu günümüzde birçok araştırmacı tarafından en önemli analitik tekniklerden biri olarak görülmektedir. Kızılötesi spektrumu hemen her alttaştaki ve her fazdaki yapı için ölçüm alabilmektedir. Sıvı, çözelti, toz, ince film, lif, gaz ve yüzeyler halinde uygun koşullarda, uygun FTIR cihazı sağlandıktan sonra ölçüm alınabilir (Stuart, 2004, sayfa 6). Bu sebeple, monomer fazında ve polimer ince film yani toz halindeki katı fazda

ölçüm almak, tıpkı UV-vis spektrometresinde olduğu gibi karşılaştırma yapma açısından araştırmacılara kolaylık sağlamaktadır.

Genel olarak FTIR numunenin moleküler yapısı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Piro ve ark., 1999; Inzelt ve Puskas, 2006; Palys ve Celuch, 2006). Sentezlenen ince filmin yapısında bulunan moleküler bağlar karakteristik olarak belirli frekanslarda titreşimler yapar. Kızılötesi soğumaya uğrayan bir molekül için özel durumlar söz konusudur. Örneğin, titreşim yapan moleküler yapının, titreşim süresince elektrik dipol momentini değiştirir. Bu dipol momentteki değişiklikler, bağ büzülmesi ya da bağ genişlemesi şeklinde meydana gelebilir. Şekil 2.10'te bu dipol moment farklılıklarını görebiliriz.



Şekil 2.10. Heteronükleer diatomik bir molekülün dipol momentinde meydana gelen değişiklikler (Stuart, 2004, sayfa 11).

Kızılötesi spektrumunda bu tarz titreşimler, kuantize enerji seviyeleri arasındaki geçişleri mümkün kılar. Moleküler titreşimler, iki atomu olan basit bir diatomik molekül içerisindeki titreşmelerden, polifonksiyonel bir molekülün içerisindeki çok daha karmaşık titreşmelere kadar olabilir. Moleküller, kızılötesi radyasyonunu soğurdıklarında, daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar. Kızılötesi radyasyonunu soğurulması yaklaşık olarak 8 ile 40 kJ/mol aralığında bir enerjiye tekabül etmektedir (Pavia ve ark., 2001, sayfa 14). Birçok kovalent molekül için böyle bir enerji, vibrasyonel eğilme ve gerilme frekansına etki yapar. Ancak molekül içindeki tüm bağlar, radyasyon frekansı, bağ hareketininkiyle tam olarak aynı olsa da, kızılötesi radyasyonunu soğuramaz. Ancak dipol momente sahip bantlar, bu radyasyonu soğurma yeteneğine sahiptir. Bağ yapılarının hepsi farklı titreşim frekanslarına sahiptir. İki farklı bileşikteki aynı tip bağlar, çok az da olsa, farklı çevrelerde bulduklarından birbirlerinden farklı kızılötesi spektrumuna sahip olurlar. Bu koşullar, iki farklı molekül yapısına sahip hiçbir molekülün, aynı kızılötesi spektrum özelliklerine sahip olamayacağını göstermektedir.



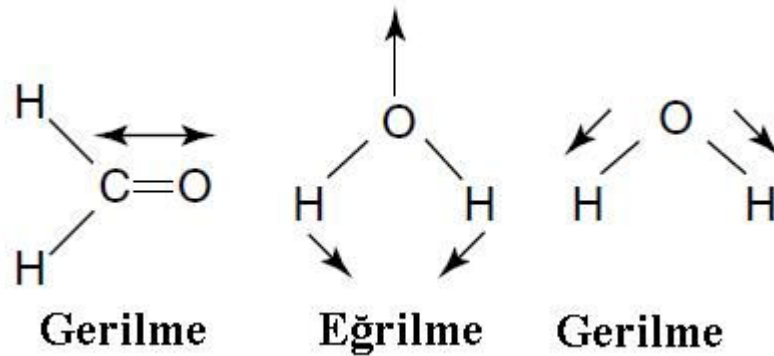
Elektromanyetik teoriden de bilindiği gibi titreşim belirli bir frekansta gerçekleşir. Bununla ilgili olarak da bir bağın doğal titreşimleri kuvvet sabiti, ışık hızı ve indirgenmiş kütleyle bağlıdır. Buna göre;

$$\nu = 1/2\pi c \sqrt{k/\mu} \quad (2.6)$$

denklemini ortaya çıkar. Burada k, kuvvet sabiti,  $\mu$ , indirgenmiş kütle ve c ise ışık hızını temsil etmektedir. İndirgenmiş kütle formülü;

$$\mu = m_1.m_2 / m_1+m_2 \quad (2.7)$$

ile verilir. Bağ yapısıyla ilgili olan bu durumda kuvvet sabiti, k, çift bağlı yapılarda yapılan bağ sayısının katları şeklinde artar. Yani çift bağlarda, k, tek bağın iki katı, üçlü bağlarda ise tek bağların üç katı kadar olmaktadır. Bu sebeple kızılötesi spektrumunda elde edilen, C-Cl, C-O, C-C gibi tek bağlı moleküllerin dalga sayıları, C=C, C $\equiv$ N gibi iki ve üçlü bağ yapan moleküllerinkinden daha büyüktür. Molekül içinde dipol momentin etkisiyle meydana gelen bu titreşimler gerilme ya da eğrilmelere neden olur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Molekül içinde titreşimlerden kaynaklanan gerilme ve eğrilmelerin tek ve çift bağ yapmış atomlarda gösterimi. (Stuart, 2004, sayfa 8)

Kızılötesi spektrumu, elektromanyetik spektrum üzerinde yakın kızılötesi, orta kızılötesi ve uzak kızılötesi olmak üzere üç bölgede incelenir. Polimer yapıları filmlerin kızılötesi spektrumunda incelenmesi genellikle orta kızılötesi bölgesinde yani  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $400 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında gerçekleşir (Stuart, 2004, sayfa 51). Bu geniş

kızılötesi spektrum bölgesi de kendi içinde, atomların yapmış olduğu bağ türüne göre üç bölgeye ayrılabilir. Bu spektrum bölgeleri genellikle; X-H (X, genellikle oksijen atomunu temsil eder) gibi tek bağ bölgesi için  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , üç ve çift bağ bölgesi için  $2500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  ve parmak izi bölgesi için  $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

Özellikle PEDOT gibi iletken polimerlerin karakterizasyonlarında, materyalin kimyasal kompozisyonuna karar vermek için FTIR, XPS ile birlikte kullanılır (Martin ve ark., 2010). FTIR karakterizasyonları sonucunda, polimer materyalin içerisindeki simetrik, asimetrik, aromatik veya alifatik organik yapıların ya da XPS çalışması sonucunda materyal içerisindeki elemental yüzdeleri bulunan, oksijen, nitrojen, hidrojen veya karbon gibi elementlerin yapmış olduğu bağların gerilme ve eğrilme titreşimleri bulunabilir.

### **2.5.1.3 X-ışını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)**

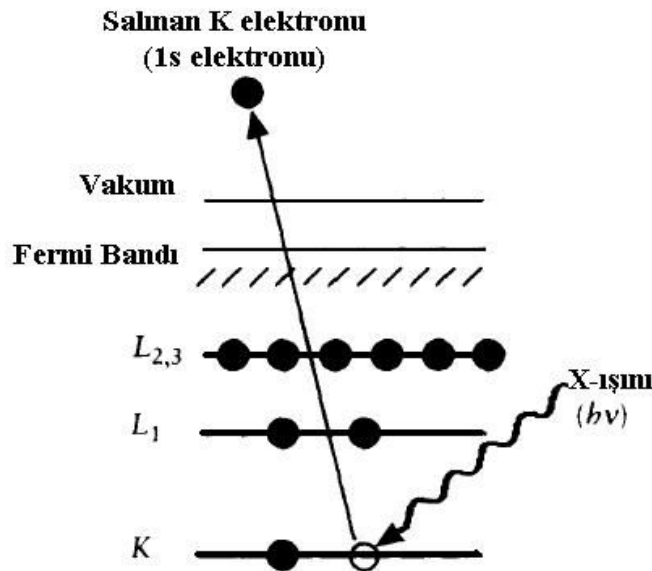
X-ışınları, 0.125 ile 125 keV enerji aralığında ya da dalgaboyu 0.01 ile 100 Angström aralığında olan elektromanyetik dalgalar veya foton demetidir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/X-ray>, GNU Free Documentation License, 10 Ekim 2010 tarihinde eklenmiş kaynaktan alınmıştır (27 Ekim 2010), Metin Creative Commons Attribution/Share-Alike Lisansı altındadır). X-ışınları, yüksek enerjili elektronların bombardıman ettiği herhangi bir anot materyali tarafından üretilir. Elektronlar genelde termal bir kaynaktan salınır. Bu termal kaynak ise elektriksel olarak ısıtılmış bir tungsten filamentidir. XPS cihazı için anot materyalinin seçiminde X-ışınının geçiş için elektrona aktaracağı enerji belirleyici olur (Watts ve Wolstenholme, 2003, sayfa 22). Bu durumda elektronu uyarmak için X-ışınının yeterli oranda foton enerjisine sahip olması gerekir.

X ışını fotoelektron spektrometresinde kullanılan monokromatik X-ışınının örnek üzerine gönderilmesi, vakum ortamındaki elektronun ortamdan çıkarılmasına sebep olur. Burada X-ışını, örnek içerisinde bulunan atomik yapıların yörüngelerindeki elektronlara etki eder. Eğer bu atomik yapılar örneğin yüzeyine yakın bölgelerde bulunursa, X-ışınının etkisiyle, atom çekirdeğinin yörüngesinde ayrılan elektron, enerjisini kaybetmeden buradan uzaklaşabilir. Elektronun, X-ışını yoluyla, çekirdeğin yörüngesindeki yerinden ya da çekirdeğin yörüngesinden kurtulması, yüzeydeki atomun karakteristiğini ortaya koyan, elektronun bağlanma enerjisini de ortaya çıkarır. Burada X-ışınının sahip olduğu enerji, elektronun bağlanma enerjisine eşitse elektron bulunduğu yörüngeden ayrılabilir. XPS cihazının önemli avantajlarından biri, bu

işlemler gerçekleşirken örneğe ciddi anlamda bir zarar vermemesidir (Inzelt ve Scholz, 2008, sayfa 119).

XPS, temel olarak materyalden saçılan elektronların enerjisini ölçmektedir. Bunun için de elektron, çekirdek seviyesinden  $h\nu$  enerjili bir X-ışını fotonu vasıtasıyla salınır. Fotoelektronların salınmasını sağlayan enerji, daha sonra, elektron spektrometresiyle ölçülür (Watts ve Wolstenholme, 2003, sayfa 5) ve cihazın özelliğine bağlı olarak değişen çeşitli grafiklerle gösterilir. Elektronların bulunduğu atomun yörüngesi, orbital açısal momentumu tanımlayan kuantum sayıları ile ifade edilir. Bu notasyonlar s, p, d ve f ile ifade olunurken, sırasıyla, 0, 1, 2 ve 3 kuantum sayılarıyla gösterilir. Bununla birlikte, bu notasyonlar, elektronun bulunduğu çekirdek düzlemini de tanımlar.

X-ışını notasyonunda başlıca kuantum sayıları, K, L, M ile ifade olur. Aşağıdaki şekilde gösterilen fotosalınım prosesi, atomun K kabuğundan salınan bir elektronu şematize etmektedir. Buna göre,  $h\nu$  enerjisiyle K kabuğuna gönderilen X-ışını, bir 1s elektronunun, çekirdek yörüngesinden salınması için yeterli enerjiye sahiptir. Burada fotoelektronun salınması, iyonize olmuş atomda bir gevşeme meydana getirecektir. Bu gevşeme şekilde de görüldüğü gibi  $h\nu$  enerjili bir X-ışını fotonunun yayımlanmasıyla mümkün olmaktadır.



Şekil 2.12. XPS oluşum diyagramı; bir 1s elektronunun salınması yoluyla atomun fotoiyonizasyonu gösterilmektedir (Watts ve Wolstenholme, 2003, sayfa 6).

XPS, hem monomer fazında hem de polimer fazında örneklerin kimyasal kompozisyonunu öğrenmek için kullanılabilir (Marciniak ve ark., 2004). Bu durum, diğer spektroskopik karakterizasyon tekniklerinde de avantaj olarak gördüğümüz bir durumdur. Öyle ki, katkısız saf monomer yapının, polimerleşmiş yapının ve belirli oranlarda katkılanmış polimer yapının karşılaştırması, bu durumda gerçekleşebilir. Örneğin PEDOT ince filmlerin XPS ölçümlerinde, farklı katkılayıcıların bağlanma enerjisine etkisi araştırılmıştır (Martin ve ark., 2010). Buna göre, Fe(III)Cl<sub>3</sub> ve PSS gibi katkılayıcıların PEDOT yapısına kimyasal olarak katkılanmaları sonucu elde edilen yapı XPS ölçümleriyle karakterize edilmiştir (Xing ve ark., 1997). Greczynski ve ark. da, PSS katkılayıcı materyaliyle çalışarak PEDOT' taki karşı iyonun etkisini araştırmışlardır (Greczynski ve ark., 2001). Bunun yanı sıra, Zotti ve ark., PEDOT polimerik ince filmine katkılanan PSS yapısının, film iletkenliğine etkisini ve hangi farklı katkılayıcıların, PEDOT ince filmine, hangi oranda iletkenlik sağladığını, yine XPS çalışmasıyla araştırmışlardır (Zotti ve ark., 2003).

X-ışını fotoelektron spektrometresiyle örnek yüzeyinin 2-5 nm kadar derinliğinde spesifik ölçümler alanabildiğinden (Briggs ve Seah, 1990), iletken polimerlerin kimyasal yapılarında ya da yüzeylerinde meydana gelen oksidasyon ve bozunum gibi olayların tayini için kullanışlı olabilmektedir (Moss ve Burford, 1992). Bununla birlikte çok ince filmlerin analizinin yapılmasında da kullanışlı bir teknik olması, elemental analiz yapılırken, bilgi alınmak istenen derinlikteki tabakaya ulaşma imkânı vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu ve bunun gibi sebeplerden ötürü, film yapısında derin analiz yapabilen geleneksel tekniklerle, telefî edilemez hasarlar verilen çok ince film yapıları için XPS daha kullanışlı bir tekniktir.

Helyum ve hidrojen dışındaki tüm elementler tipik bir X-ışını kaynağı ile karakterize edilebildiğinden (Robinson ve ark., 2005, sayfa 889), tüm elementlerin çekirdek düzleminde bulunan ve kuantum sayılarıyla da ifade olunan kabuklarına X-ışını ile etki edilebilir. Burada hidrojen ve Helyumun hariç tutulması elektron konfigürasyonundan yani çekirdeğe çok yakın elektronlarından kaynaklanmaktadır.

## **2.5.2. Yüzeysel (mikroskobik) Karakterizasyonlar**

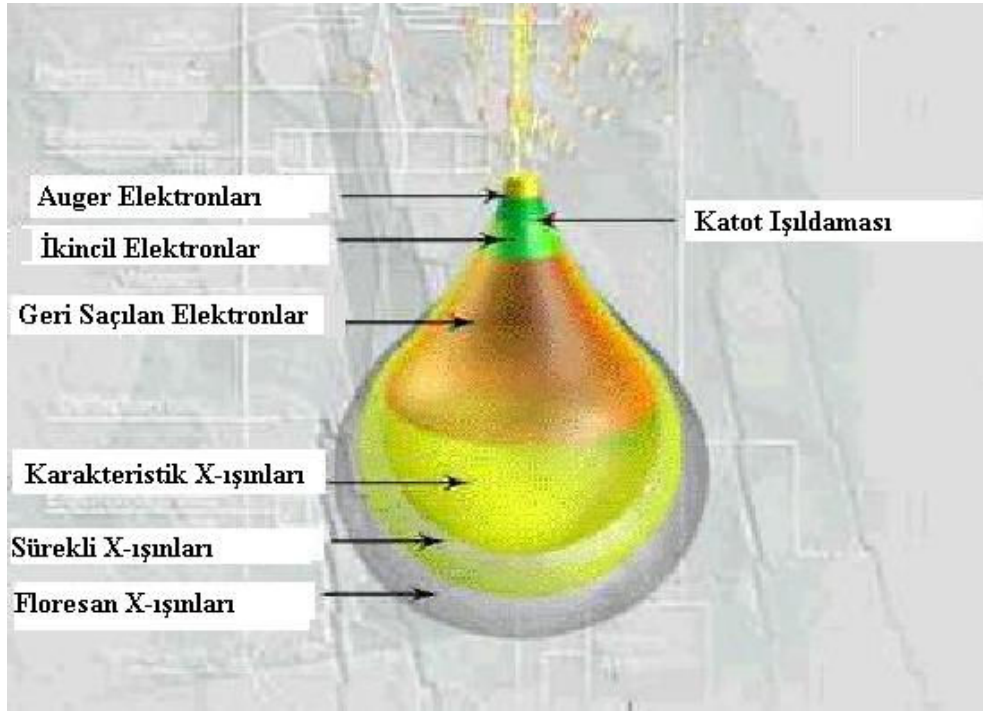
### **2.5.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir yüzey elektrodun yüksek çözünürlüklü fotoğrafını yüksek vakum altında üretebilen yüzeysel karakterizasyon cihazıdır. Yüksek kalitede görüntü elde etmesinde, 50 keV üzerinde enerjiye sahip bir taramalı elektron

ışını kullanması (Inzelt ve Scholz, 2008, sayfa 110) etkili olur. Bu enerjiyle tarama yapan elektron mikroskobunda, elektronlar örneğe nüfuz eder, ayrıca birkaç nm çapındaki bir parçacığa etki edebilir ve birkaç mikron derinliğindeki atom ile etkileşimde bulunabilir (Inzelt ve Scholz, 2008, sayfa 110). Bu özelliklerinden ötürü, polimer ince filmlerinin yüzey morfolojisinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. İletken polimer film yüzeyinin morfolojik çalışmalarında kullanılan bir analitik yüzey karakterizasyon tekniği olan SEM, monomer ve katkılayıcıların yapısı hakkında ayrıca film kalınlığı hakkında da önemli bilgiler sağlar (Çırpan, 2004, sayfa 45). Ayrıca iletken polimerlerin tek katman ve kompozit materyal olarak kaplanması sonrasındaki morfolojik yapılarının karşılaştırmasını yapmak da SEM cihazıyla mümkün olmaktadır (Kowalewska ve ark., 2007). Bu durum diğer spektroskopik ve yüzeysel karakterizasyon cihazlarında da karşılaştığımız önemli bir avantajdır.

SEM’de görüntü eldesi, temel olarak yüksek enerjili hızlandırılmış elektronlara bağlıdır. Görüntüleme ve analiz için gerekli olan yüksek enerjili elektronların üretilmesi için de çok kuru ve vakum altında bir ortam sağlanmalıdır. Bu ortamlar ve yüksek enerjili hızlandırılmış elektronlar sağlandıktan sonra görüntü alınmak istenen numunenin üzerine elektronlar odaklanır. Daha sonra bu yüksek enerjili elektron demeti, numune üzerinde tarama gerçekleştirir. Görüntülemeye diğer bir önemli faktör ise örneğin yeterli elektriksel iletkenliğe sahip olabilmesidir. Çünkü elektronların örnek yüzeyinin alt katmanlarına ulaşması numunenin iletkenliğiyle yani bu katmanlardaki mobilitelerle ilgili bir durumdur. Tarama sırasında hızlandırılmış elektron demetiyle atomlar arasında oluşan çeşitli girişimler sonucundaki etkileşimler uygun detektörler tarafından toplanır. Etkileşimler sonucunda detektör tarafından toplanan veriler sinyal güçlendiriciden geçtikten sonra ekrana yansıtılır. Görüntünün oluşması, örnekle etkileşen yüksek enerjili parçacıkların sağlamış olduğu saçılmanın farklı sinyaller şeklinde toplanmasıyla mümkün olabilmektedir.

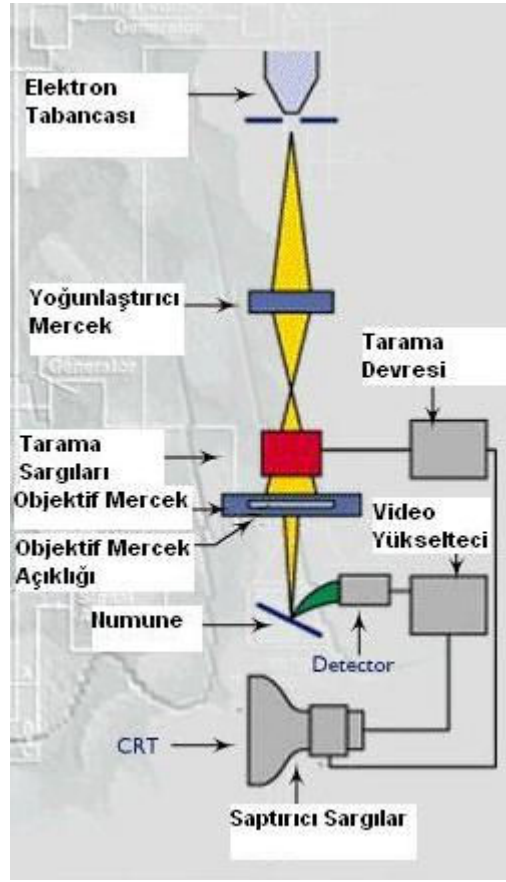
Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları şekil 2.13’de şematik olarak gösterilmektedir. Burada Auger elektronları, elektron demeti ile numune atomlarının dış yörüngeleri arasındaki girişimler sonucu oluşan düşük enerjili elektronlardır. İkincil elektronlar, enerjisi azalan demet elektronlarıdır. Karakteristik X-ışını, malzemenin cinsine göre ve karakterize edilecek atomun kabuğuna göre değişen ışınlardır. Sürekli X-ışını ise elektronların ağır çekirdeğe yakın geçerken negatif ivmelenmesi sonucu oluşur.



Şekil 2.13. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.

SEM cihazıyla ve ölçüm alınacak örnekle ilgili bazı koşulların analiz öncesinde, kusursuz bir ölçüm için sağlanması gereklidir. Bu koşullar, numunenin mikroskop içerisine koyulduğu yerdeki dengesinin sağlanması, örneğin hazırlanma süresince çevresel faktörlerden etkilenmemesi için güvenliğinin sağlanması, uygun şekil ve yapıda örnek yapılması, mikroskop içerisinde analiz sırasında örneğin oryantasyonunun (yönelim) en iyi şekilde sağlanması olarak sıralanabilir. Tabii ki bu koşulların yanı sıra iyi bir ölçüm almak için kullanılacak SEM cihazının çözünürlüğü de çok önemli bir faktördür. Bunun yanı sıra, sıklıkla tercih edilen bu analitik teknikte elde edilen büyütülmüş görüntü, sıradan bir optik mikroskopla elde edilmez. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir ([http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20\\_SEM.pdf](http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf), <http://www.unl.edu/CMRAcfem/semoptic.htm>).

Örneğin 1000x büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1  $\mu\text{m}$  iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30  $\mu\text{m}$  dir (Can, 2010). Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0,05 nm' ye kadar inmiştir.



Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü ([http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20\\_SEM.pdf](http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf), <http://www.unl.edu/CMRACfem/semoptic.htm>)

## 2.6. PEDOT'un Organik Esaslı Güneş Piline Uygulanması

Yenilenebilir enerjinin önemli bir kaynağı olan güneş enerjisi (Bernede, 2008), fotovoltaik panelleri kullanarak, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirme yeteneğine sahiptir (Cheng ve ark., 2009). Organik esaslı polimer güneş pilleri, düşük maliyetli, hafif ve esnek alttaşlarıyla geniş alan uygulamalarında kullanılabilirliğinden dolayı temiz ve yenilenebilir enerji olması açısından umut verici bir alternatiftir (Brabec ve ark., 2001; Gunes ve ark., 2007). Polimer güneş pillerinin, fosil yakıtlara dahası inorganik güneş pillerine alternatif gösterilmesine sebep olarak, polimer teknolojisinin her geçen gün yeni bir aşama kaydetmesi gösterilebilir. Öyle ki, 1986 yılında Tang ve ark. tarafından yapılan ilk heteroeklem güneş pilinden elde edilen verim % 1 (Tang, 1986) iken bu sayı günümüzde boya esaslı güneş pillerinde % 12'lere (Chen ve ark., 2009), bulk heteroeklem polimer güneş pillerinde ise % 8'lere (Liang ve Yu, 2010) ulaşmıştır. Aslında organik esaslı polimer güneş pilleri dendiğinde, organik yapıların

iletken özellikleriyle gerçekleştirilen ve konjuge polimerler, boyalar, pigmentler, sıvı kristalleri gibi çok daha kapsamlı materyallerin kullanıldığı güneş pilleri düşünülebilir.

Polimer güneş pillerinin enerji dönüşüm veriminde, geçmişten bugüne kadar olan süreçte her geçen gün artış gözlenmektedir. Bunun sebeplerinden biri yukarıda da bahsettiğimiz gibi polimer teknolojisinin her geçen gün aşama kaydetmesi ve iletkenlik özelliklerinin farklı katkılayıcı materyaller kullanılmasıyla arttırılmasıdır. Bunun yanı sıra, pil içerisinde kullanılan materyallerin mimarisi ve kaplanan polimer filmlerin tek katman ya da karışım hetero eklem katmanı olarak kaplanması da etkisi vardır (Cheng ve ark., 2009, Gunes ve ark., 2007). Bu ve bunun gibi sebeplerden ötürü verimleri artan organik güneş pillerinin yakın gelecekte inorganik güneş pillerine açık bir şekilde alternatif olabileceği düşünülmektedir (Kietzke, 2007). Bununla birlikte, küçük moleküllerin (Tang, 1975, 1986; Xue ve ark., 2004), konjuge polimerlerin (Takahashi ve ark., 2000; Brabec ve ark., 2001, 2003; Winder ve Sariciftci, 2004), küçük molekül ve konjuge polimerlerin her ikisinin (Nakamura ve ark., 2004; Breeze ve ark., 2002) ve organik ve inorganik materyallerin bir arada (Breeze ve ark., 2001), güneş pilinin aktif tabakası olarak kullanıldığı yapılar da günümüze dek üretilen farklı yapıdaki güneş pillerindedir. Pil içerisindeki yük ayrılmaları, elektron-hol çifti oluşmaları ve ışığın soğurulmasıyla oluşacak elektronik döngünün sağlanması, kısacası yüksek verimli organik güneş pilleri de, bu ve benzeri yollarla elde edilmektedir.

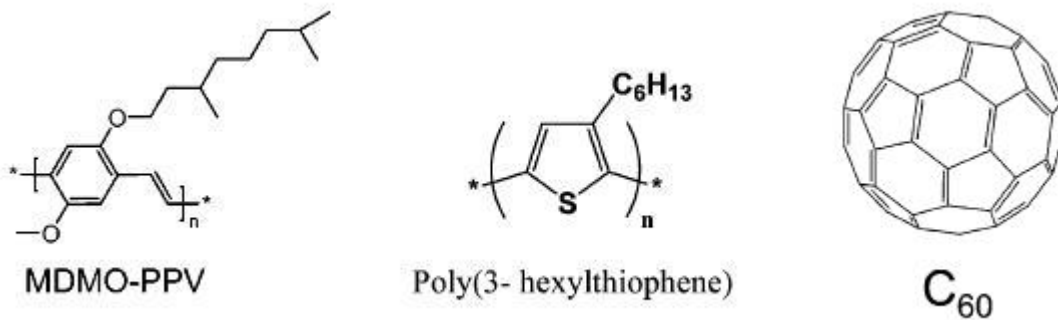
### **2.6.1. Organik Yapılı Güneş Pillerinde Kullanılan Materyaller**

Yapılan literatür taramasında, organik yapılu güneş pillerinde iletken polimerlerin sıklıkla kullanıldığı ve şu ana kadar elde edilen en yüksek verimin (% 8) polifulleren ile elde edildiği (Liang ve ark., 2010) görülmüştür. Bununla birlikte bizimde bu tez çalışmasında sentezlediğimiz, karakterize ettiğimiz ve organik esaslı güneş pili uygulamalarını gerçekleştirdiğimiz PEDOT polimerinin, polimer güneş pillerinde çeşitli katkılayıcılarla denendiği, yine literatür araştırmasında görülebilir (Lim ve ark., 2008; Cheng ve ark., 2009; Carter ve ark., 1997). 1984 yılında, ilk organik esaslı güneş pili çalışmalarında, aktif tabaka olarak politiyofen kullanılmıştır (Glenis ve ark., 1984). Politiyofenin güneş pillerinde ayrıntılı olarak kullanılması ise Yoshino ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir (Yoshino ve ark., 1997). Linköping ve ark ise yaptıkları bir yayında politiyofen ve C<sub>60</sub> ın bir arada karışım heteroeklem aygıtlarda kullanımı üzerinde çalışmışlardır (Roman ve ark., 1997).



Polimer materyallerin saf halde kullanılmalarının iletkenlik açısından dezavantaj sağlayacağını iletken polimerler kısmında görmüştük. İşte bu konjuge polimerlerin önemli uygulama alanlarından olan organik esaslı polimer güneş pillerinde, iletkenliğin üst seviyelere çıkarılması için yapılan hol ve elektron enjeksiyonları diğer bir deyişle n-tipi ve p-tipi katkılayıcılar polimer materyallerde katkılayıcı olarak kullanılmıştır. Bunun yanında kimyasal olarak çözelti fazında polimer yapısına uygun alkil zincirleri ya da PSS gibi polimerik yapıları, materyale ekleyerek yükseltgen ve indirgen seviyeler ayarlanabilir. Bunun gibi kimyasal ve elektrokimyasal yollarla sentezlenen ve organik esaslı güneş pillerinde kullanılan polimerlere de sıklıkla rastlanmaktadır. Burada n-tipi ve p-tipi katkılayıcılarla hazırlanan donör ve akseptör yapıdaki polimerler, organik esaslı polimer güneş pillerinde sıklıkla kullanılır (Walzer, 2006; Gunes ve ark., 2007).

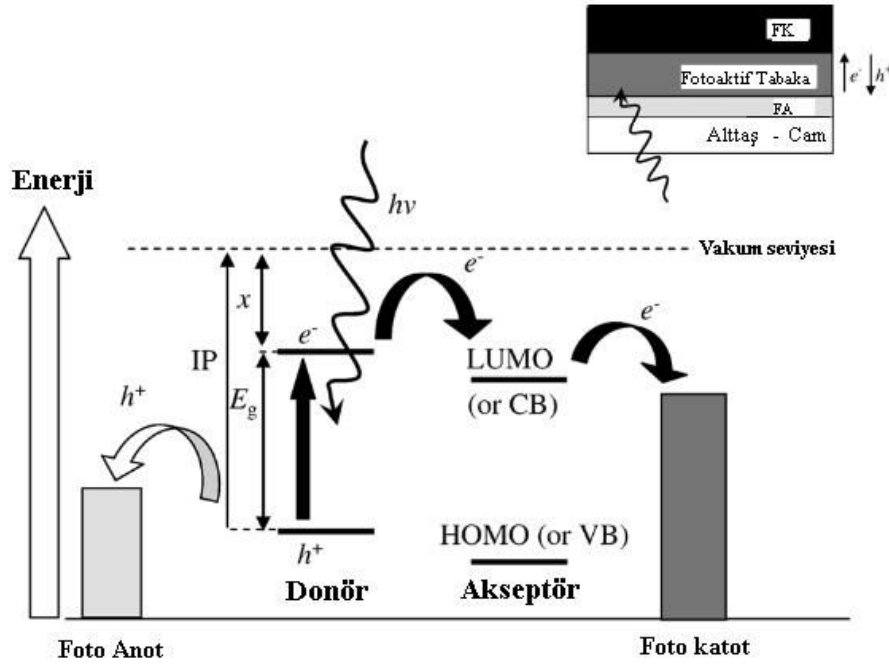
Organik esaslı güneş pillerinde, bazı polimerler, donör ve akseptör özelliklerine göre birbirinden ayrı katmanlarda kullanılır. En önemli donör tipi polimerlerden bazıları, MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) gibi PPV türevleri, P3HT (poly(3-hexylthiophene)) ve PEDOT gibi tiyofen türevleri, PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-1,4-phenylenediamine)) gibi fluorene türevleridir (Gunes ve ark., 2007; Benanti ve Venkataraman, 2005). Elektron akseptörü olarak da C<sub>60</sub> (buckminsterfullerene) ve PCBM sıklıkla kullanılan bir fullerene türevidir (Walzer, 2006; Gunes ve ark., 2007; Benanti ve Venkataraman, 2005). Bu polimer türlerinin kimyasal yapıları şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Organik güneş pillerinde kullanılan organik yarıiletken örnekleri (Gunes ve ark., 2007).

### 2.6.2. Organik Yapılı Güneş Pillerinde Materyal Yerleştirimi (Mimarisi)

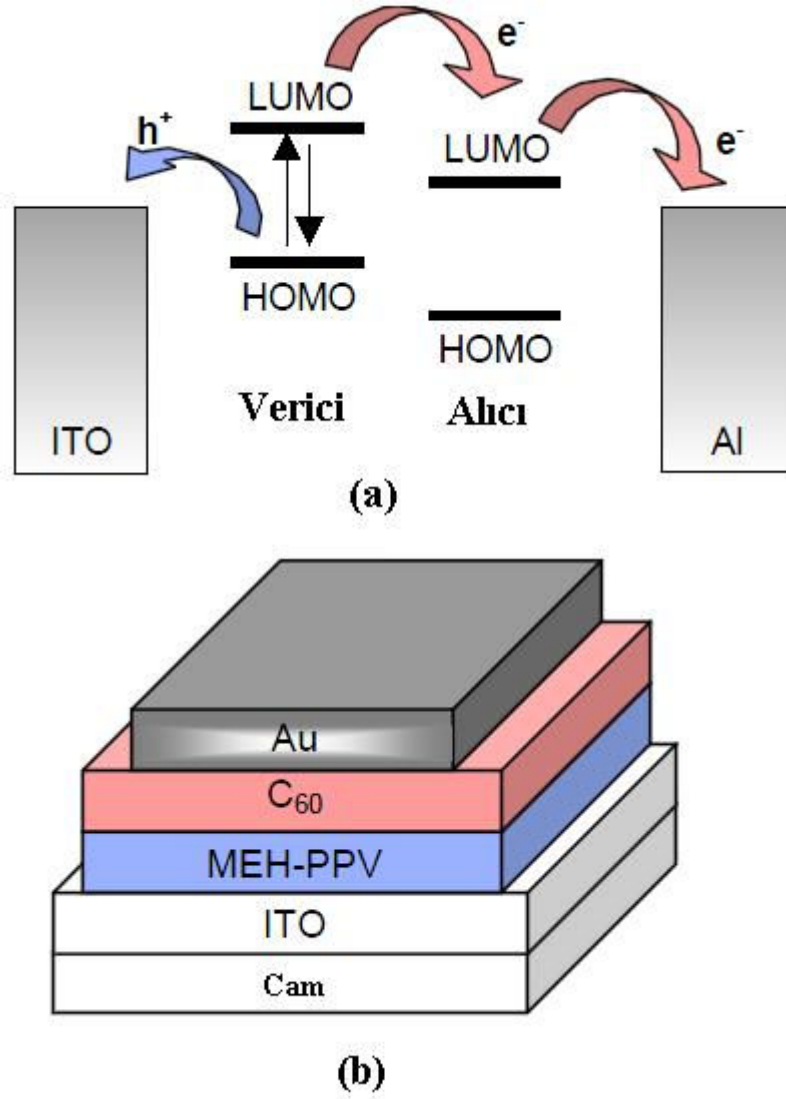
Organik yarı iletkenlerin taşıyıcı yoğunluğu yani mobilitesi, inorganik kristal yarı iletkenlere oranla daha düşüktür (Sirringhaus, 2005). Organik yarı iletkenlerdeki bu düşük mobilite, organik tabakanın birkaç yüz nanometre kalınlığında tutulmasıyla minimuma çekilebilir. Organik esaslı polimer güneş pillerinde, bu kalınlık yaklaşık olarak 100 nm gibi çok düşük bir değerde olmalıdır (Kietzke, 2007). Bunun yanı sıra organik yarı iletken materyallerdeki enerji seviyeleri arası geçiş işlemi de inorganik yarı iletkenlerinkinden farklı olur. Organik yarı iletkenlerde zıplama “hopping” yöntemiyle elektron veya hol transferi gerçekleşirken, birçok kristal inorganik yarı iletkende, bu durum için bir bant geçiş sistemi tanımlanır (Kietzke, 2007). Organik esaslı güneş pillerindeki bu geçiş sistemi şekil 2.16’da gösterilmiştir. Bu sistemde elektrotlar (en üst tabaka ve ITO gibi iletken bir materyalle kaplanmış alttaş), aktif tabaka ve alt tabakanın yerleri çok önemlidir. Öyle ki, elektron akışının sağlanması için pilde kullanılacak tüm yapıların HOMO ve LUMO değerleri bilinmeli ve bu değerlere göre bir mimari oluşturulmalıdır.



Şekil 2.16. Bir güneş pilindeki enerji seviyeleri ve fotoaktif tabaka içindeki donör/akseptör ara yüzeyi için bir fotondan elde edilen enerji gösterilmiştir (Saunders ve Turner, 2008).

bu şekildeki,  $e^-$  and  $h^+$ , sırasıyla elektron ve deşik (hole),  $\chi$  ve IP, elektron ilgisi ve İyonizasyon potansiyelini, FA ve FK ise foto anot ve foto katodu temsil etmektedir.

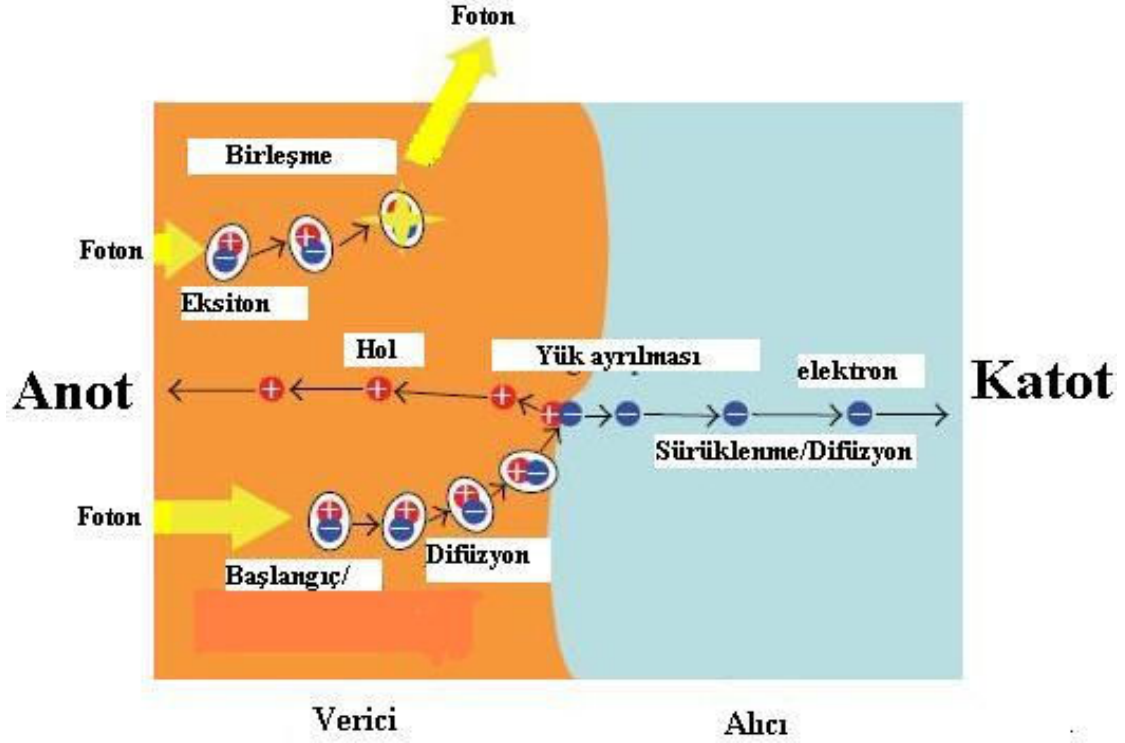
Organik esaslı güneş pilleri şekil 2.16'da olduğu gibi heteroeklem yani donör/akseptör yapının dışında tek katman yapıda da olabilirler. Bu tarz tek katman yapılarda da heteroeklem yapılarda olan zıplama yoluyla elektron veya hol transfer mekanizması yine geçerlidir. Ancak tek katman olduğundan daha farklı özellikler gösterebilmektedir. Tek katman diğer adıyla homoeklem yapıları organik güneş pillerinde, pil mimarisi temel olarak organik materyalin, iki farklı elektrot arasında kaldığı sistemlerdir. Burada kullanılan elektrotlardan biri alttaşın üzerinde yarı saydam olan ve genellikle tercih edilen ITO, diğeri ise genellikle alüminyum olmak üzere kalsiyum, magnezyum ve altın gibi materyallerdir (Spanggaard ve Krebs, 2004; Nelson, 2002). Bu mimarideki dizilim sonucunda materyallerin çalışma fonksiyonlarındaki farklılıklar bir elektrik alan oluşmasını sağlar. Bu elektrik alan da yük taşıyıcıların kontak bölgelere doğru ayrılmasını sağlar. Ayrıca bu elektrik alan eksitonların foto birleşim gerçekleştirilmesi için genellikle yeterli olmaz. Tek katman olduğundan dolayı eksiton difüzyon mesafesi de yaklaşık olarak 1 ile 10 nm aralığında çok dar ve yetersiz bir bölgede meydana gelir (Nelson, 2002). Kısacası, eksiton difüzyonu yük taşıyıcıların oluşması ve mobilitenin artışı sınırlandırır. Tang ve ark. tarafından ilk olarak gerçekleştirilen tek katman güneş pili çalışmasında da elde edilen verime bu gibi sorunların giderilmesi için yedi sene sonunda ulaşılmış ve bu çalışma araştırmacıları heteroeklem yapıları üzerinde çalışmaya itmiştir (Spanggaard ve Krebs, 2004).



Şekil 2.17. Heteroeklem yapıları bir organik güneş pilinin genel yapısı ve aktif tabakası. (a) donör ve akseptör ara yüzeyinde eksiton ayrılması, elektron ve donörün izlediği yol, (b) iki tabakalı bir heteroeklem güneş pili. Elektron akseptörü olarak  $C_{60}$ , gümüş elektrotla temas halinde, elektron verici olarak MEH-PPV, ITO elektrotuyla temas halinde (Spanggaard ve Krebs, 2004).

Heteroeklem yapıda, tek katmanda karşılaşılan düşük eksiton difüzyon mesafesi sorunu, farklı elektron ilgisi ve İyonizasyon potansiyeline sahip iki materyalin kullanılmasıyla aşılmaya çalışılmıştır. Dolayısıyla eksiton ayrılması, elektron ilgisi yüksek bir materyal yoluyla elektronun alınması ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip bir materyal yoluyla ortamdaki deşğin alınmasıyla gerçekleştirilir. Pil içerisindeki yük ayrılması şekil 2.17’de temel olarak gösterilmiştir. Hemen tüm organik güneş pilleri, iki farklı elektrot arasında kalmış, ışığı soğuran organik tabakalar gibi yüzeysel

katmanlara sahiptir. Tıpkı homoeklem katmanda olduğu gibi, heteroeklem katmanlarda da elektrot seçimleri genellikle ITO ve alüminyumdur (Spanggaard ve Krebs, 2004; Nelson, 2002).



Şekil 2.18. Bir güneş pili içerisine giren fotonun meydana getirmesi olası ayrılma, birleşme ve difüzyon mekanizmaları (Kietzke, 2007).

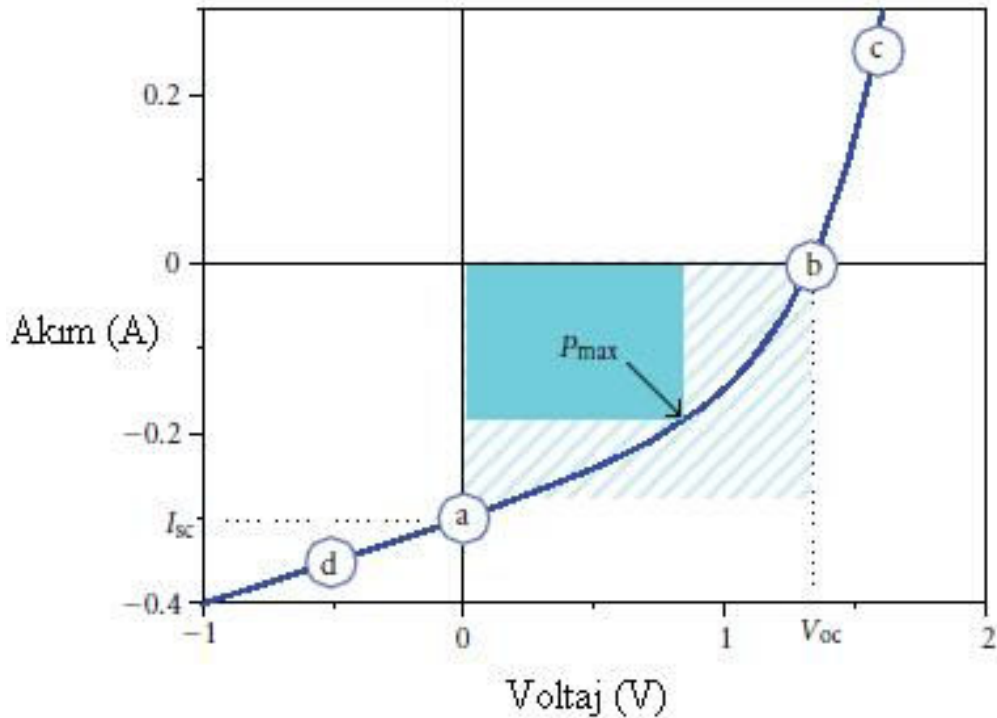
Şekilden de görüleceği gibi basit bir heteroeklem güneş pilinde, elektrotların arasına düzgün dizilimleriyle, eksiton ayrılması ve dolayısıyla elektron döngüsünü sağlayan aktif tabakaların HOMO ve LUMO değerleri oldukça önemlidir. Birbirine yakın moleküllerin HOMO ve LUMO'ları etkileşebilir ve bir iletim bandı ve valans bandı oluşturabilirler. Ancak iletim ve valans bantları, organik materyalin elektrotlarla kontak bölgelerindeki bazı koşullara bağlı olmak kaydıyla, bilinen şekillerinden farklı formlarda olması olasıdır (Spanggaard ve Krebs, 2004).

### 2.6.3. Organik Yapılı Güneş Pillerinin karakterizasyonu

Güneş pillerinin verimi, Güneş'ten gelen ışığın radyasyonuna benzer bir ışığın aydınlatması altında akım-voltaj (I-V) eğrisi adı verilen bir ölçüm metoduyla karakterize edilir (Gunes ve ark., 2007; Kietzke, 2007; Kolachure, 2007). I-V eğrisi

güneş pilinin sadece verimini değil, aynı zamanda dolum faktörü (FF), açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) ve maksimum güç noktası (MPP) gibi güneş pilinin karakteristiği hakkında önemli bilgiler elde etmemizi sağlayan parametrelerini de gösterir. Tipik bir I-V eğrisi şekil 2.18'de gösterilmiştir. Buradaki parametrelerin yorumlanması da yine birbirlerine bağlıdır. Çünkü bir grafik üzerinden birçok veri elde etme imkânımız vardır. Örneğin MPP, akımın ve gerilimin maksimum olduğu noktada elde edilen veridir (Hoppe ve Sariciftci, 2004).

Bir I-V eğrisi üzerinde güneş pili karakterize edilmek istenirse, elde edilmek istenen kritik parametrelere göre eğrinin belirli noktalarından sayısal veriler alınmalıdır. Bu kritik parametreler genellikle yukarıda da belirttiğimiz gibi FF,  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  ve MPP ya da  $P_{max}$ 'dur.



Şekil 2.19. Bir organik yapılu güneş pili için karakteristik I-V eğrisi ve bu eğri üzerindeki parametrelerin değerlendirilme noktaları (Kietzke, 2007).

### 2.6.3.1. Kısa Devre Akımı ( $I_{sc}$ )

İdeal olarak, organik materyal içerisindeki, foto uyarımlı yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesinin neticesi olarak tanımlanabilir (Gunes ve ark., 2007). Bu yaklaşımla,

Denklem 2.8, kısa devre akımının, yük taşıyıcı yoğunluğu ( $\eta$ ), elektron yükü ( $e$ ), mobilité ( $\mu$ ) ve elektrik alan ( $E$ ) yoluyla tanımı verilmiştir. Buna göre kısa devre akımı;

$$I_{sc} = \eta \cdot e \cdot \mu \cdot E \quad (2.8)$$

ile ifade edilir. Mekanik olarak ise sıfır besleme altında güneş pilinin sağladığı akımdır. Şekil 2.19’da, (a) ile gösterilen kısımda sıfır besleme (gerilim) altında elde edilen kısa devre akım değerinin elde edilmesini görebiliriz. Şekil 2.20’de ise bu kritik parametrelerin elde edilmesi için yapılan elektronik uygulamaları görebiliriz.

### **2.6.3.2. Açık Devre Gerilimi ( $V_{oc}$ )**

I-V eğrisinde (Şekil 2.19’da, (b) bölgesi) sıfır akımın olduğu bölgede elde edilen gerilime açık devre gerilimi olarak tanımlanır. Organik güneş pillerinde açık devre gerilimi doğrudan p-tipi yarı iletken olan donörün HOMO seviyesine ve n-tipi yarı iletken olan akseptörün LUMO seviyesine bağlıdır (Brabec ve ark., 2001; Scharber, 2006). Yani, Polimerlerin HOMO seviyesinin artırılması ve alıcının LUMO seviyesinin azaltılması açık devre voltajının artmasına sebep olur. Açık devre gerilimi, polimer karışım heteroeklem güneş pillerinde aktif tabakanın nano morfolojisi yoluyla da etkilenebilir (Liu ve ark., 2001). Ayrıca devreden akım geçmiyor iken ölçüm alındığından, gerilim dolaylı yoldan ışınım şiddetine bağlı olur.

### **2.6.3.3 Dolum Faktörü (FF)**

Dolum faktörü, pilin kalitesinin bir ölçüsüdür (Dennler ve sariciftci, 2005). Dolum faktörüne, I-V eğrisinin bulunduğu alanda açık devre gerilimine doğru bir azalma olduğunda, elektrotlara ulaşan yük taşıyıcılar yoluyla karar verilir. Dolum faktörü, maksimum gerilim ve akımıyla, açık devre gerilim ve kısa devre voltajının oranına doğrudan bağlıdır (Kolachure, 2007). Buna göre;

$$FF = V_{max} I_{max} / V_{oc} I_{sc} \quad (2.9)$$

formülü elde edilir.

Yüksek dolum faktörü oranının elde edilmesinde dolaylı olarak mobilitenin rolü büyüktür (Kietzke, 2007). Tabii ki yüksek mobilité, ışınım şiddetiyle elektron hareketliliğini sağlayan cihazlarda avantaj sağladığından ve bu cihazlarda, Eg bant

boşluğu, önemli bir kıstas olduğundan, verim ve dolun faktörü de birbiriyle doğrudan ilişkili olur. Öyle ki yapılan çalışmalara bakıldığında dolun faktöründeki artış, doğrusal olarak verim artışına da yansımıştır (Spanggaard ve Krebs, 2004; Gunes ve ark., 2007; Gunes ve ark., 2008; Nguyen ve ark., 2006). Organik güneş pilleri için beklenen dolun faktörü değerleri araştırmacılar tarafından farklı değerlerde bulunmuştur. Dolun faktörünün, bazı yayınlarda 0.2-0.7 aralığında (Kietzke, 2007) olması öngörülürken, bazı yayınlarda bu değer 0.4-0.6 aralığında (Spanggaard ve Krebs, 2004) öngörülmüştür. Şekil 2.19'daki I-V eğrisinde, dolun faktörü 0.25 (Kietzke, 2007) olarak elde edilmiştir. Buna göre elde edilen verimler ışığında, 0.4 üzerinde elde edilen dolun faktörü değerleri, güneş pillerinde genellikle daha yüksek verim anlamına gelmektedir (Tennakone ve ark., 1998; Hal ve ark., 2003; Gur ve ark., 2006; Lu ve ark., 2007). Bu öngörüü, çizelge 2.2'deki FF ve verim sonuçları da desteklemektedir.

#### **2.6.3.4. Maksimum Güç Noktası (MPP)**

Maksimum güç noktası, I-V eğrisinde akım ve gerilimin maksimum değeri aldığı noktayı ifade eder (Hoppe ve Sariciftci, 2004). Bu noktada elde edilen akım, pilin maksimum akımı ( $I_{mpp}$ ), gerilim ise pilde elde edilen maksimum gerilimdir ( $V_{mpp}$ ). Buna göre;

$$\mathbf{MPP = V_{mpp} \times I_{mpp} \text{ (mW)}} \quad \mathbf{(2.10)}$$

elde edilir. Maksimum güç, verim hesaplamasındaki oranlamada kullanılmak için elde edilir.

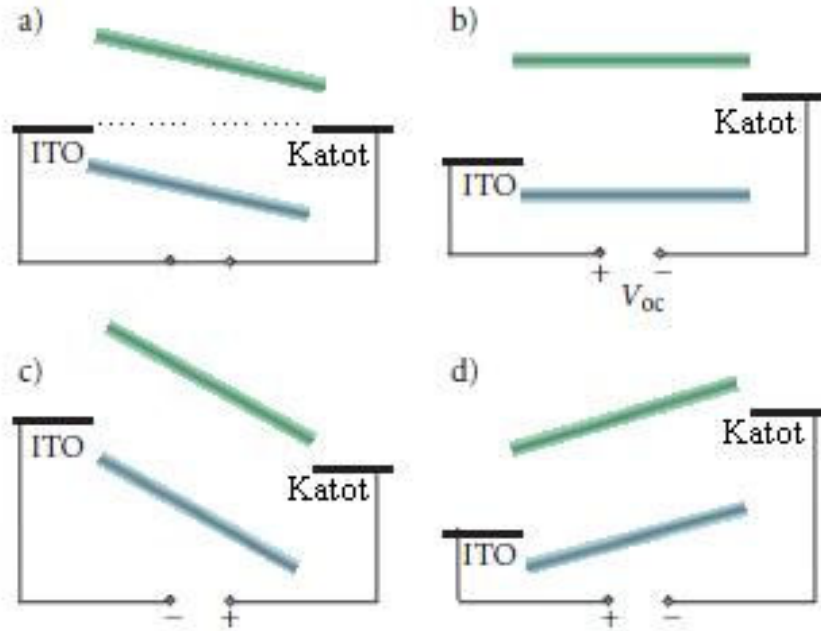
#### **2.6.3.5. Güç Dönüşüm Verimi ( $\eta$ )**

Temel olarak, pilden toplam çıkan güç biriminin, gelen ışığın güç birimine bölünmesi olarak değerlendirilir. Kristal silisyum tabanlı güneş pilleri için bu değer % 24 civarında iken tek katman organik güneş pilleri için % 0.1' in altındadır (Spanggaard ve Krebs, 2004). Güneş pillerinde verim hesaplaması, açık devre gerilim, kısa devre akım ve dolun faktörünün çarpımının yani pilden çıkan toplam gücün pile gelen ışığın gücüne oranıyla hesaplanır. Buna göre verim;

$$\mathbf{\eta = V_{oc} \times I_{sc} \times FF / P_{ışık}} \quad \mathbf{(2.11)}$$



formülü ile ifade edilir. Burada kullanılan ışık, Güneş’ ten yeryüzüne  $48.2^{\circ}$ ’lik açıyla gelen spektral dağılımla eşleştirilmiş  $1000 \text{ W/m}^2$ ’lik bir güce sahip standart bir ışıktır (Gunes ve ark., 2007). Çizelge 2.2’de akseptör olarak  $C_{60}$  kullanılan bazı güneş pili çalışmalarının verim, FF ve  $V_{oc}$  değerlerini görebiliriz.



Şekil 2.20. (a) kısa devre koşulu, (b) açık devre koşulu, (c) ileri besleme, (d) ters besleme. Pil içerisinde anot (ITO) ve katot arasında HOMO ve LUMO seviyelerinin, I-V eğrisinde ölçüm almak üzere dizilimleri (Kietzke, 2007).

Çizelge 2.2. Bazı bilenen organik materyallerin kullanıldığı güneş pillerinde elde edilen, verim, açık devre gerilimi ve FF değerleri.

Donör	Akseptör	$\eta$	$V_{oc}$	FF	Referanslar
CuPc	C60	5.7%	1.0 V	59%	Xue ve ark.
CuPc	C60	5.0%	0.6 V	60%	Xue ve ark.
MeO-TPD	C60	3.8%	1.0 V	47%	Drechsel ve ark.
CuPc	C60	3.5%	0.5 V	46%	Uchida ve ark.
DCV5T	C60	3.4%	1.0 V	49%	Schulze ve ark.

Şekil 2.20’de temel olarak elektron akış yönünün HOMO ve LUMO değerlerine göre doğrultusu verilmiştir. Şekilde, (a) ve (b)’ nin gerilim ve akım için uygulanan

mekanizmayı şematize ettiğini yukarıda belirtmiştik. (c) ve (d)'de ise sırasıyla, ileri ve geri beslemeleri şematize etmektedir. Yani (c) de pildeki gerilimin, açık devre geriliminden büyük olması durumunda ( $V > V_{oc}$ ), diyotun ileri yönde bir besleme olacağı gösterilmektedir. Bu durum, elektronların, düşük çalışma fonksiyonlu elektrotlardan LUMO ya, deşiklerin ise yüksek çalışma fonksiyonlu elektrottan HOMO ya enjekte olacağını gösterir. (d)'de ise pildeki gerilimin sıfırdan küçük olması durumunda ( $V < 0$ ), diyotun ters besleme altında çalıştırılması şematize edilmiştir.

Çizelge 2.2'de, dikkat edilirse, dolun faktörü kısmında üzerinde durduğumuz bir durum net bir şekilde görülmektedir. Genellikle dolun faktörünün 0.4 ve üzeri değerlerinde daha iyi güç dönüştürme verimi elde edilebileceği belirtilmişti. Bu konuda Kietzke' nin yaptığı çalışma 0.2-0.8 aralığının, Spanggaard ve ark. ise 0.4-0.6 aralığının güneş pili uygulaması için uygun karakteristikte sonuçlar olduğunu öngörmüşlerdi. Öte yandan tabloda bir diğer önemli kısım ise kullanılan akseptör materyalidir.  $C_{60}$  ve türevi PCBM birçok çalışmada akseptör yapısı olarak kullanılmış ve genellikle yüksek verimler alınmıştır (Xue ve ark., 2004; Drechsel ve ark., 2005). Tez kapsamında, ince film halinde kaplanan PEDOT'u pilin aktif tabakası (donör kısmında) için kullanırken, akseptör materyali olarak bir  $C_{60}$  türevi olan PCBM kullanıldı.

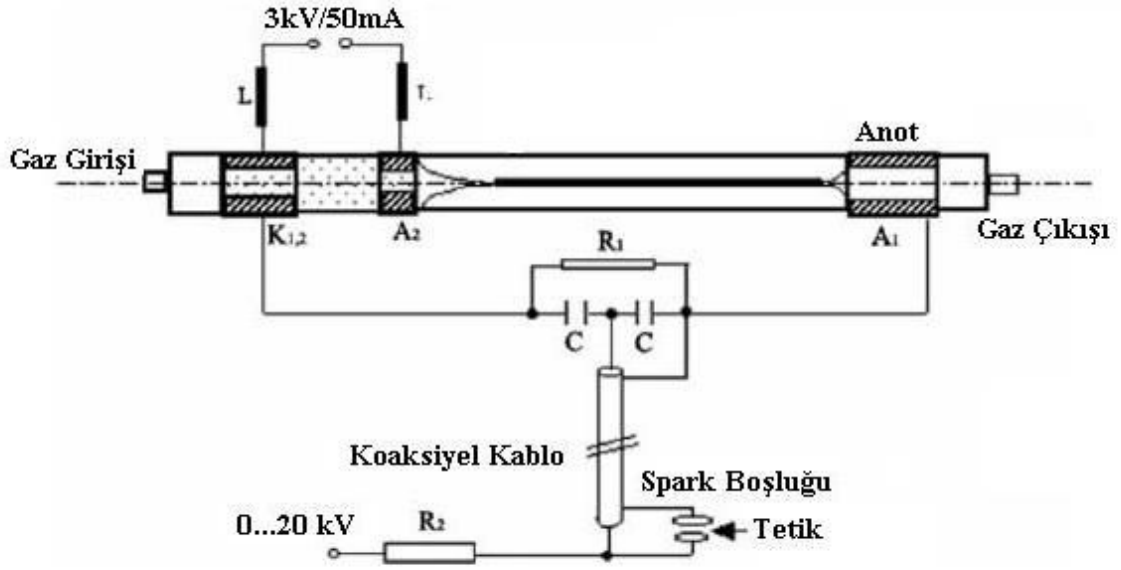
## **BÖLÜM 3**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Çift Deşarj Plazma Sistemi**

Bu bölümde plazma polimerizasyonu yöntemiyle organik esaslı güneş pillerinin aktif tabakasının PEDOT ince filmler halinde sentezlenmesi işleminde kullandığımız çift deşarj plazma tekniğinin çalışma prensibi ve sentezleme parametreleri üzerinde durulacaktır. Temel olarak, çift deşarj plazma sistemi, düşük basınçlı DC glow deşarjı ve yüksek voltajlı Pulsed deşarjı olarak bilinen iki deşarjın aynı anda oluşturulmasıyla gerçekleştirilir.

Tez çalışmasında kullandığımız çift deşarj düzeneğinin şematik çizimi Şekil 3.1’de görülebilir. Genel hatlarıyla şekil 3.1’deki deney düzeneği, iç yarıçapları 2 cm ve uzunlukları 10 cm olan üç silindirik oyuk elektrottan ve bunlar arasındaki iç yarıçapı 2 cm olan iki kuvars tüpten meydana gelmektedir. Burada silindirik oyuk (hollow) katot kullanılmasının sebebi bu tarz katotların yüksek yoğunluklu plazma elde edilmesini sağlamasıdır (Schaefer ve Schoenbach, 1989; Kolobov ve Tsendin, 1995).  $K_{1,2}$  olarak isimlendirilen elektrot ortak katottur.  $A_2$ , DC glow deşarj ve  $A_1$  ise darbeleri deşarj oluşturmak için kullanılan anotlardır. Katot ile  $A_2$  arasındaki mesafe 5 cm ve  $A_1$  ile  $A_2$  arasındaki mesafe ise 15 cm’dir.  $K_{1,2}$  ve  $A_2$  arasında, 3 kV potansiyel farkı ile doğru akım (DC) glow deşarj oluşturulur. Glow deşarj sürerken,  $K_{1,2}$  ve  $A_1$  arasında, 20 kV potansiyel farkı uygulanarak R direnci üzerinden şarj edilen düşük indüktanslı C seramik kapasitörlerin SG kıvılcım boşluğu üzerinden hızla boşaltılmasıyla bir darbeleri deşarj elde edilir. Bu iki deşarjın süper pozisyonu sonucu  $A_1$  ve  $A_2$  arasında, kaynağı DC glow deşarj olan filamental deşarj oluşur. (Göktaş ve ark., 2005).



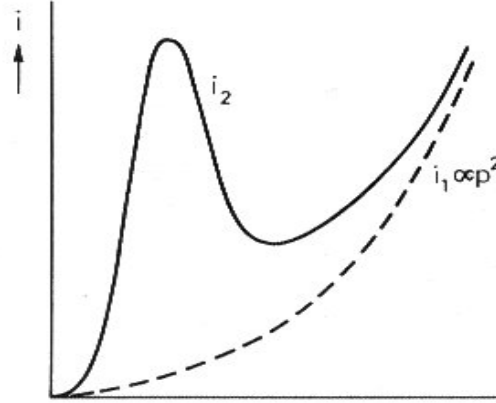
Şekil 3.1. Şematik olarak bir çift deşarj plazma sistemi ve bu reaktörün belirli parametrelerinin gösterimi (Göktaş ve ark., 2005).

Bir aydınlanma deşarjında planar (düzlemsel) katot ile farklı hollow yapısına sahip katot değiştirildiğinde, çalışma basıncının bazı spesifik değerlerinde, elektron yoğunluğunun en yüksek değeri olan negatif aydınlanma, hollow yapısının içerisine doğru hareket eder ve deşarj, hemen hemen oyuk içinin tamamında oluşur. Bu durum temel olarak HCE'nin oluşması olarak bilinir (Schaefer ve Schoenbach, 1989).

HCE, akım yoğunluğundaki keskin artışlarla meydana gelir. Katot oyuğunun içindeki karşılıklı duvarlar arasında oluşan iki negatif aydınlanmanın ardından, akım yoğunluğu keskin bir artış gösterir ve önceden oluşan negatif aydınlanmadan yaklaşık olarak  $10^2 - 10^3$  kat daha büyük gerilimler elde edilir. Katot içerisindeki bu karşılıklı etkileşimler HCE'nin oluşmasında son derece önemlidir (Kolobov ve Tsendin, 1995).

HCE sayesinde, bir oyuk katot deşarjındaki (HCD) gerilim, eşit akım yoğunluğunda olanlardakinden düşüktür. Ancak akım yoğunluğu, planar bir katottaki benzer DC gerilimlerinden büyüktür. Bu farklılığın iki sebebi vardır. Bunların birincisi, cihaz geometrisiyle ilişkilidir ki bu durum, oyuğun kapalı kısımlarında yüklü parçacığın kaybını azaltmakla ilişkilidir. HCE, hızlı elektronların elektrik alan (EA) ile denge içerisinde ilerlemesini sağlar. Katot kısmında hızlanma olduğunda, EA'nın zayıf olduğu plazmada, lokal olmayan iyonizasyon üretirler. Geleneksel planar deşarjlarda, bu hızlı elektronların bazıları tüp duvarına veya anota doğru kaçır ve büyük enerji kayıplarına

sebepler. Bir HCD’de hızlı elektronlar elektrostatik olarak yakalanırlar ve oyuk içerisinde salınım (oscillation) yaparlar. Böylece atomların iyonizasyon alanı genişletilmiş olur. İkinci sebep ise, HC oyuğundaki iyonizasyonun yüksek verime ulaşmasıyla ilişkilidir. Katot içerisindeki, karşılıklı duvarların arasında salınan hızlı elektronlar, iyonizasyonla aynı tür elektronlar (ikincil elektron) oluştururlar (Kolobov ve Tsendin, 1995).

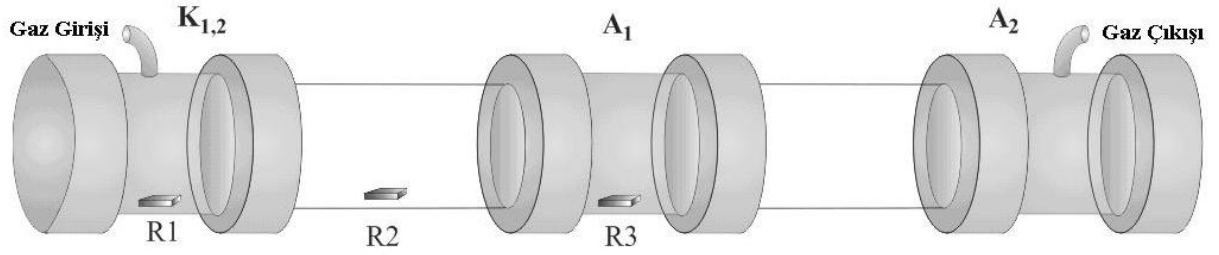


Şekil 3.2.  $i_1$ , planar katot yoluyla elde edilen akım yoğunluğu,  $i_2$ , HCE yoluyla katotta oluşturulan akım yoğunluğu.

Çiftdeşarjlı plazma tekniği ile ince film kaplama temel olarak, sıvı fazdaki monomerin kaynama noktasına kadar ısıtılarak gaz fazına geçirilmesi ve şekildeki gaz girişi bölümünden reaktöre, iğneli vana yardımıyla, kontrollü bir şekilde verilmesi esasına dayanır. Yukarıda bahsettiğimiz parametreler burada büyük önem teşkil eder. Gaz girişi bölümünden, iğneli vana yardımıyla kontrol edilen monomer akışı, basıncın sürekli göz önünde bulundurulmasıyla verimli şekilde polimerizasyonda kullanılmalıdır. Çünkü klasik, basınç, hacim, sıcaklık ve tanecik sayısı denklemi olan:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3.1)$$

ideal gaz denkleminde de bilindiği gibi reaktör içerisindeki gaz konsantrasyonu, sıcaklığın ve hacmin sabit olduğu değerlerde doğrudan basınçla orantılı olur. Bu ideal gaz denkleminde, P, basıncı, V, hacmi, n, ortamdaki tanecik sayısını, R, 8,314472 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>’lik bir sabiti ve T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Buna göre, hacim ve sıcaklık sabit olduğundan, tanecik sayısı değişimiyle basıncın değişiminin doğru orantılı olduğunu görebiliriz.



Şekil 3.3. Reaktör içerisindeki elektrotların ve elektrotlar arasındaki kuartz cam tüplerin dizilimi ve numunelerin reaktör içerisindeki konumları (Göktaş ve İnce, 2009).

Şekil 3.3'te ise, bu sefer, aynı çift deşarj plazma reaktörünün sadece elektrotlar kısmı, numunelerin pozisyonunu ayrıntılı bir biçimde göstermektedir. Bu şekle göre, monomerin gaz fazında reaktöre girişi sol üst kısımdaki “gaz girişi” bölümünden yapılmaktadır. Gaz çıkışı bölümü ise reaktörde, deneyden önce ve sonra oluşturulmak istenen vakum ortamının sağlanması için vakum pompasının içerideki oksijen ve benzeri atmosferik yapıyı uzaklaştırmasını sağlayan bölümdür. Burada vakum pompasının bir görevi de, yukarıda bahsettiğimiz monomer konsantrasyonunun ve dolayısıyla basıncın arttığı bölümlerde fazla monomerin de ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Öte yandan yukarıda bahsettiğimiz  $K_{1,2}$ ,  $A_1$  ve  $A_2$  elektrotlarının konumlarına göre dizilen  $R_1$ ,  $R_2$  ve  $R_3$  numuneleri de yine şekil 3.3'te gösterilmiştir.  $R_1$ ,  $R_2$  ve  $R_3$  numunelerinin konumları, alttaş üzerinde biriken ince filmin yüzeysel ve elemental yüzdesi açısından önemlidir. Çünkü şekilden de görüleceği gibi  $R_1$  numunesi tam monomer giriş bölümünün olduğu nokta olup HCE'nin gözlemlendiği bölgedir. Diğer numuneler ise yine aralarında mümkün olduğu kadar sabit mesafelerle konumlanmışlardır.  $R_2$  ve  $R_3$  bölgelerine doğru plazma enerjisi ve parçacık yoğunluğunun düşmesiyle beraber filamental deşarj bölgesi gaz fazında polimerleştirme gerçekleştiğinden üç bölge için farklı yapıda ince film oluşacaktır.

### 3.2. Sistemde Kullanılan Numunelerin Hazırlanması ve Uygulanması

İnce film kaplamak için cam, kuartz cam ve ITO alttaşlar kullanıldı. Cam ve kuartz camlar reaktöre sokulmadan önce temiz ve kuru olmalıdır. Deney öncesinde kaplanacak olan cam malzemeler, sıcak ve soğuk suyla ve ayrıca etil alkolle de

temizlendi ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Gerekli temizleme ve kurutma işlemlerinden sonra cam malzemeler reaktöre yerleştirildi.

Reaktöre cam malzemeler yerleştirildikten sonra reaktör civatalar yardımıyla hava almayacak şekilde kapatıldı. Bu arada iğneli vananın da kapalı olduğuna dikkat edilmelidir. Bu işlemlerden sonra reaktörün içinde kalan hava vakum pompasının çalıştırılmasıyla boşaltıldı. Başlangıç basıncı 0.2 mbar olana kadar monomer buharı sisteme verilmedi ve dolayısıyla DC ve Pulsed deşarjları da çalıştırılmadı. Bu arada içerisine belirli miktarlarda EDOT monomeri (Sigma-Aldrich Company, Aldrich Chemistry) konulan monomer kabı da ısıtıcıyla kaynama noktası olan 193 °C (web site-6) ye ısıtıldı. Buharlaşan EDOT monomeri iğneli vana yardımıyla kontrollü bir biçimde reaktöre bırakıldı. Ancak bazı denemelerde, ısıtıcıyı yaklaşık olarak 200 °C nin üstüne çıkarttığımızda monomerin hemen renk değiştirdiği ve bozulduğu, bunun sonucunda da istenilen uniform yapıya sahip olunamadığı görüldü.

Reaktör içerisindeki vakum ortamının istenilen basınç değerinde olması ve monomerin gaz fazına geçmesi ile vana yardımıyla sisteme monomer buharı kontrollü bir şekilde salındı. Bu aşamada DC ve Pulsed gerilimleri de uygulanmaya başladı. Temel olarak gerçekleştirilen bütün uygulamalarda DC voltajı 1.5 kV (1500 Volt), Pulsed gerilimini ise 19 kV (19000 Volt) değerlerinde tutuldu. Sisteme monomer buharının girişiyle yükselen basınç değerlerini de makul seviyelerde tutulmaya çalışıldı. PEDOT ince film oluşturmak için uyguladığımız çift deşarj plazma tekniğinde basınç değeri ortalama olarak 0.8 mbar civarında tuttuk ve basınç göstergesinin elektromanyetik alandan etkilenmemesi için Faraday kafesinden yaralanıldı. Deney monomer gazının reaktöre verilmesiyle başladı ve vananın açılmasıyla birlikte uygulanan çift deşarj gerilimlerinin kapatılmasıyla son buldu. Bu süreç de yaklaşık olarak (PEDOT için) 20 – 25 dakika sürmüştür.

Kaplama işlemi bittikten sonra da vakum pompasını, içeride kalmış olan gaz fazındaki monomer kalıntılarını sistemden uzaklaştırmak için çalıştırmaya devam ettirdik. Sistem kapatıldıktan sonra monomer kabıyla birlikte reaktördeki tüm elektrotlar ve kuartz cam tüpler, su ve etil alkol ile iyi bir şekilde yıkanmalıdır. Bunun sebebi, yapılacak bir sonraki çalışmada reaktör ve monomer kabı içerisinde herhangi bir yabancı madde olmasının önüne geçilmesidir. Deney öncesinde ve deney sonrasında, yukarıda bahsi geçen temizlik işlemleri son derece önemlidir. Örneğin tez çalışması öncesinde gerçekleştirdiğimiz uygulamalarda, XPS karakterizasyonu sonuçlarında

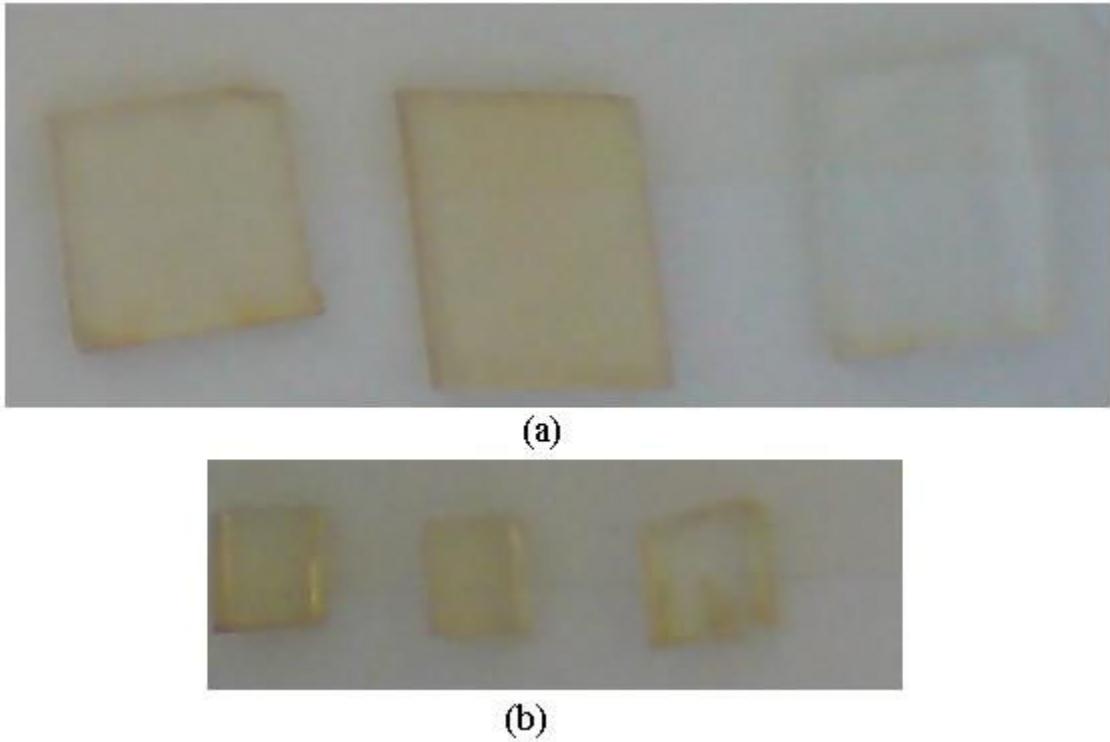
kapladığımız ince filmin polimer yapısında olmaması gereken bazı maddelerin varlığı tespit edildi. Daha sonra yapılan tetkiklerin sonuçları bölüm 4’te açıklanacaktır.



## BÖLÜM 4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çift deşarj plazma yöntemiyle elde ettiğimiz plazma polimerleştirilmiş ince filmler, Bölüm 3'te bahsi geçen işlemlerin ardından artık karakterize edilmeye ve güneş pilinin aktif tabakasında kullanılmaya hazırdır. Ancak güneş pili uygulamasında kullanılacak ince filmler, kaplama öncesinde ITO kaplı kuartz cam üzerine biriktirilerek elde edildi. Bölüm 4'te bu konu ayrıntılarıyla gösterilecektir.

Elde ettiğimiz ince filmler Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Buradaki PEDOT kaplı ince filmler, karakterize edileceği cihaza göre farklı boyutlardaki alttaşların üzerine biriktirildi. Örneğin Şekil 4.1'de, (b), yüzeysel karakterizasyon cihazı olan XPS için hazırlanmışken, (a), diğer spektroskopik karakterizasyon cihazları için sentezlendi. Bu tarz alttaşların boyut farklılığı, cihazda ya da monomer miktarındaki herhangi bir parametrede değişimi öngörmemekle birlikte, bir arada da kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesi için bir engel teşkil etmemektedir.



Şekil 4.1. Soldan sağa sırasıyla R1, R2 ve R3 bölgelerinde elde edilen plazma polimerize PEDOT kaplı ince filmler: (a) FTIR, UV-vis ve SEM için elde edilen ince filmleri göstermektedir, (b) XPS için daha küçük boyutlarda elde edilen ince filmler.

Yukarıdaki şekle dikkatle bakıldığında görülecektir ki, reaktörün farklı bölgelerinde sentezlenen R1, R2 ve R3 numuneleri, farklı saydamlıklarda ve nispeten farklı yapılarda kaplanmıştır. Öyle ki şekil 3.3'ten de görüleceği gibi reaktöre yerleştirilen üç numune de, plazmanın yoğun olduğu, gaz fazındaki monomerin reaktöre giriş yaptığı (HCE'nin olduğu katot bölgesi) ve glow deşarjdan filaman deşarja doğru verilen plazmada, farklı parametrelerin etkin olduğu farklı bölgelere konulmuştur.

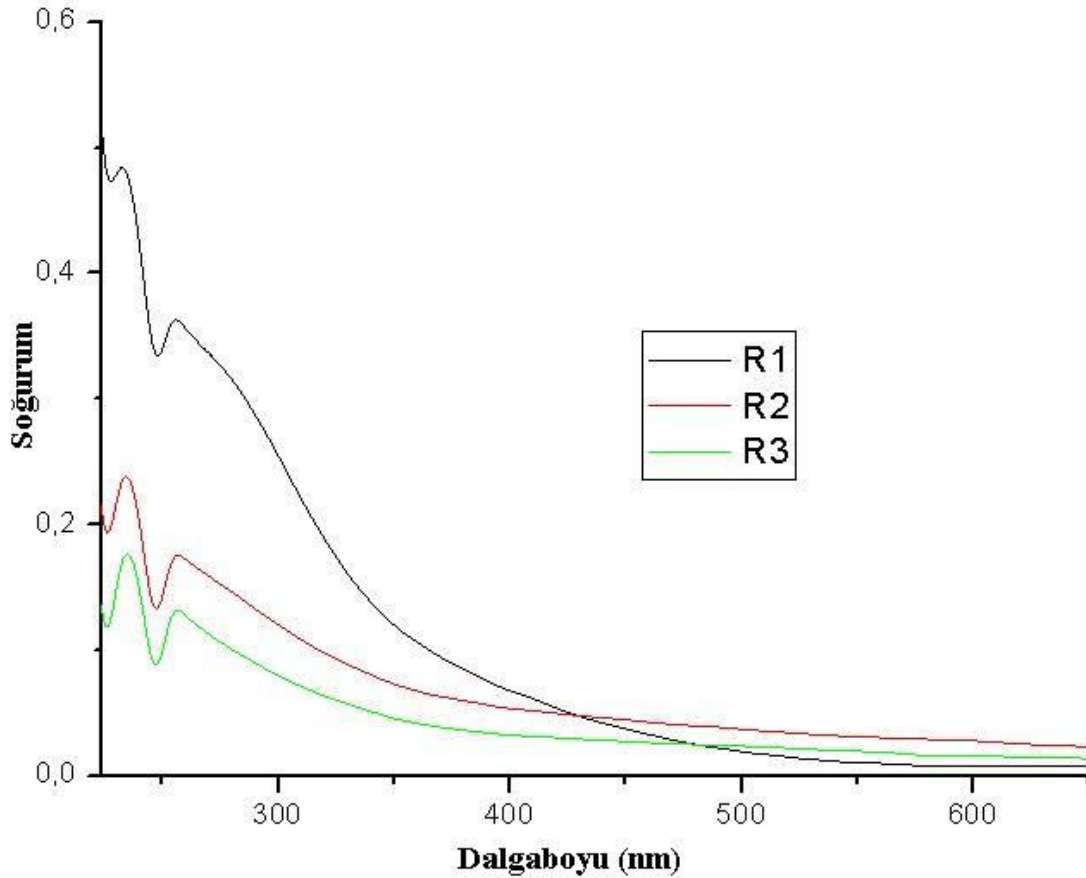
#### **4.1. Karakterizasyon Metotları**

Daha öncede bahsedildiği gibi ince filmlerin elektronik ya da opto elektronik uygulamalar için uygun koşullar sağlayıp sağlamadığı, büyük ölçüde karakterize edildikten sonra anlaşılabilir. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında UV-vis, FTIR ve XPS gibi spektroskopik ve SEM gibi mikroskopik karakterizasyon çalışmalarında bulunduk.

##### **4.1.1. Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-vis) Spektroskopisi**

UV-vis spektrumu, ANALYTIKJENA SPECORD S600 spektrometresiyle, Üniversitemiz Polimer Analiz Laboratuvarında alındı. UV-vis spektrometresi, ince film olarak kapladığımız PEDOT konjuge polimerinin, kaplandığı haliyle ve belirli sürelerle katkılanmasının ardından bant boşluğunda dolayısıyla polimerin konjuge yapısında ve iletkenliğinde meydana gelen değişimleri kestirebilmek için kullanıldı.

Bölüm 3'te deney düzeneği ve reaktörle ilgili bilgiler verilirken, numunelerin reaktörde konulduğu yerlere göre karakterizasyon sonuçlarında bazı farklılıkların gözleneceği beklenmekteydi. Şekil 4.2'de bu durum açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.2. R1, R2 ve R3 için PEDOT ince filmlerin UV-vis spektrumu.

Şekilden de görüleceği gibi, R1 bölgesindeki numune diğer iki numuneye göre soğurumu daha yüksek dalgalarda gerçekleştirmiştir. Spektroskopik UV/vis karakterizasyonları sonucunda elde ettiğimiz dört farklı grafiğe karşın dört farklı çizelge elde ettik. Bu çizelgelerin elde edilme yolu 2.5 başlığında da açıkladığımız, Beer-Lambert yasasıyla mümkün olmaktadır. Bu formülizasyon sonucunda elde edilen sönümlenme değeri  $\lambda_{\text{onset}}$ 'i elde etmemizi sağlayacaktır. Bu işlem sonrasında ise  $h\nu$  parçacığının sahip olduğu enerji denkleminde,  $E_g$  değeri elektron-volt (eV) cinsinden hesaplanabilir. Buna göre Planck denklemini kullanarak;

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (4.1)$$

elde edilen enerji, sayısal dönüşümler sonucunda eV cinsine dönüştürülebilir. Buna göre;

$$E \text{ (eV)} = 1240.8 / \lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)} \quad (4.2)$$

denklemini sonucunda bant boşluğu hesaplanmış olur.

Çizelge 4.1’de verilen, şekil 4.2’deki grafiğin sayısal verileri, üç numune arasındaki farkı ayrıntılı olarak ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.1. PD-1, PD-2 ve PD-3 için  $\lambda_{\text{onset}}$  ve  $E_g$  değerleri

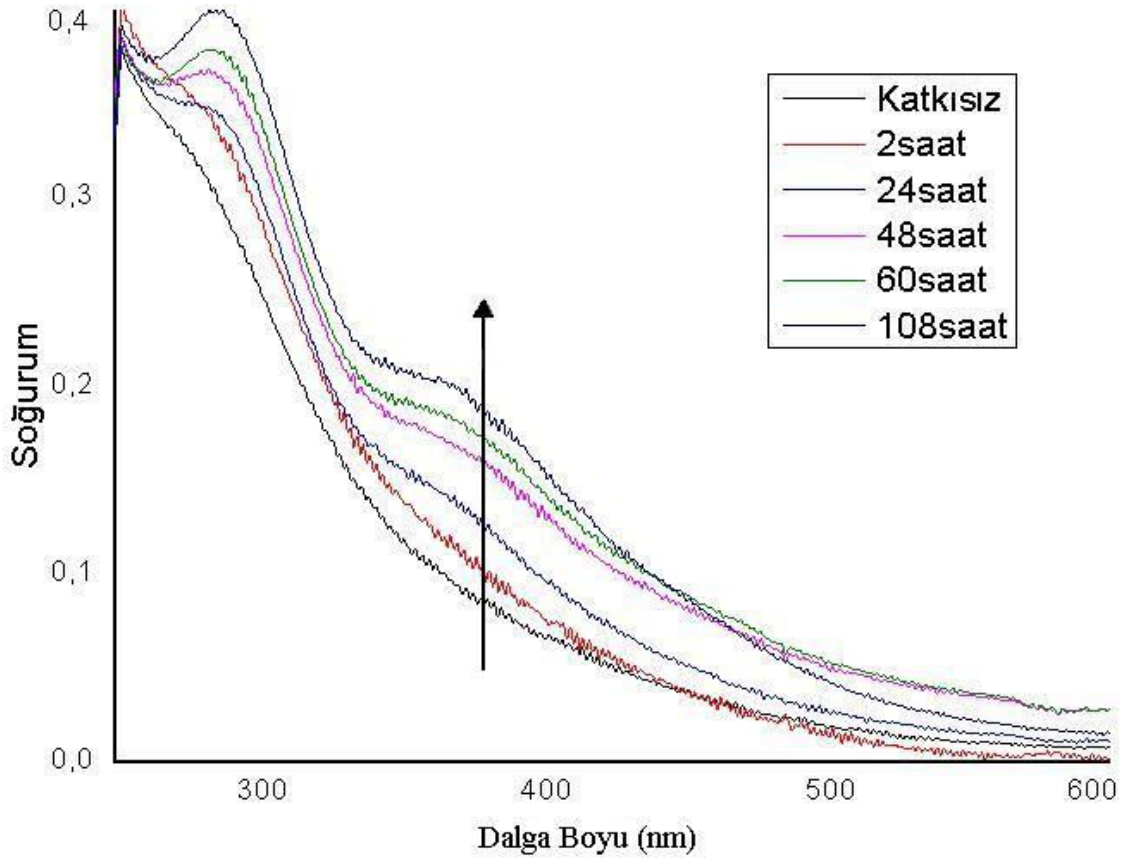
Numune	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g$ değeri (eV)
R1	496.10	2.50
R2	465.95	2.67
R3	428.96	2.90

Literatürde ince film halinde geleneksel yöntemlerle kaplanmış PEDOT konjuge polimeriyle karşılaştırıldığında, plazma polimerizasyon metoduyla kaplanmış PEDOT ince filmlerinin soğurm dalgı boyları daha düşük ve dolayısıyla  $E_g$  bant boşlukları daha yüksek değerlerdedir. Plazma polimerizasyonunda EDOT monomerinin parçalanmasıyla oluşan yeni kimyasal bağların ince filmde konjugasyonun uzunluğunu azalttığından  $E_g$  değerlerinin daha büyük çıkması beklenen bir sonuçtur. Ancak  $E_g$  değerlerinin 3.0 eV’tan düşük olması ince filmlerin yarı-iletken özellikte bir yapı olduğunu göstermektedir. R3 bölgesine doğru  $E_g$  değerlerinin yükselmesi XPS analiz kısmında değerlendirilecektir.

Öte yandan, konjuge polimerlerin elektriksel iletkenliğini arttırmak için katkılama mekanizmalarından biri olarak kullanılan iyot buharını (Kim ve ark., 2009), katkılayıcı materyal olarak kullandık. Katkılama materyali olarak iyodu kullanmamızda, plazma polimerizasyon metoduyla üretilen ince filmler için en uygun katkılama materyali olmasının yanında literatürde de çözelti ve gaz fazında bu materyalin PEDOT konjuge polimeri için sıkça kullanılan bir katkılayıcı olmasıdır (Xia ve ark., 2008, Chiu ve ark., 2005, Meng ve ark., 2003).

PEDOT ince filmlerin ilk olarak UV/vis spektrometresinde, üretildiği haldeki ölçümlerini aldıktan sonra, iyot buharına maruz bıraktık. Bunu her üç bölgedeki numune için de aynı koşullarda gerçekleştirdik. Böylece yapacağımız karşılaştırmada iyot buharınının her üç bölgedeki etkisi gözlemlenebildi. Şekil 4.3’de, ilk olarak, R1 için

düzenlenmiş katkısız, 2 saat, 24 saat, 48 saat, 60 saat ve 108 saat iyot buharına maruz bırakılması sonrasında oluşan grafik görülmektedir.



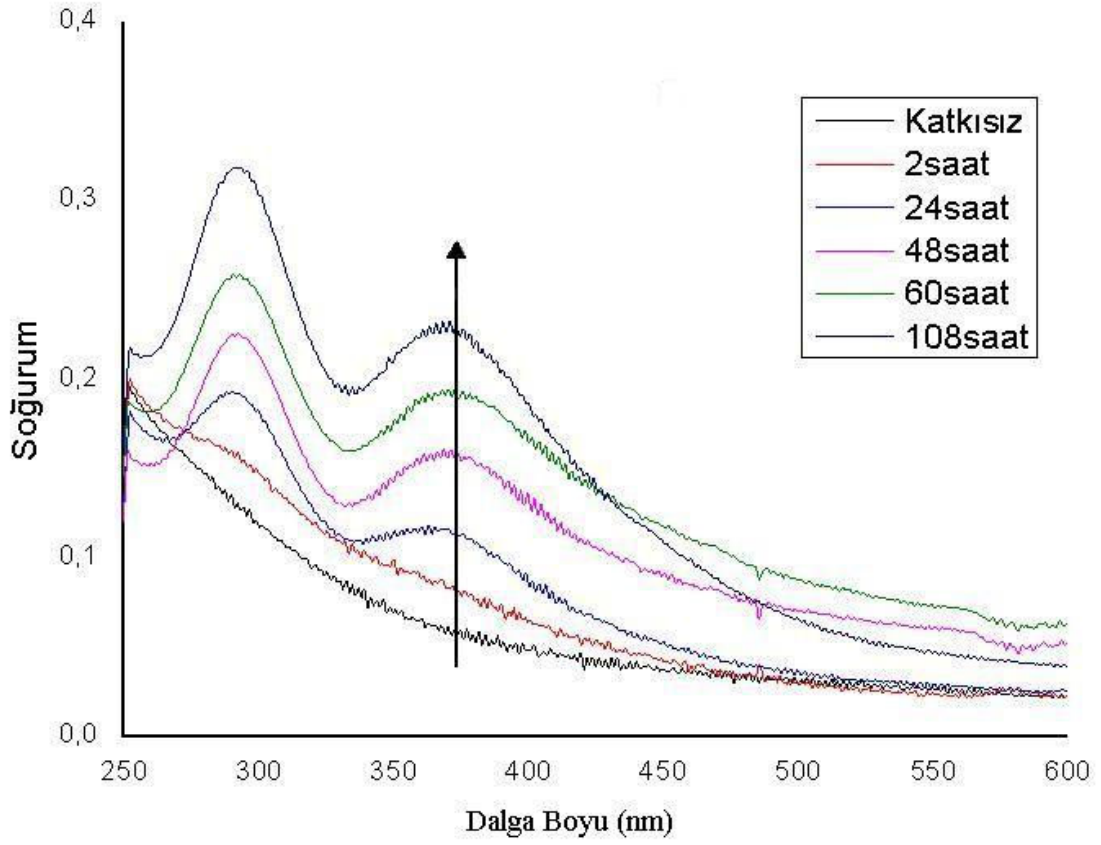
Şekil 4.3. R1 numunesinin katkısız ve belirli sürelerle katkılanmış halinin karşılaştırılması.

Şekilden de görüldüğü gibi iyot buharı PEDOT'un konjuge yapısına olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Bu sonuç, çift deşarj plazma metoduyla sentezlediğimiz PEDOT ince filminin, geleneksel metotlarla sentezlenen PEDOT ince filmlerinde olduğu gibi (Meng ve ark., 2003, Kim ve ark., 2009) katkılama yoluyla konjugasyonunun ve dolayısıyla bant boşluğunun azalıp, iletkenliğinin arttığını göstermektedir. Bu da grafikte daha yüksek dalga boylarında soğrulma olduğunu gösterir. Grafiğin sayısal verilerini gösteren çizelge 4.2'de, bu sonuçları desteklemektedir. R1 bölgesindeki PEDOT ince filminin katkılama sonucu yaklaşık olarak  $E_g$  bant boşluğunda 0.4 eV'luk bir iyileştirme yaptığı gözlemlendi.

Çizelge 4.2. R1 numunesi için çeşitli sürelerde katkılama sonucu elde edilen  $\lambda_{\text{onset}}$  ve  $E_g$  değerleri

<b>Katkılama Süreleri (saat)</b>	<b><math>\lambda_{\text{onset}}</math> (nm)</b>	<b><math>E_g</math> değeri (eV)</b>
Katkısız	496.10	2.50
2	501.23	2.47
24	518.75	2.39
48	537.50	2.30
60	555.48	2.23
108	580.00	2.13

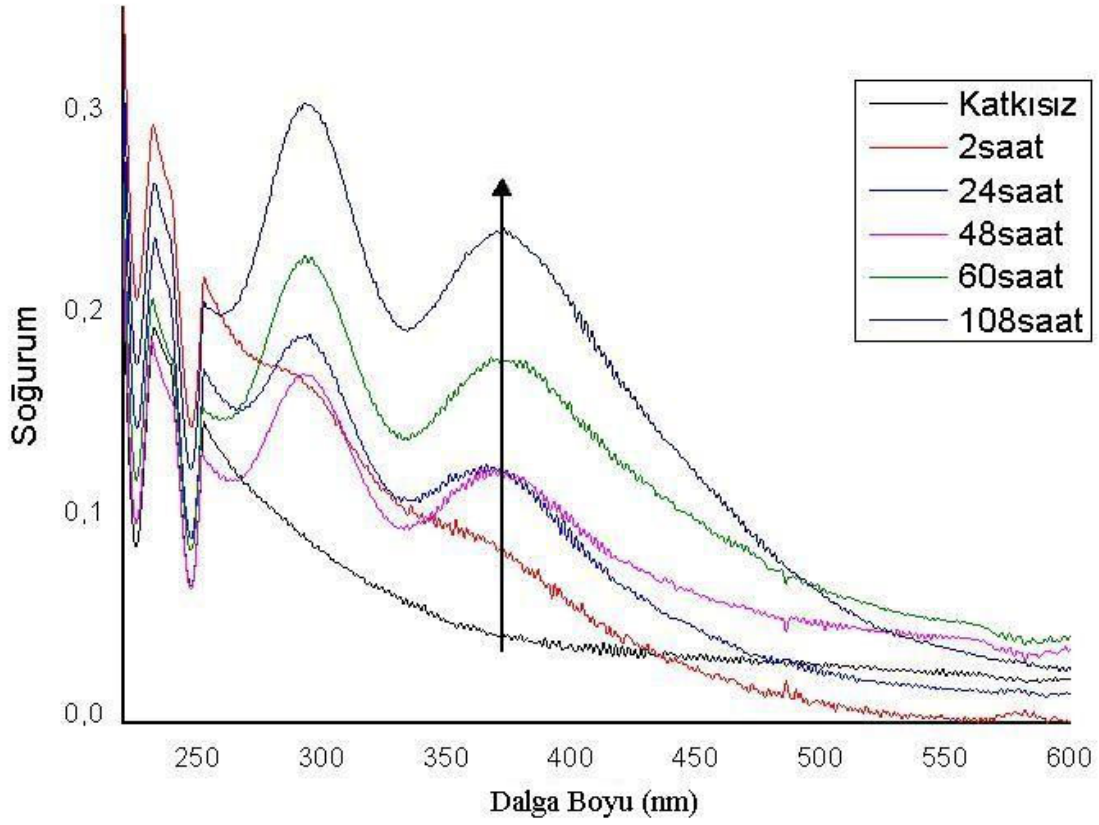
Ayrıca, bazı kimyasal ve morfolojik farklılıklar göz önüne alınmazsa, iyot buharının ince filmlere yapısal katkısının, üç numunenin film yapısında da aşağı yukarı aynı etkiyi yaptığı, şekil 4.4 ve 4.5 ile birlikte çizelge 4.3 ve 4.4'te görülmektedir.



Şekil 4.4. R2 numunesinin katkısız ve belirli sürelerle katkılanmış halinin UV-vis spektrası.

Çizelge 4.3. R2 numunesi için çeşitli sürelerde katkılama sonucu elde edilen  $\lambda_{\text{onset}}$  ve  $E_g$  değerleri

Katkılama Süreleri (saat)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g$ değeri
Katkısız	465.95	2.67
2	495.3	2.49
24	515.76	2.41
48	550.07	2.25
60	560.12	2.21
108	575.63	2.16



Şekil 4.5. R3 numunesinin katkısız ve belirli sürelerle katkılanmış halinin karşılaştırılması.

Çizelge 4.4. R3 numunesi için çeşitli sürelerde katkılama sonucu elde edilen  $\lambda_{\text{onset}}$  ve  $E_g$  değerleri

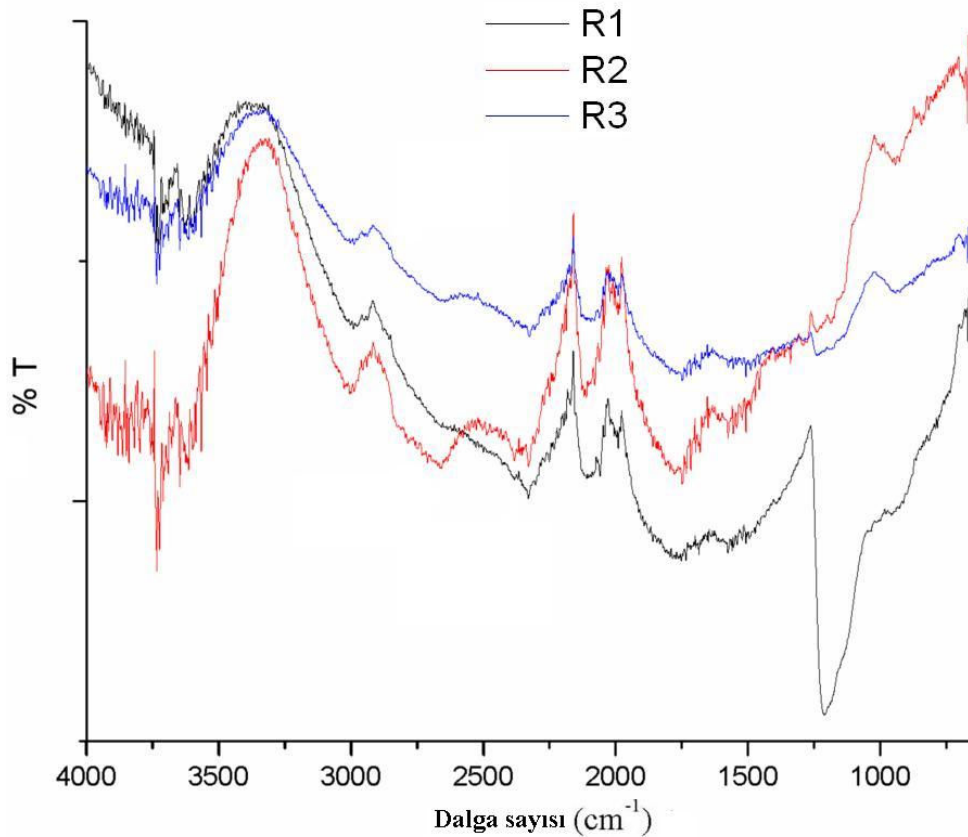
Katkılama Süreleri (saat)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g$ değeri
Katkısız	428.96	2.90
2	470.42	2.63
24	508.3	2.44
48	520.76	2.38
60	535.12	2.31
108	555.6	2.23



**4.1.2. Fourier Transform Infra-Red Spektroskopisi (FT-IR)**

FTIR spektrumu 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında PERKIN ELMER FTIR spektrum cihazıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alındı. Temel olarak bir kızılötesi spektrumu, molekülün belirli bir deformasyonunu, atom gruplarının hareketini veya belirli bir bağın gerilme ya da eğrilmesini araştırmacıya sunar. FTIR spektrumu, molekül atomlarının titreşmesini esas alır ve bu molekülün gerilme ve eğrilme titreşimlerinin dalga sayılarını verir. Moleküler titreşimler ise kimyasal ve elemental yapının doğrulanmasında belirleyici olur. Ancak bölüm 2’de de bahsettiğimiz gibi FTIR spektrumunun sonuçları yorumlanırken, aynı numune için alınan XPS sonuçları da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebeple elde ettiğimiz bağ gerilme ve eğrilme titreşimlerinin sonuçlarını, bölüm 4.1.3’teki XPS sonuçlarıyla da kıyasladık.

R1, R2 ve R3 bölgeleri için elde ettiğimiz ince filmlerin FTIR pikleri, bölgelerin de göstermiş olduğu farklılıkları görebilmek için şekil 4.6’ da bir arada verilmiş ve ardından da çizelge 4.5’ te bu bölgelerdeki piklerin işaret ettiği kimyasal bağ titreşimleri tablo halinde sunulmuştur.



Şekil 4.6. R1, R2 ve R3 bölgelerinde elde edilen FTIR spektrumları.

Çizelge 4.5. PEDOT için FTIR pik frekansları ve sebep olduğu titreşimler

<b>Dalga Sayısı (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Gerilme ve Eğrilme Titreşimleri</b>	<b>Referanslar</b>
<b>3735, 3625</b>	O – H gerilme titreşimi	Stuart, 2004, Chiu ve ark., 2005
<b>3030</b>	Aromatik C – H gerilme titreşimi, =C-H	Stuart, 2004
<b>2940, 2850</b>	Alifatik metilen (CH <sub>2</sub> ) için asimetrik ve simetrik C – H gerilme titreşimleri	Stuart, 2004; Pavia ve ark., 2001
<b>2790-2665</b>	C-N gerilme titreşimi; N-CH <sub>2</sub>	Stuart, 2004
<b>2330, 2100</b>	X=Y=Z; X, Y ve Z ile gösterilen elementler C, S, O veya N olabilir	Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002
<b>1750</b>	Alifatik karbonil grubu C = O gerilimi	Stuart, 2004, Jensen ve West, 2004
<b>1680, 1570, 1505</b>	C = C gerilime titreşimi	Kim ve ark., 2010; Kvarnström ve ark., 1999
<b>1470, 1300</b>	Metilen, C – H eğrilme titreşimi	Stuart, 2004
<b>1235 - 1205</b>	C-O gerilme titreşimi; veya aromatik düzlem içi C – H eğrilme titreşimi veya C-N alifatik gerilme titreşimi	Stuart, 2004
<b>1030</b>	Tiyofen halkasında düzlem içi C – H eğrilme titreşimi	Silverstein ve ark., 2002
<b>960, 930</b>	Aromatik, C – H düzlem dışı eğrilme titreşimi	Jensen ve ark., 2005, Stuart, 2004
<b>840, 735</b>	Tiyofen halkasında düzlem dışı C – H eğrilme titreşimi	Groenewoud ve ark., 2003; Wang ve ark., 2004.
<b>670</b>	Tiyofen halkasında simetrik C – S – C eğrilme titreşimi	Jensen ve ark., 2005; Kvarnström, C., 1999.

Şekil 4.6'da, üç numune için alınan FTIR spektrumu 4000 ile 650 cm<sup>-1</sup> bölgeleri arasında yani orta infrared bölgesi olarak tanımlanan bölgeden alınmıştır. Orta infrared bölgesi de üç bölge halinde incelenebilir. Bu bölgeler genellikle, X – H (X; C, O veya N

olabilir) gerilme bölgesi ( $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), üç ve çift bağ bölgesi ( $2500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) ve parmak izi bölgesi ( $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) olarak üçe ayrılabilir.

FTIR piklerinin incelenmesinde orta infrared bölgesindeki yapısal farklılıklara göre değişen üç bölgeden yararlandık. Buna göre, başlangıç olarak, Şekil 4.6' dan da görüleceği gibi  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki piklerin değerlendirilmesi sonucunda,  $3735$ ,  $3625$ ,  $3030$ ,  $2940$ ,  $2850$ ,  $2790$  ve  $2665 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen yapının kimyasal olarak sınıflandırılması yapıldı. Bu bölgedeki,  $3735$  ve  $3625 \text{ cm}^{-1}$  piklerinin keskin ve net olması O – H gerilme titreşiminden kaynaklandığının göstergesidir. Vakum ortamında üretilen polimer ince filmlerin analizleri yapılmadan önce atmosferik basınç hava ortamında muhafaza edildiğinden, havadaki oksijen veya nemden dolayı oksitlenmektedir. Bu oksitlenme sonucunda O – H gerilme titreşimleri tüm plazma polimerleştirilmiş ince filmlerde gözlenmektedir (Stuart, 2004, Chiu ve ark., 2005).

Organik bileşiklerde  $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  ve  $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde görülen pikler genellikle yapının, sırasıyla, aromatik ve alifatik doğası hakkında bilgi verir (Stuart, 2004). FTIR spektrumunda elde edilen  $3030 \text{ cm}^{-1}$  bandı aromatik C – H gerilme titreşimini;  $2940$  ve  $2850 \text{ cm}^{-1}$  pikleri ise alifatik bileşiklerde C – H gerilme bantlarını işaret etmektedir. Burada alifatik ve aromatik yapı arasındaki farklılık, C – H bağının bir çift bağa ya da aromatik zincire yakın olması durumunda gerilmenin dalga sayısındaki artışın, soğurumu daha yüksek dalga sayısında gerçekleştirme gereksiniminden kaynaklanmaktadır. Öyle ki titreşim modunun doğal frekans hesaplamasında, k, kuvvet sabitinin, molekülün yapmış olduğu bağ sayısı ile doğru orantılı olduğu ve dolayısıyla soğurumun daha yüksek dalga sayısında yapılmasına ve yapının aromatik ya da alifatik olmasına sebep olduğu ikinci bölümde açıklanmıştı. Beklendiği üzere burada her iki yapının gözlenmesinin nedeni, polimerleştirilen EDOT monomerinin tiyofen halkasındaki aromatik yapının ve metilenin ( $\text{CH}_2$ ) korunmasıdır. Ayrıca, metilenin C – H eğrilme titreşimleri  $1470$  ve  $1300 \text{ cm}^{-1}$  bantlarında gözlemlenmiştir.

Plazma polimerizasyon bölümünde tartışıldığı üzere, buhar fazında reaktöre gelen monomerin, plazma polimerleştirme sürecinde parçalanması dolayısıyla FTIR'da yeni bantların oluştuğu bilinmektedir. Oluşan yeni bantlardan  $2330$  ve  $2100 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki gerilme titreşimleri  $X=Y=Z$ ; X, Y ve Z ile gösterilen elementler C, S, O veya N olabilir ve  $1750 \text{ cm}^{-1}$  ise C = O gerilme titreşimi görülebilir. Reaktöre nitrojen (N) verilmemesine rağmen gözlenmesinin nedenleri XPS analiz kısmında açıklanmıştır.

Buhar fazında sentezlenen PEDOT yapısında daha önceki çalışmalarda da gözlenen (Winther-Jensen ve West, 2004) C = O gerilme titreşimi spektrumunda çok şiddetli bir bağ olarak görülmüştür. 1680, 1570 ve 1505  $\text{cm}^{-1}$  bantlarında çift bağlı C = C gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 1570 ve 1505  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarındaki bantlar, tiyofen halkasındaki C çift bağ gerilme titreşimleridir. (Stuart, 2004; Winther-Jensen ve West, 2004).

Şekil 4.6 incelendiğinde parmak izi bölgesinin başlangıcı olan 1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine kadar üç numune için benzer bant şiddetleri görülmüyorken, 1500 – 650  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki pik şiddetleri ise farklılık göstermektedir. 1230 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  bandı; C-O gerilme veya aromatik düzlem içi C-H eğrilme veya C-N alifatik gerilme titreşimini işaret etmektedir. Ancak R1 bölgesinde çok şiddetli olup diğer iki kaplama bölgesinde düşük olması, daha çok C-O gerilme titreşimine işaret etmektedir. R3 bölgesine doğru vakum alınan reaktörde uçucu oksijen bileşiği içeren yapıların dışarı atıldığına bir göstergesidir.

Geleneksel metotlar ya da buhar fazında sentezleme metotlarıyla üretilmiş PEDOT ince filmlerin, FTIR spektrumları incelendiğinde, parmak izi bölgesinde tiyofenden kaynaklanan, düzlem içi veya dışı eğrilme titreşimlerinin izleri görülecektir (Winther-Jensen ve West, 2004; Kim ve ark., 2010; Kvarnström ve ark., 1999; Damlin ve ark., 2004). Söz konusu gözlemlenen bantlar: 1030  $\text{cm}^{-1}$  düzlem içi eğrilme titreşimi; 960, 930  $\text{cm}^{-1}$  aromatik yapının C-H düzlem dışı eğrilme titreşimi; 840, 735  $\text{cm}^{-1}$  C-H düzlem dışı eğrilme titreşimi ve 670  $\text{cm}^{-1}$  ise simetrik C-S-C eğrilme titreşimleridir. PEDOT yapısında bulunan tiyofen halkasının sebep olduğu bu eğrilme ve gerilme titreşimleri C, S ve H atomlarının yapmış olduğu tek bağlarla parmak izi bölgesinde net bir şekilde görülebilir

#### **4.1.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)**

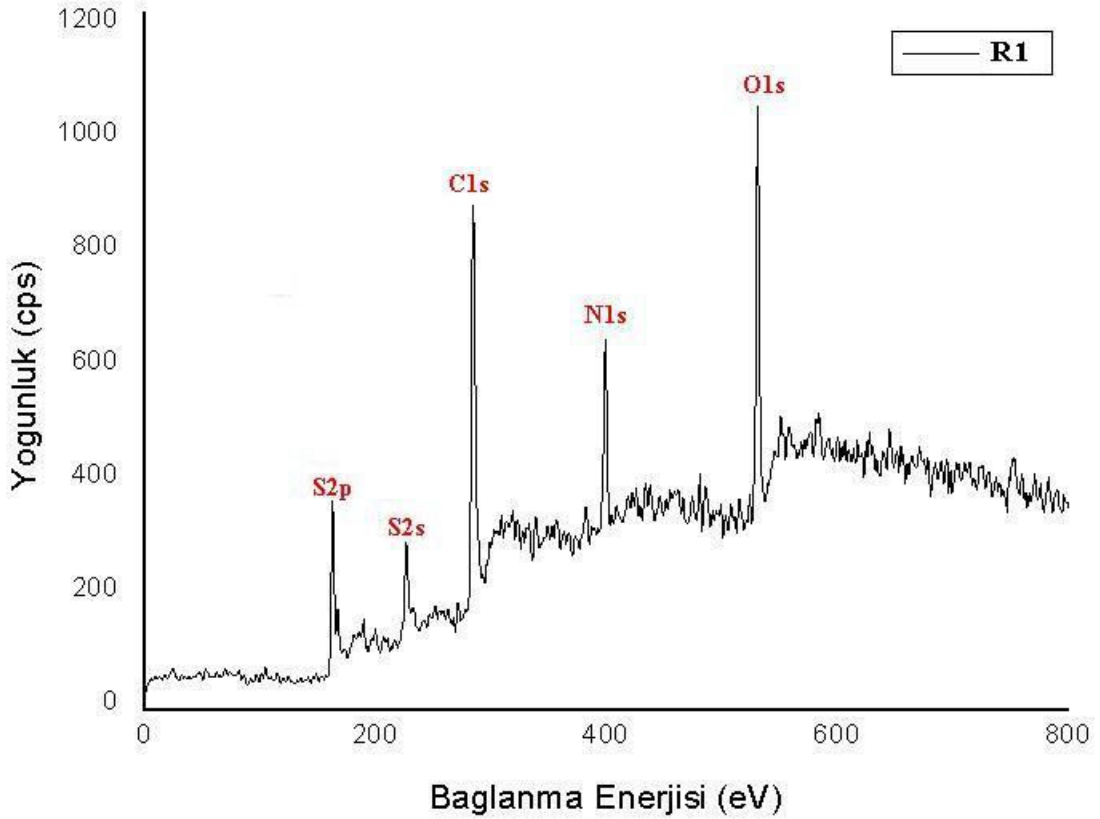
X-ışını fotoelektron spektroskopisi kaplanan ince film materyalinin elemental yüzde analizi ve kimyasal formüle göre bu atomik yüzdelerin birbirine göre durumlarını verir. Bu çalışmada XPS analizleri bir SPECS EA 200 sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alınmıştır. Sistemdeki ölçüm 279 W Mg  $K_{\alpha}$  X-ışın kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Aslında XPS ölçümlerinin FTIR çalışmasından sonra yapılmasının sebebi FITR spektrumunda elde edilen bağ titreşimlerinin, XPS çalışmasında elde edilen elemental yüzdelerle orantısal olarak uygun olup olmayacağını tespit edilmesi içindir. Öyle ki EDOT monomerinin kimyasal formülü

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S olduğu ve kimyasal yapısında da (FTIR spektrumundan görüldüğü gibi) karbon, oksijen ve kükürt elementlerinin olduğu bilindiğine göre XPS ölçümlerinin sonuçları önceden kestirilebilir. R1, R2 ve R3 numunelerinin XPS yüzeysel elemental yüzdeleri aşağıdaki çizelgedeki gibidir.

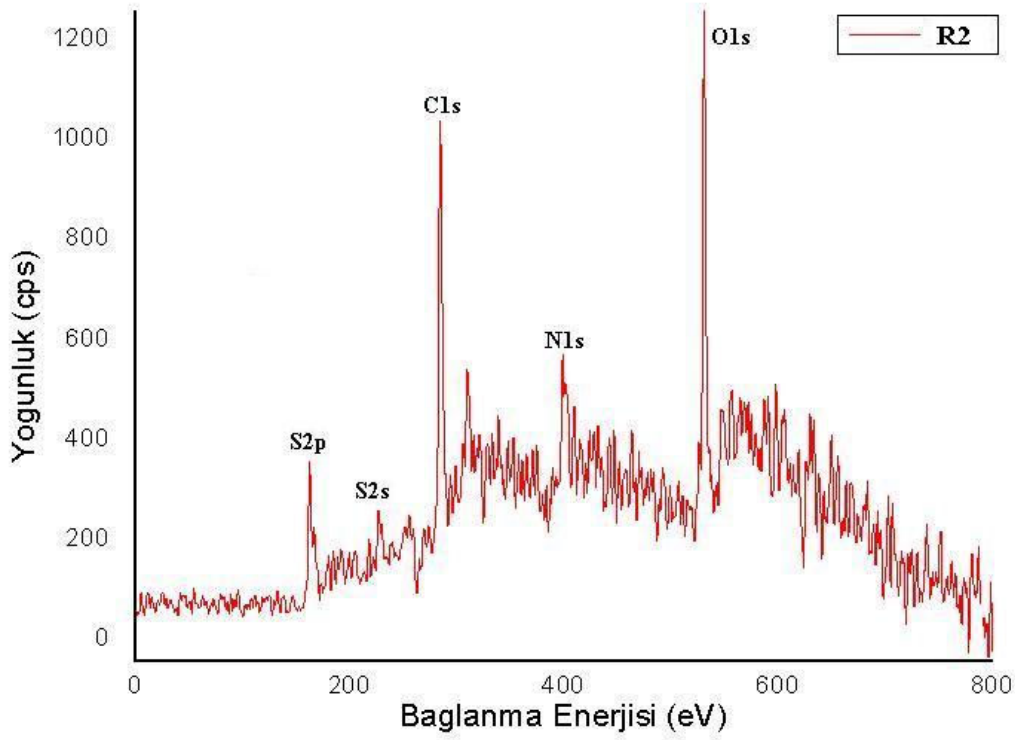
Çizelge 4.6. R1, R2 ve R3 numuneleri için yüzeysel elemental yüzdeleri

Materyal	C1s	N1s	O1s	S2p	S2s
<b>R1</b>	54.18	10.56	18.95	7.94	8.36
<b>R2</b>	49.26	15.05	21.74	9.01	4.94
<b>R3</b>	50.30	17.34	10.19	9.69	12.47

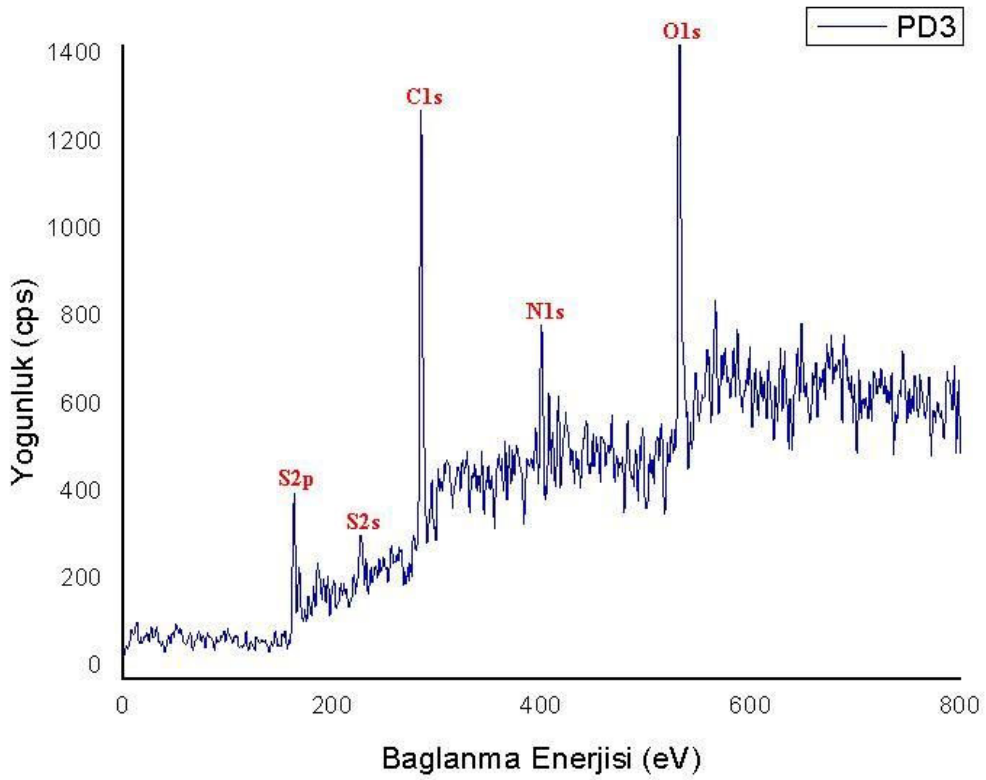
Yukarıdaki çizelgede gösterilen R1, R2 ve R3 numuneleri için elemental yüzde oranlarının aşağıdaki şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’ da XPS spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.7. R1 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu.



Şekil 4.8. R2 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu.



Şekil 4.9. R3 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu.

Yapılan XPS çalışmaları sonucu elde edilen spektrum ve elemental yüzde analizleri, üç bölgede de, birbirinden farklı yapıda numunelerin sentezlendiğini göstermiştir. FTIR spektrumunda elde edilen bağ titreşimleri de dikkate alındığında karbon atomunun elemental yüzdesinin en yüksek değerde olması beklenen bir durumdur. Bunun yanı sıra ilk bakışta oksijen atomunun elemental yüzdesi EDOT'un kimyasal yapısında bulunan ve tiyofen halkasına bağlı olan iki oksijen atomundan meydana gelen "dioksi" yapısından dolayı bu değerlerde olması normal karşılanabilir. Ancak, C/O oranı 3 olması beklenirken R1, R2 ve R3 için elde edilen oran sırasıyla 2.86, 2.26 ve 4.93'tür. FTIR spektrumunda O bağı ihtiva eden yapıların R3 bölgesine doğru şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. N'de olduğu gibi, hava ortamına alınan ince filmler havadaki oksijen veya nemden dolayı oksitlenmekte ve monomer yapısında, O olmamasına rağmen filmin yüzeyinde yaklaşık olarak % 2-10 mertebesinde O ihtiva ettiği bilinmektedir (Göktaş ve ark., 2009; Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002). Kimyasal yollarla sentezlenmiş, katkısız PEDOT ince filmlerinin XPS analizleri sonucunda elde ettiğimiz O değerlerinin daha üstünde (% 33) sonuçlar da elde edilmiştir (Chiu ve ark., 2005) Bu nedenle her üç bölge için O oranının düşük olduğu ve R3 bölgesine doğru vakum alınan reaktörde uçucu oksijen bileşiği içeren yapıların dışarı atıldığı sonucu çıkmaktadır. UV-vis spektrumundan,  $E_g$  değerlerinin R3 bölgesine doğru artması bunu destekleyen diğer bir etmendir.

PEDOT'un kimyasal formülü ( $C_6H_6O_2S$ ) dikkate alındığında C/S değerleri yaklaşık olarak altı olmalıdır. Çizelge 3.6' dan da görüleceği gibi bu değerler R1, R2 ve R3 numuneleri için sırasıyla 6.82, 5.46 ve 5.20 bulundu. PEDOT'un, deneysel (kimyasal sentezleme yoluyla) olarak C/S oranı yaklaşık 5 bulunmuştur (Jönsson ve ark., 2003). Bu durum, çift deşarj plazma metoduyla üretilen PEDOT ince filminin, geleneksel metotlarla üretilen filmlerden daha uniform bir yapıya sahip olduğunun kanıtıdır. Plazma içerisinde monomerin parçalanmasına rağmen, plazma polimerleştirilmiş ince filmler için elde edilen bu C/S oranları teorik değere çok yakın olduğu da bu sonuçlarla görülebilir. Elde edilen elemental yüzde oranlarında nitrojen miktarı şüphesiz tahminlerin çok üzerinde çıkmıştır. Bu nitrojen oranındaki fazlalık, elemental yüzde oranlarında bir dengesizliğe sebep olmamakla birlikte sebeplerinin tartışılması gereklidir. Plazma polimerleştirilmiş ince filmlerin XPS spektrumunda, azot bulundurmeyen bileşiklerin bile belirli oranlarda (% 1 – 5) azot ölçülmesi olasıdır. Laboratuvar ortamında, açık havada saklanan ince filmlerin, polimerleştirme sürecinde, filmde tuzaklanan radikaller yoluyla havadaki N ile etkileşimi sonucunda, yapıda N

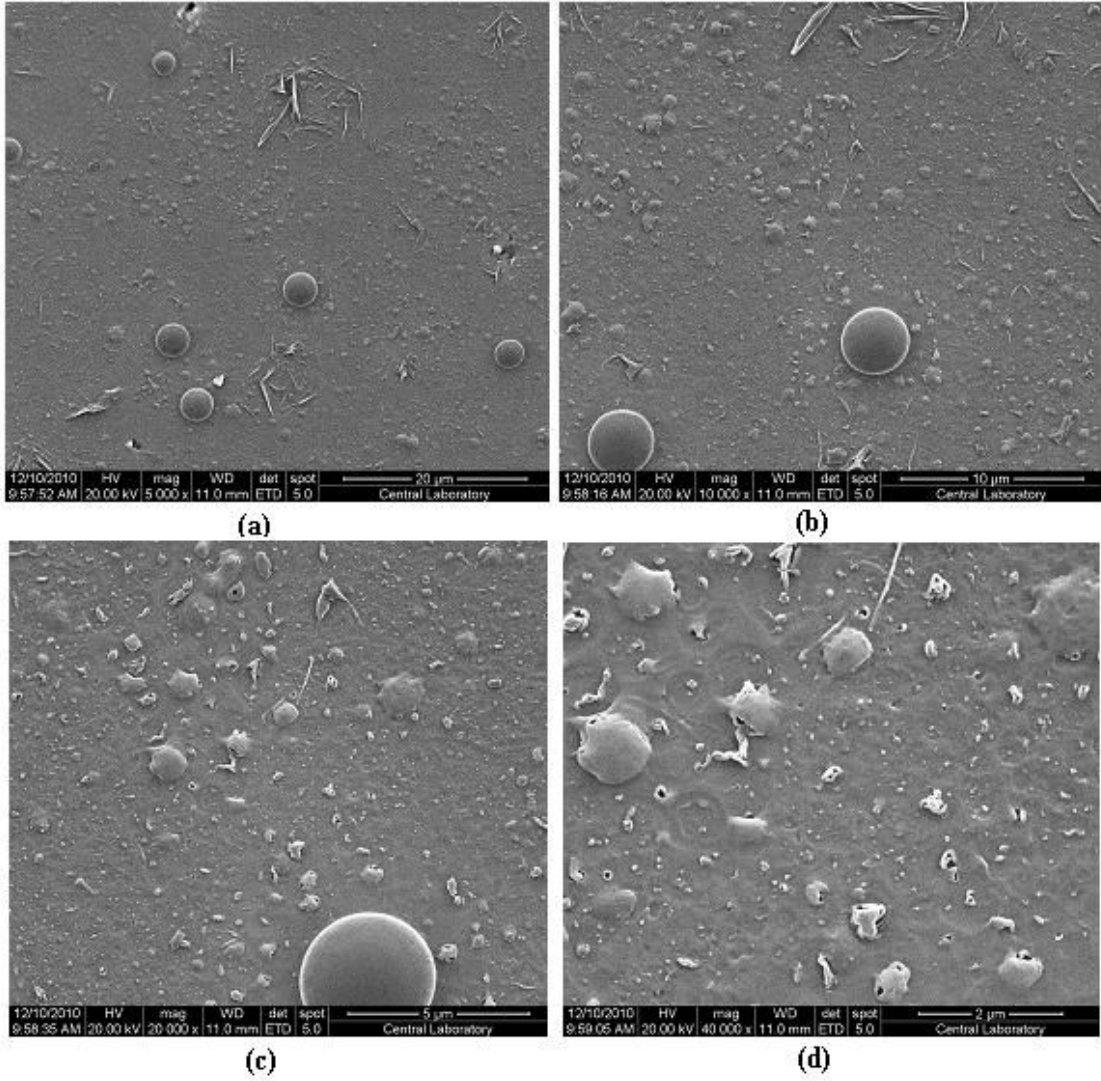
atomları gözlenmektedir. Ayrıca, reaktöre EDOT buharını vermeden önce 0.1 mbar'a kadar vakum alınıp ve yaklaşık 0.8 mbar'lık basınç altında ince filmler kaplandığından, reaktöre monomer buharını vermeden önce yeteri kadar ( $10^{-3}$  mbar) vakum alınamadığından azotun reaktörde bulunması muhtemeldir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002).

#### **4.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

SEM görüntüleri, FEI QUANTA 400 F SEM sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alınmıştır. Yüzeysel karakterizasyon metotlarından olan SEM çalışması, kapladığımız PEDOT ince filmlerinin morfolojik olarak incelenmesi amacıyla yapılmıştır. Öyle ki kapladığımız PEDOT ince filmlerinin morfolojik açıdan istenilen ölçüde uniform olması oldukça önemli bir parametredir. Bunun önemli sebeplerinden biri kapladığımız ince filmlerin uygulamasının organik esaslı güneş pillerinde yapılacak olmasıdır.

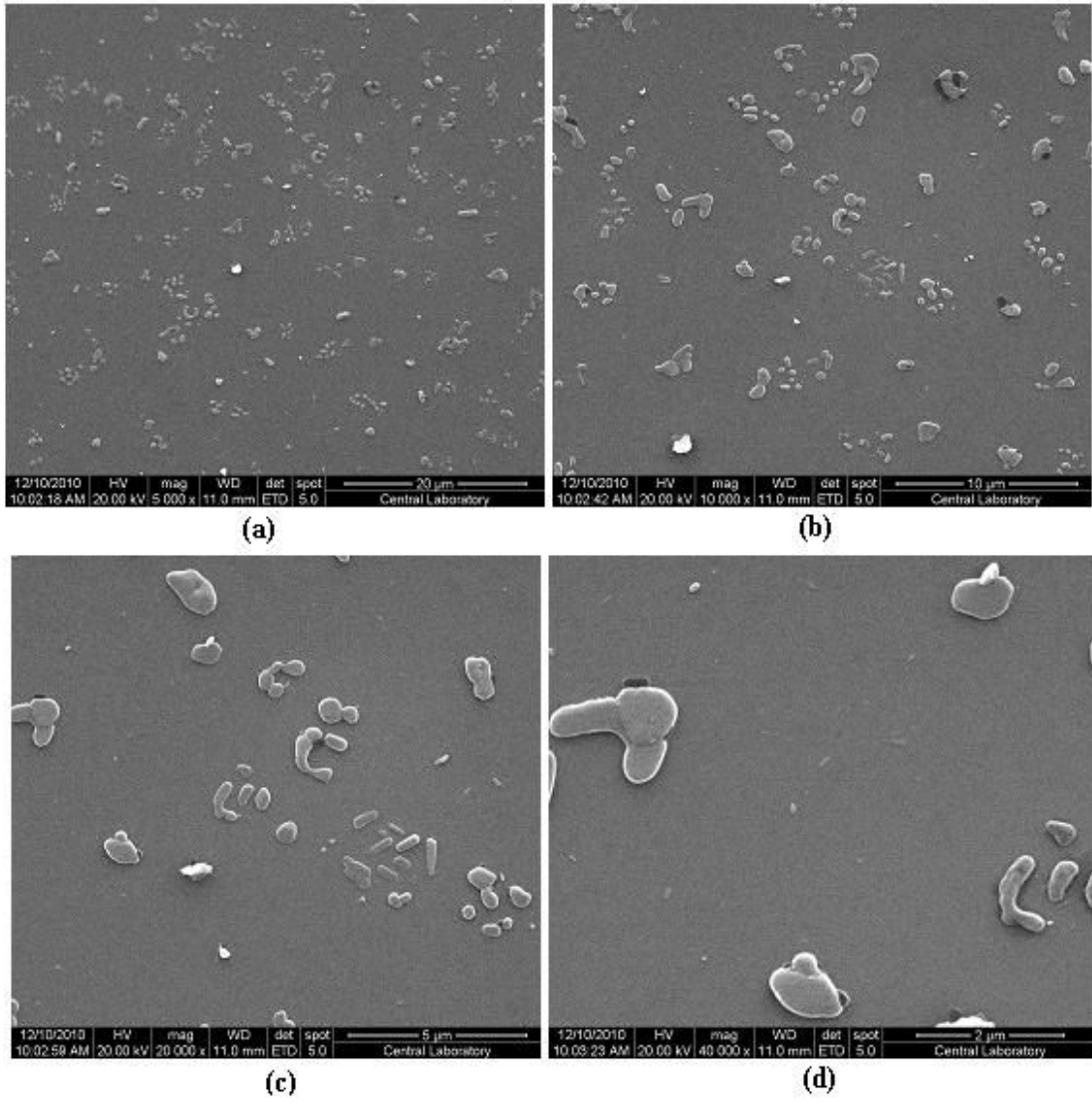
Literatür çalışması bölümünde de bahsedildiği üzere, son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle orantılı olarak son derece net ve yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlayabilen SEM cihazları ile ince filmlerin morfolojik açıdan incelenmesi materyalin yüzey özellikleri açısından daha net bilgilere ulaşmamızı sağlamaktadır. Yaptığımız bu morfolojik karakterizasyon çalışmasında üç bölge için ayrı ayrı 5000, 10000, 20000 ve 40000 büyütmelelerdeki yüksek çözünürlüklü görüntüler Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.





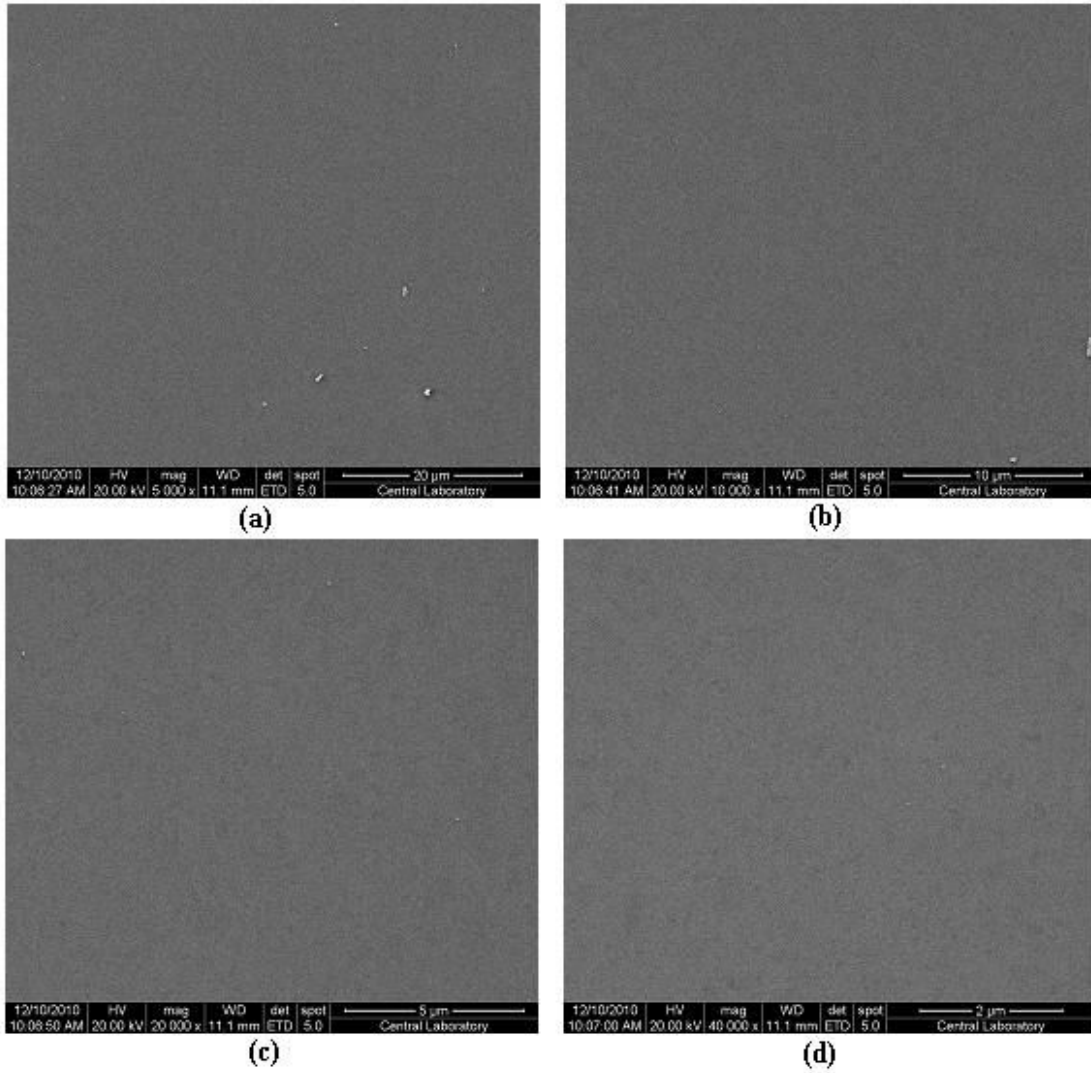
Şekil 4.10. R1 numunesi için (a) 5000, (b) 10000, (c) 20000, (d) 40000 büyütmelerde yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri.

Yukarıdaki SEM görüntüsüne göre, R1 numunesinin morfolojik açıdan incelenmesinin ardından yüzeyde yaklaşık 3.5 mikron çapında küresel taneciklerin oluştuğu görülmüştür. Üç numunenin karşılaştırılmasında, bu tanecik yapısının R1 den R3 e doğru daha düzensiz şekillerde ve daha küçük boyutlarda oldukları görüldü. 3.5 mikron çaplı küresel tanecik yapısının R3 bölgesine doğru bir azalma göstermesi ve yüzeyin daha uniform hale dönüşmesi, net bir şekilde plazmanın R1 den R3 bölgesine doğru film oluşturma adına uniform yapının oluşmasını sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.11. R2 numunesi için (a) 5000, (b) 10000, (c) 20000, (d) 40000 büyütmelerde yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri.

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi morfolojik farklılıklar R1 numunesinden R2 numunesine geçildiğinde hemen kendini göstermeye başlamıştır. Öyle ki şekil 3.10 ile 3.11' in 40000 büyütmedeki görüntüleri karşılaştırıldığında bu farklılık kendini göstermiştir. Bölüm 3.1'de bahsedildiği üzere, HCE'nin gözlemlendiği R1 bölgesinde, yüksek enerjili elektron ve iyonların alttaş yüzeyinde çarpışmalar sonucunda ısıtma etkisiyle spheridizasyona neden olduğu ve R3 bölgesine doğru daha düşük enerjili plazma olduğundan ve R3 bölgesinde gaz fazında polimerleştirme olduğundan düzensiz şekilli yapıların oluşmasına neden olmaktadır (Ostrikov ve ark., 2007).



Şekil 4.12. R3 numunesi için (a) 5000, (b) 10000, (c) 20000, (d) 40000 büyütmelerde yüksek çözünürlüklü SEM görüntüleri.

Son numune olan R3 ün 5000 ile 40000 büyütme aralığındaki SEM görüntüleri ise neredeyse morfolojik açıdan stabildir. Bu durum yüzeysel uniform yapının elde edildiğini göstermektedir. R1'deki 3.5 mikron çaplı dairesel tanecikli yapı R3 bölgesindeki numunede tamamen kaybolmuştur. Ancak SEM cihazında daha fazla büyütme imkânı olsaydı veya Taramalı Tünellemeli Mikroskop (STM) ile bakılabilmiş olsaydı 1 mikrondan daha küçük düzensiz tanecikli yapılar gözlenebilecekti.

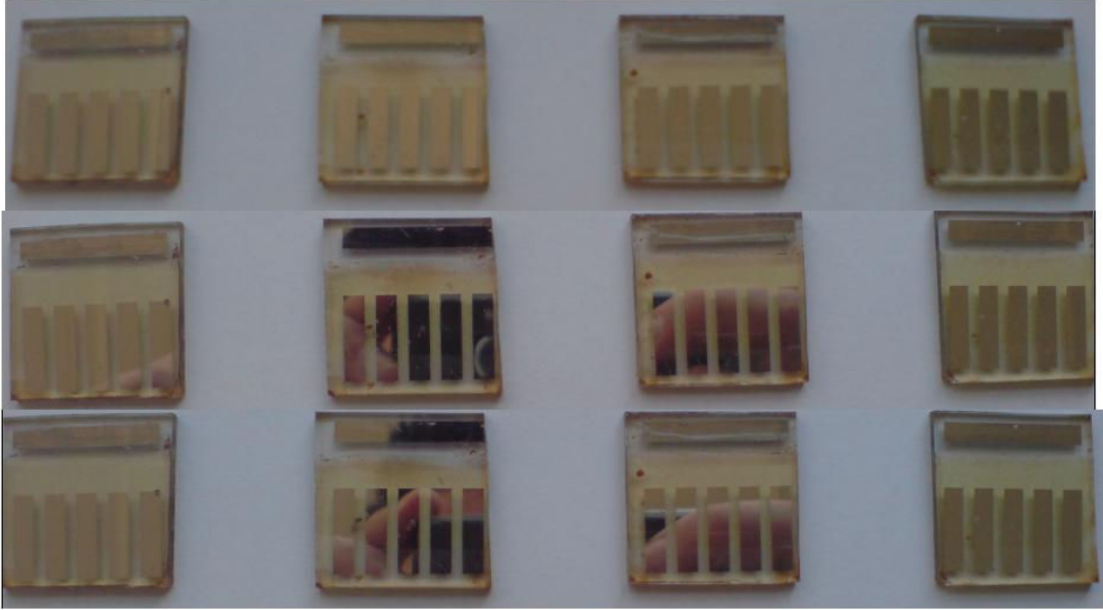
#### 4.2. Organik Güneş Pili Uygulamaları

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fizik Laboratuvarlarında Çift Deşarj Plazma Üretici yoluyla sentezlediğimiz PEDOT ince filmlerinin güneş pillerine uygulanması

işlemi Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde gerçekleştirildi. Yukarıda da bahsettiğimiz gibi organik esaslı güneş pillerinin aktif tabakasında kullanılacak polimer materyallerin kalınlığı gerek mobilite gerekse enerji seviyeleri arası geçiş potansiyeli açısından son derece önemlidir. Bu nedenlerden ötürü pil üretiminden önce kaplanan PEDOT ince filminin kalınlığını profilometre yardımıyla ölçüldü. Bu ölçümler sonucunda PEDOT ince filminin kalınlığı 25 – 35 nm aralığında bir kalınlığa sahip olduğu tespit edildi. Bu değer bir aktif tabaka için son derece düşük bir değerdir. Bağıntılar üzerinden bu durum incelenirse, 2.8 bağıntısında hesaplanan kısa devre akımın, yük taşıyıcı yoğunluğu ve mobiliteye bağımlı olduğu görülecektir. Bu doğru orantılı olarak diğer verim ve güç hesaplamalarına da yansır ve sonuç olarak normal koşulların yaklaşık olarak 50 nm altında bir ince filmin verim hesaplarının düşük olma olasılığını yükseltir.

Kalınlık hesabından sonra aktif bölge için özel olarak “kontakt bölgesi” oluşturarak kaplanan ince filmin, kontakt bölgeleri açıldı. Bu işlem sonrasında ince filmi iyot buharına maruz bırakarak yaklaşık olarak 2 saat bekletildi. Şu ana kadar elden yapı, ITO alt tabakasının üzerine (kenar bölgesinde kontakt bırakılmış halde) katılanmış PEDOT yapısıdır. Daha sonra aktif tabakanın üzerine çok iyi bir akseptör olan PCBM kaplanmıştır. PCBM in tercih edilmiş sebebi çok güçlü bir akseptör olmasındandır. PCBM, 2 elektron akseptörüdür ve spin-coating kullanılarak kaplama yapılır. Ayrıca, PCBM çok güvenilir bir maddedir. Elde edilen yapıda, alt tabaka, aktif tabakanın tamamı (donör-PEDOT- ve akseptör-PCBM-) ve kontakt bölgesi hazırır.

Bundan sonraki işlem Enstitünün güneş pillerini oluşturmak için kullandığı, içinde “Termal Evaporation” cihazının da bulunduğu “Glove Box” içerisinde gerçekleştirildi. Glove box, vakum ortamında işlem yapılabilen dışarıdan, içerideki belirli basınç ayarları altında eldiven yardımıyla işlem yapılabilen bir cihazdır. Glove box içerisine alınan filmler termal evaporation cihazına aktarıldı. Burada ki işlem ise örneklerin üzerine LiF ve Al kaplamasının yapılmasıdır. LiF 0,06 nm ve Al ise 0,6 nm kaplandı. Temel olarak son aşamada, termal buharlaştırma cihazında LiF ve Al buharlaştırılarak örnekler üzerine kaplandı. Aktif tabaka olarak PCBM kullanıldığında, genellikle, Al ve LiF üst kontakt bölgesi olarak kullanılır. Kaplama olarak altın ve gümüşte kullanılmaktadır. Kaplama sırasında, kalınlık ve saniye başına Angström oranı kontrol panelinden izlendi. En ideal oran olarak 0 – 0,1 aralığı gösterilir. LiF kaplamasının ardından Al kaplaması yapıldı ve sonunda güneş pili elde edilmiş oldu. Şekil 4.13’te elden güneş pillerinin optik fotoğrafı görülebilir.



Şekil 4.13. Aktif tabaka olarak plazma polimerize PEDOT ince filmlerinin kullanıldığı organik esaslı polimer güneş pilleri.

Yukarıdaki şekilde görülen pillerin üzerindeki beşi dikey biri yatay altı şerit kontak bölgeleridir. Bu bölgeler üzerine uygulanan gerilimler sonucu elde edilen veriler, kısa devre akım, açık devre gerilim, FF ve verim gibi pilin kalitesini anlatan önemli parametreleri temsil eder. Yaptığımız sentez, kaplama ve güneş pilleri uygulamasının sonucunda elde edilen tüm karakterizasyon parametreleri çizelge 4.7’de verilmiştir. R1 ve R2 bölgelerindeki ince filmlerin güneş pili verimlilikleri incelendi. R3 bölgesinde sentezlenen ince filmin oksijen oranının çok düşük ve nitrojenin çok yüksek olmasından dolayı güneş pili verimlilikleri incelenmedi. Ayrıca 10 gün boyunca vakum ortamında, glow boxta bekletilen R2’nin ve iyot buharına tabii tutulmuş R2 için de verimlilikler incelendi. Ölçülen verimliliklerin çok düşük (% 1.0’ın altında) olmasının muhtemel sebepleri: film kalınlığının az olması, film yapısında nitrojenin olması, oksijen miktarının düşük olması ve üretilen bu ince filmler için film yüzeyinden alttaşa (ITO) doğru kimyasal homojenliğin sağlanamamış olmasıdır. Iyot katkılama sonucunda film yüzeyinde oluşan topaklanmadan dolayı, çoğunlukla bir verim gözlemlenemedi.

Çizelge 4.7 Aktif tabakasında plazma polimerize PEDOT ince filmleri kullanılan Güneş pilleri için karakteristik ölçüm sonuçları

	<b>Isc</b> (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>Voc</b> (mV)	<b>FF</b>	<b>MPP</b> (mW/cm <sup>2</sup> )	<b>Vmpp</b> (mV)	<b>Impp</b> (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>Verim</b> (%)
<b>R1</b>							
<b>1.ölçüm</b>	-0,00937	1000	0,286468	0,002684	500	-0,005368	0,002684
<b>2.ölçüm</b>	-0,019324	150	0,22308	0,000647	50	-0,012933	0,000647
<b>3.ölçüm</b>	-0,006499	1000	0,335184	0,002178	600	-0,00363	0,002178
<b>R2</b>							
<b>1.ölçüm</b>	-0,004466	450	0,288873	0,000581	300	-0,1935	0,000581
<b>2.ölçüm</b>	-0,002984	300	0,294081	0,000263	150	-0,001755	0,000263
<b>3.ölçüm</b>	-0,003814	550	0,825225	0,001731	550	-0,003147	0,001731
<b>R2 (10 gün sonra)</b>							
<b>1.ölçüm</b>	0,007297	50	0,209728	0,000077	50	0,00153	0,000077
<b>2.ölçüm</b>	0,002972	1350	0,571086	0,002291	1000	0,002291	0,002291
<b>3.ölçüm</b>	-0,002809	100	0,26131	0,000073	100	-0,000734	0,000073
<b>R2, İyot katkılama (Doping)</b>							
<b>1.ölçüm</b>	-0,051937	0	-1	0	0	-0,051937	0
<b>2.ölçüm</b>	-0,007903	1000	0,806502	0,006374	980	-0,006504	0,006374
<b>3.ölçüm</b>	-0,008979	0	-1	0	0	-0,008979	0

## **BÖLÜM 5**

### **SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada çift deşarj plazma yöntemiyle gerçekleştirilen PEDOT ince filmlerinin, sentezlenmesiyle birlikte yapısal, kimyasal ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirildi. Elde edilen ve karakterize edilmiş PEDOT ince filmlerin organik esaslı güneş pili verimlilikleri incelendi.

UV-vis piklerinden elde ettiğimiz onset değerleri sonucunda bulduğumuz  $E_g$  bant boşluğu değerleri R3 bölgesinden R1 bölgesine doğru azalma göstermektedir. Ancak tabloda üç bölge için katkısız halden 108 saat katkılanmış hale kadar elde edilen soğurumlar karşılaştırıldığında katkılamanın, bölge fark etmeksizin, PEDOT'a olumlu etkiler yaptığı görüldü. Elde edilen  $E_g$  bant boşluğu değerleri teorik açıdan oldukça yüksek görünmesine rağmen plazma uygulaması, geleneksel yöntemlerle sentezlenen polimer yapılarından farklı bir yapı (radikal ve iyonları da içeren) sentezlemesinden dolayı bu değerler beklenen ölçülerdedir. Burada önemli olan parametre, iyot katkılıyıcısının PEDOT'un kimyasal yapısına olumlu yönde etki etmesidir. Buna göre  $E_g$  değerlerinde, R1 bölgesinde 0.37 eV, R2 bölgesinde 0.51 eV ve R3 bölgesinde 0,67 eV civarında azalmalar söz konusu olmuştur. Bu istenilen bir durumdur. Zira bant boşluğunun azalması yani iletkenliğin artmasını sağlayan polimer zincirlerinin uzadığını göstermektedir.

Orta infrared bölgesinin 4000 – 650  $cm^{-1}$  aralığında elde ettiğimiz FTIR spektrumunun R1, R2 ve R3 bölgesindeki numuneler, EDOT'un plazma polimerleşmesiyle elde edilen tek ve çift bağları, özellikle de parmak izi bölgesini net bir şekilde göstermektedir. Plazmayla sentezlenen PEDOT ince filminin FTIR spektrumunda elde ettiğimiz bağ gerilme ve eğrilme titreşimlerinin, geleneksel yollarla sentezlenen PEDOT yapılarından daha farklı yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi plazma polimerizasyonu süresince radikaller ve iyonlar gibi farklı yapıdaki parçacıkların oluşturmasından kaynaklanmıştır.

FTIR spektrumunun R1, R2 ve R3 bölgelerinde elde edilen bağ titreşim piklerinin, parmak izi bölgesine kadar görece olarak hemen hemen aynı şiddetlerde pikler gözlemlendi. Parmak izi bölgesinde elde edilen farklı şiddetlerde pikler ise üç bölgenin birbirine göre bazı farklılıklarını ortaya koymuştur. Ayrıca üç farklı deşarj bölgesinde sentezlenen ince filmlerden, R1'in diğer iki numuneye göre parmak izi bölgesinde şiddetli bir pik vermesinin HCE'den kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Ayrıca, parmak izi bölgesinde elde edilen piklerde, tiyofenik bağların gözlemlenmesi beklenmekteydi. Çünkü PEDOT konjuge polimeri aynı zamanda bir tiyofen türevidir ve yapısında bozulmamış bir tiyofen halkasını barındırır.

Yüzey XPS spektrumundan ve elemental yüzde oranlarından elde edilen sonuçlar, FTIR spektrumlarıyla uyum içindedir. X-ışını yoluyla saptanan bağlanma enerjileri benzer çalışmalarda elde edilenlerle de uyum içindedir. Aynı zamanda elde edilen elemental yüzde oranları da, PEDOT'un kimyasal formülünden de görüleceği gibi uygun sonuçlar vermiştir. Üç bölgede de elde edilen nitrojen oranları ise beklenenden yüksek çıkmıştır. Nitrojen miktarı yapıda hiç olmamasına rağmen, Göktaş ve ark. tarafından, 2009 yılında yapılan bir çalışmada, plazma polimerizasyon yoluyla sentezlenmiş politiyofenin elemental yüzde oranlarında da gözlenmiştir. Bu durum, reaktöre monomer buharı verilmeden önce vakum alınmış olmasına rağmen hala reaktör içinde nitrojen kalmış olması sebep olabilir. Öyle ki, başlangıç basıncının 0.1 – 0.2 civarında alınması, havanın % 100 boşaltıldığı anlamına gelmez. Reaktörden çıkarılan örneklerin havadaki nitrojeni soğurması ve vakum pompasının gösterdiği değerlerde aşağı yukarı hata oranı da hesaba katılırsa, nitrojenin, daha önceki çalışmalarda olduğu gibi, daha düşük oranlarda yapıda gözlenmesi normal karşılanabilir.

Yüzey XPS spektrumlarından ve elemental yüzde oranlarından görülen o ki, her üç bölgede de farklı yapıda bir yüzey kompozisyonu elde edilmiştir. Her üç bölgede de farklı yüzey kompozisyonlarının eldesi beklenen bir durumdur. Her üç bölge için oksijen oranının düşük olduğu ve R3 bölgesine doğru vakum alınan reaktörde uçucu oksijen bileşiği içeren yapıların dışarı atıldığı hem FTIR bantlarından hem de UV-vis spektrumlarından gözlemlendi.

SEM cihazıyla elde ettiğimiz yüksek çözünürlüklü yüzey görüntüleri, numunelerin morfolojik açıdan karakterize edilmesini sağladı. Elde edilen sonuçlarda, üç bölgede de kaplama olduğu bir kez daha gözle görülmüştür. Plazma polimerize ince filmlerin ortak özelliklerinden olan “uniform” yapının elde edilip edilmediği kontrol edildi. Üç ayrı bölgeye ait ince film kaplı numunelerin morfolojik açıdan incelenmesi sonucunda R1 bölgesinden, R3 bölgesine doğru film yüzeyinin net şekilde uniform bir yapı formatına döndüğü görülmüştür. Bunda, HCE'nin R1 bölgesinde oluşan yüksek enerjili elektron ve iyonları etkisiyle elde edilen yaklaşık 3.5 mikron çapındaki tanecikler gözlenirken, gaz fazındaki polimerleşmeden dolayı R3 bölgesine doğru daha küçük çaplı ve daha uniform bir yapıda ince film oluştuğu görüldü. R3 bölgesindeki taneciklerin çok küçük olmasından dolayı, 40000x büyütmelemlerde bile görülememesi,



yapılacak bir sonraki çalışmada, STM'nin (taramalı tünelleme mikroskop) de kullanılma gereksinimini ortaya çıkartmıştır.

Bölüm 4'te tablo halinde verilen  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF ve verim gibi güneş pillerinin karakteristiğini belirleyen değerlerle pilin enerji dönüştürme kalitesi tespit edildi. Elde edilen veriler, hali hazırda üretilen ve aktif tabakasında PEDOT ince filmi kullanılan güneş pillerinden çok daha düşük çıkmasına rağmen, denenen sentezleme yönteminin literatürde güneş pilleri için ilk defa denendiğinden, bu yöntemin güneş pili hücresi oluşturmada kullanılamayacağı söylenemez. Verimi yükseltebilmek için: 80-100 nm kalınlığında ince filmlerin oluşturulması; yüksek başlangıç basıncı ( $10^{-3} - 10^{-4}$  mbar) altında çalışarak kaplama esnasında nitrojenin olmamasını sağlamak; kaplama esnasında ortama oksijen gazının verilmesi ve ince filmin yüzeyden altaşa doğru PEDOT yapısının korunmasının sağlanması.

## KAYNAKLAR

- Aleshin A. N., Williams S. R. ve Heeger A. J., 1998. Transport Properties of poly(3,4 ethylenedioxythiophene) / poly(styrenesulfonate). *Synt. Met.*, 94: 157- 159.
- Argun A. A., Cirpan A. ve Reynolds J. R., 2003. The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices. *Adv. Mater.* 15 (15): 1338-1341.
- Asplund M., Holst H. V. ve Inganas O., 2008. Composite Biomolecule/PEDOT Materials For Neural Electrodes. *Biointerphases*, 3 (3): 83–93.
- Baxamusa S. H., Im S. G. ve Gleason K. K., 2009. Initiated and oxidative chemical vapor deposition: a scalable method for conformal and functional polymer films on real substrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (26): 5227–5240.
- Benanti T. L. ve Venkataraman D., 2006. Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology. *Springer, Photosynth. Res.*, 87 (1): 73–81.
- Bereket G., Hür E. ve Şahin Y., 2005. Electrodeposition Of Polyaniline, Poly(2-iodoaniline) And Poly(aniline-co-2-iodoaniline) On Steel Surfaces And Corrosion Protection Of Steel. *Appl. Surf. Sci.*, 252: 1233-1244.
- Bernasik A., Haberko J., Wlodarczyk-Miskiewicz J., Raczkowska J., Luzny W., Budkowski A., Kowalski K. ve Rysz J., 2005. Influence Of Humid Atmosphere On Phase Separation In Polyaniline-Polystyren Thin Films, *Synth. Met.*, 155: 516-522.
- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R. ve Van Der Mullen, J., 2002. Gas Discharge Plasmas And Their Application. *Spectrochi. Acta Part B*, 57 (4): 609-658.
- Brabec C. J.; Dyakonov, V., Parisi, J. ve Sariciftci, N. S., (Eds.), 2003. Organic Photovoltaics: Concepts and Realization, vol. 60, Springer, NYC, USA.
- Brabec C. J., Sariciftci, N. S. ve Hummelen, J. C., 2001. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11 (5): 374-380.
- Breeze A. J., Salomon A., Ginley D. S., Tillmann H., Horhold H. ve Gregg B. A., 2002. Improved Efficiencies in Polymer-Perylene Diimide Bilayer Photovoltaics. In Organic Photovoltaics III, vol. 4801 of Proceedings of SPIE, pp. 34–39, Seattle, Wash, USA.
- Breeze A. J., Schlesinger Z., Carter S. A. ve Brock P. J., 2001. Charge Transport in TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV Polymer Photovoltaics. *Phys. Rev. B*, 64 (12): 125205-(1-9).

- Bredas, J. L., Chance, R. R., Silbey, R., Nicolas, G. ve Durand, P., 1983. Electronic Properties Of Sulfur Containing Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.*, 78 (9): 5656-5656.
- Bredas J. L. ve Silbey R. J., (eds.), 1991. Conjugated Polymers: The Novel Science And Technology of Highly Conducting And Nonlinear Optically Active Materials. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands.
- Bredas J. L. ve Street G. B., 1985. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18(10): 309–315.
- Bredas J. L., Themans B., Andre J. M., Chance R. R. ve Silbey R., 1984. The Role Of Mobile Organic Radicals And Ions (Solitons, Polarons And Bipolarons) In The Transport Properties Of Doped Conjugated Polymers. *Synth. Met.*, 9, (2): 265-274.
- Briggs D. ve Seah M. P., (eds.), 1990. Practical Surface Analysis, (2nd edi.). Wiley: Chichester, England.
- Can A., [http://histemb.medicin.ankara.edu.tr/sunu\\_ders\\_notlari.htm](http://histemb.medicin.ankara.edu.tr/sunu_ders_notlari.htm); (2010) “Işık Mikroskopunu Tanıma ve Kullanma İlkeleri” Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Histoloji-Embriyoloji Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.
- Cao Y., Yu G., Zhang C., Menon R. ve Heeger A. J., 1997. Polymer Light-Emitting Diodes With Poly(ethylenedioxythiophene–polystyrene sulfonate) As The Transparent Anode. *Synth. Met.*, 87 (2): 171-174.
- Carter S. A., Angelopoulos M., Karg S., Brock P. J. ve Scott J. C., 1997. Polymeric Anodes For Improved Polymer Light-Emitting Diode Performance. *Appl. Phys. Lett.* 70 (16): 2067-2069.
- Chahma M. V ve Hicks R. G., 2004. Syntheses and Electropolymerization Behavior of ethylenedioxythiophene-Substituted Silanes. *Canadian Journal of Chemistry*, 82 (11): 1629-1633.
- Chandrasekhar P., (ed.) 1999. Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach, *Kluwer Academic Publishers*: Boston/Dordrecht/London.
- Chelawat H., Vaddiraju S. ve Gleason K., 2010. Conformal, Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films Deposited Using Bromine as the Oxidant in a Completely Dry Oxidative Chemical Vapor Deposition Process. *Chem. Mater.*, 22 (9): 2864–2868.

- Chen C. Y., Wang M., Li J. Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngoc-Le C. H., Decoppet J. D., Tsai J. H., Grätzel C., Wu C. G., Zakeeruddin S. M. ve Grätzel M., 2009. Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 3 (10): 3103-3109.
- Cheng Y., Yang S. and Hsu C., 2009. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.*, 109 (11): 5868–5923.
- Cheremisinoff N. P., (ed), 1996. Book of Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Westwood, New Jersey, U.S.A.
- Chiang C. K., Fincher J. C. R. ve Park Y. W., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 30 (17): 1098–1101.
- Chiang C. K., Gau S. C., Fincher C. R., Park Y. W. ve MacDiarmid A. G., 1978. Polyacetylene,  $(CH)_x$  :n-Type and p-Type Doping and Compensation. *App. Phys. Lett.*, 33 (1): 18.
- Chiang J. C. ve MacDiarmid A. G., 1986. Polyaniline: Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime. *Synth. Met.* 13 (1-3), 193-205.
- Chiu W. W., Travas-Sejdic J., Cooney R. P. ve Bowmaker, G. A., 2005. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synth. Met.*, 155 (1): 80-88.
- Chu P. K., Chen J. Y., Wang L. P. ve Huang N., 2002. Plasma-Surface Modification of Biomaterials. *Mater. Sci. and Engin.*, R 36 (5-6): 143–206.
- Coakley K. M. ve McGehee M. D., 2004. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.* 16 (23): 4533–4542.
- Çırpan A., 2004. Synthesis of Block Conducting Copolymers of Cholesteryl Functionalized Thiophene and Their Use in The Immobilization Cholesteryl Oxidase. PhD. Thesis, METU, Ankara, Türkiye.
- Damlin P., Kvarnström C. ve Ivaska A., 2004. Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570: 113 -122
- Dennler G. ve Sariciftci N. S., 2005. Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications. *Proceed. of the IEEE*, 93 (8): 1429-1439.
- Dimitrakopoulos C. ve Malenfant P., 2002. Organic Thin Film Transistors For Large Area Electronics. *Adv. Mater.*, 14 (2): 99.

- Dietrich M., Heinze J., Heywang G. ve Jonas F., 1994. Electrochemical And Spectroscopic Characterization Of Polyalkylenedioxythiophenes. *J. Electroanal. Chem.*, 369 (1-2): 87-92.
- Drechsel J., Mannig B., Kozlowski F., Pfeiffer M., Leo K. ve Hoppe H., 2005. Efficient Organic Solar Cells Based on A Double p-i-n Architecture Using Doped Wide-Gap Transport Layers,” *App. Phys. Let.*, 86 (24): 244102-(1-3).
- Friend R., Gymer R. ve Holmes A., 1999. Electroluminescence In Conjugated Polymers. *Nature*, 397 (6715): 121–128.
- Furukawa Y., Sakamoto A., Ohta H. ve Tasumi M., 1992. Raman Characterization Of Polarons, Bipolarons And Solitons In Conducting Polymers. *Synt. Met.*, 49, (1-3): 335-340.
- Gal Y. S., Jung B. ve Choi S. K. J., 1991. Electrical Conductivity of Poly(2-ethynylthiophene) And Poly(2-ethynylfuran) Doped With Electron Acceptors. *Appl. Polym. Sci.*, 42 (6): 1793–1797.
- Gaupp C. L. ve Reynolds J. R., 2003. Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives. *Macromol.*, 36 (17): 6305-6315.
- Glenis S., Horowitz G., Tourillon G. ve Garnier F., 1984. Electrochemically Grown Polythiophene And Poly(3-methylthiophene) Organic Photovoltaic Cells. *Thin Solid Films*, 111 (2): 93-103.
- Goldston R. J. ve Rutherford P. H., (eds.), 1995. Introduction to Plasma Physics. British Library Cataloguing-in-Publication Data. Plasma Physics Laboratory, Princeton University, England.
- Göktaş H., Iscan A., Yildiz I., Kurt M., Kaya I. ve Ince F. G., 2009. The Molecular Structure of Plasma Polymerized Thiophene And Pyrrole Thin Films Produced By Double Discharge Technique. *Synthetic Metals* 159 (19-20) 2001–2008.
- Göktaş H. ve Ince F., 2009. Characterization of Plasma-Polymerized Thiophene Thin Films and Nanoparticles Synthesized by a Double-Discharge Technique. *Plasma Proc. and Poly.*, 6 (2): 126-131.
- Göktaş H., Udrea M., Oke G., Alacakir A., Demir A. ve Loureiro J., 2005. Self-Confinement of a Fast Pulsed Electron Beam Generated in a Double Discharge. *Inst. of Phys. Publis.*, 38 (16): 2793-2797.

- Göktaş H., Oke G. ve Undrea M. 29.04.2003. Development Of Double Discharge Pulsed Electron Beam Generator And Its Preliminary Applications In Material Processing. *Turk J Phys*, 27: 77–82.
- Greczynski G., Kugler T., Keil M., Osikowicz W., Fahlman M. ve Salaneck W. R., 2001. Photoelectron Spectroscopy of Thin Films of PEDOT-PSS Conjugated Polymer Blend: A Mini-Review And Some New Results. *J. Elect. Spectr. and Rel. Phen.*, 121 (1-3). 1–17.
- Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H. ve Reynolds J. R., 2000. For A Review On PEDOT And Its Derivatives: Past, Present, And Future. *Adv. Mater.* 12 (7): 481–493.
- Groenendaal L., Zotti G., Aubert P-H., Waybright S. M. ve Reynolds J. R., 2003. Electrochemistry of Poly (3,4-alkylenedioxythiophene) Derivates. *Adv. Mater.* 15 (11): 855-879.
- Groenewoud L. M. H., Enbergs G. H. M., White E. ve Feijen J., 2002. The Iodine Doping Process of Plasma Polymerized Thiophene Layers. *Synt. Met.*, 125 (4): 429-440.
- Groenewoud L.M.H., Enbergs G.H.M. ve Feijen J., 2003. Plasma Polymerization of Thiophene Derivatives. *Langmuir*, 19: 1368-1374.
- Gunes S., Fritz K. P., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Kumar S. ve Scholes G. D., 2007. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (5) 420–423.
- Gunes S., Neugebauer H. ve Sariciftci N. S., 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* 107 (4): 1324.
- Gunes S. ve Sariciftci N. S., 2008. Hybrid solar cells. *Inorgan. Chim. Acta*, 361 (3) 581–588.
- Gur I., Fromer N. A., Geier M. L. ve Alivisatos, A. P., 2006. Controlled Assembly of Hybrid Bulk-Heterojunction Solar Cells by Sequential Deposition. *J. Phys. Chem. B*, 110 (50): 25543-25546.
- Gündüz T. 2005. İnrümentel Analiz (9.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara. (1357).
- Hal P. A. V., Wienk M. M., Kroon J. M., Verhees W. J. H., Sloff L. H., Gennip W. J. H., Jonkhejm P. ve Janssen R. A. J., 2003. Photoinduced Electron Transfer And Photovoltaic Response of A MDMO-PPV:TiO<sub>2</sub> Bulk-Heterojunction. *Adv. Mater.*, 15 (2): 118-121.

- Heeger A. J., 2001. Semiconducting And Metallic Polymers: The Fourth Generation Of Polymeric Materials. *J. Phys. Chem. B.*, 105 (36): 8475–8491.
- Hilt O., Reeduk J. A., Martens H. C. F., Brom H. B. ve Michels M. A. J., 2000. Dopant Effect On The Charge Transport in Conjugated Polymers. *Phys. Stat. Sol. B*, 218:279-282.
- Hiratsuka A. ve Karube, I., 2000. Plasma Polymerized Films For Sensor Devices. *Electroanalysis* 12 (9): 695-702.
- Hoffmann H.M.R., Vogt U., Eggert U., Weichert A., Slawin A.M.Z. ve Williams, D.J., 1990. A Stereoselective p Cyclization to a Combined Bridgehead Olefin-Bridgehead Alcohol. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29: 1456-1457.
- Hohnholz D., MacDiarmid A. G., Sarno D. M. ve Jones W. E., 2001. Uniform Thin Films of Poly-3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) Prepared By In-situ Deposition. *Chem. Commun.*, DOI: 10.1039/b107130k, 23: 2444-2445.
- Hoppe H. ve Sariciftci N. S., 2004. Organic Solar Cells: An Overview, *J. Mater. Res.*, 19 (7): 1924–1944.
- Horowitz G., 2004. Organic Thin Film Transistors: From Theory To Real Devices. *J. Mater. Res*, 19 (7): 1946–1962.
- <http://tr.wikipedia.org/wiki/X-ray>, GNU Free Documentation License, 10 Ekim 2010 tarihinde eklenmiş kaynaktan alınmıştır (27 Ekim 2010), Metin Creative Commons Attribution/Share-Alike Lisansı altındadır.
- [http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20\\_SEM.pdf](http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf).<http://www.unl.edu/CMRACfem/semoptic.htm>
- Im S. G. ve Gleason K. K., 2007. Systematic Control of the Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via Oxidative Chemical Vapor Deposition. *Macromol.*, 40 (18): 6552–6556.
- Inagaki N., 1996. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. Technomik yayınları, İsviçre. 265.
- Inzelt G. ve Puskás Z., 2006. Electrochemical Nanogravimetric Study on The Ruthenium(III) Trichloride–Polyaniline Nanocomposite. *J. Sol. State Electrochem.*, 10: 125-133.
- Inzelt G. ve Scholz F. (ed), 2008. Conducting Polymers. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.

- Jie Liu M. S., 2008. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Based Electronic Devices For Sensor Applications. Ph. D Dissertation. College of Engineering and Science Louisiana Tech University, USA
- Jonas F. ve Krafft W., 1990-02-08. EP 440 957 (Bayer AG).
- Jonas F., Krafft W. ve Muys B., 1995. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - Conductive Coatings, Technical Application And Properties. *Macromol. Symp.*, 100: 169–173.
- Jönsson S. K. M., Birgersson J., Crispin X., Greczynski G., Osikowicz W., Denier Van Der Gon A. W., Salaneck W. R. ve Fahlman M., 2003. The Effects of Solvents on The Morphology and Sheet Resistance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Polystyrenesulfonic Acid (PEDOT-PSS) Films. *Synth. Met.*, 139: 1–10.
- Katz H. E. ve Bao Z., 2000. The Physical Chemistry Of Organic Field-Effect Transistors. *J. Phys. Chem. B.*, 104 (4): 671–678.
- Khalkhali R. A., 2005. Electrochemical Synthesis and Characterization of Electroactive Conducting Polypyrrole Polymers. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41 (9): 950-955.
- Kietzke T, 2007. Recent Advances in Organic Solar Cells. *Advan. In Opto Electron.*, 2007: 1-15.
- Kim J., Kim E., Won Y., Lee H. ve Suh K., 2003. The Preparation And Characteristics of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Film By Vapor-Phase Polymerization. *Synth. Met.*, 139 (2): 485-489.
- Kim J., You J. ve Kim E., 2010. Flexible Conductive Polymer Patterns From Vapor Polymerizable And Photo-Cross-Linkable EDOT. *Macromol.*, 43 (5): 2322–2327.
- Kim T.-W., Woo H.-Y., Jung W.-G., Ihm D.-W. ve Kim J.-Y., 2009. On The Mechanism of Conductivity Enhancement In Plasma Treated Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films. *Thin Solid Films*, 517 (14) 4147–4151.
- Kirchmeyer S. ve Reuter K., 2005. Scientific Importance, Properties And Growing Applications Of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.*, 15 (21): 2077-2088.



- Kojima K. ve Terao M., 2004. Investigation Into Recording On Electrochromic Information Layers Of Multi-Information-Layer Optical Disk Using Electrical Layer Selection. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers, Short Notes & Review Papers)*, 43: 7058-7064.
- Kolachure V., 2007. DNA Based Thin Film as Hole Transport Layer in Bulk HJ Polymer Solar Cells. Degree of Master of Science in Material Science and Engineering, University of Texas at Arlington, USA.
- Kolobov V. I. ve Tsendin L. D., 1995. Analytic model of the hollow cathode effect. *Plasma Sour. Sci. Technol.* 4 (4): 551-560.
- Kowalewska B., Miecznikowski K., Makowski O., Palys B., Adamczyk L. ve Kulesza P. J., 2007. Preparation And Spectroelectrochemical Characterization of Composite Films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) With 4-(pyrrole-1-yl) Benzoic Acid. *J. Sol. State Electrochem.*, 11 (8): 1023–1030.
- Kvarnstrom C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J. ve Kankare J., 1999. In-situ FTIR Spectroelectrochemical Characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films. *Synth. Met.*, 101 (1-3): 66-66.
- Kvarnstrom C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J., Kankare J. ve Ivaska A., 1999. In-situ Electrochemical Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, 44 (16): 2739–2750.
- Kvarnstrom C., Neugebauer H., Ivaska A. ve Sariciftci N. S., 2000. Vibrational Signatures of Electrochemical p- And n-Doping of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films: An In-situ Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Study. *J. Mol. Struct.*, 521 (1-3): 271–277.
- Levermore P. A., Chen L., Wang X., Das R. ve Bradley D. D. C., 2007. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films by Vapor Phase Polymerization for Application in Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 19 (17): 2379–2385.
- Liang Y. ve Yu L., 2010. A New Class of Semiconducting Polymers For Bulk Heterojunction Solar Cells With Exceptionally High Performance. *Acc. of Chem. Res.*, 43 (9): 1227-1236.
- Lim Y.-F., Lee S., Herman D. J., Lloyd M. T., Anthony J. E. ve Malliaras G. G., 2008. Spray-Deposited Poly (3,4- ethylenedioxythiophene) Poly (styrenesulfonate) Top Electrode For Organic Solar Cells. *App. Phys. Lett.* 93: 193301-(1-3).

- Liu L., Shi Y. ve Yang, Y., 2001. Solvation Induced Morphology Effects on The Performance of Polymer Based Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.*, 11: 420-420.
- Lock J. P., Im S. G. ve Gleason K. K., 2006. Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films. *Macromol.*, 39 (16): 5326-5329.
- Lu S., Koeppe R., Gunes S. ve Sariciftci N. S., 2007. Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells With Cyanoacrylate As Electrolyte Matrix. *Sol. Ener. Materi. & Sol. Cel.* 91 (12): 1081–1086.
- MacDiarmid A. G., 2001. Synthetic Metals: A Novel Role For Organic Polymers. *Synth. Met.*, 125:11-22.
- Martin D. C., Wu J. S., Shaw, C. M., King, Z., Spanninga S. A., Richardson-Burns S., Hendricks J., ve Yang J., 2010. The Morphology of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Polymer Reviews*, 50 (3): 340 – 384.
- Mathai C. J., Saravanan S., Anantharaman M. R., Venkitachalam S. ve Jayalekshmi S., 2002. Effect of iodine doping on the bandgap of plasma polymerized aniline thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35 (17): 2206–2210.
- Meng H., Perepichka D. F., Bendikov M., Wudl F., Pan G. Z., Yu W., Dong W. ve Brown S., 2003. Solid-State Synthesis of a Conducting Polythiophene via an Unprecedented Heterocyclic Coupling Reaction. *JACS*, 125 (49): 15151-15162.
- Meng H., Tucker D., Dunn B. ve Wudl F., 2003. An Unusual Electrochromic Device Based on A New Low Band Gap Conjugated Polymer. *Adv. Mater.*, 15 (2): 146-149.
- Mohammadi A., Hasan M. A., Liedberg B., Lundstrom I. ve Salaneck W. R., 1986. Chemical Vapor Deposition (CVD) of Conducting Polymers: Polypyrrole. *Synth. Met.*, 14 (3): 189-197.
- Moss B. K. ve Burford R. P., 1992. A Kinetic Study of Polypyrrole Degradation. *Polymer*, 33 (9): 1902-1908.
- Nakamura J.-I., Yokoe C., Murata K. ve Takahashi K., 2004. Efficient Organic Solar Cells By Penetration of Conjugated Polymers Into Perylene Pigments. *J. Appl. Phys.*, 96 (11): 6878–6883.
- Nelson J., 2002. Organic Photovoltaic Films. *Curr. Opin. in Solid State and Mater. Sci.*, 6 (1): 87–95.

- Nguyen L. H., Gunes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Banishoeib F., Henckens A., Cleij T., Lutsen L. ve Vanderzande D., 2006. Precursor Route Poly(thienylene vinylene) For Organic Solar Cells: Photophysics And Photovoltaic Performance. *Solar Ener. Mater. & Solar Cells*, 90 (17): 2815–2828.
- Ostrikov K. K., Xu S., Cheng Q. ve Long J., 2007. Low-Temperature PECVD of Nanodevice-Grade nc-3C-SiC. *Chem. Vap. Deposition*, 13: 561–566.
- Palys B. ve Celuch P., 2006. Redox Transformations of Polyaniline Nanotubes Cyclic Voltammetry, Infrared And Optical Absorption Studies. *Electrochim Acta* 51 (20): 4115-4124.
- Pavia D. L., Lampman G. M. ve Kriz G. S., (eds.), 2001. Introduction to Spectroscopy; A Guide for Student of Organic Chemistry (3rd ed.). Thompson Learn. Academic Research Center, Washington, USA.
- Pei Q. B., Zuccarello G., Ahlskog M. ve Inganas O., 1994. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 35(7) : 1347-1351.
- Philips Electronics N.V., Eur. Patent Application No.PHN 14 385 EPP 1993.
- Pickup P. G., Kutner W., Leidner C. R. ve Murray R. W., 1984. Redox Conduction in Single and Bilayer Films of Redox Polymer. *JACS*, 106 (7): 1991 - 1998
- Piro B. I., Bazzaoui E. A., Pham M. C., Novak P. ve Haas O., 1999. Multiple Internal Reaction FTIR Spectroscopic (MIRFTIRS) Study of The Redox Process of Poly(5-amino-1,4-naphthoquinone) Film In Aqueous And Organic Media. *Electrochim Acta*, 44 (12): 1953-1964.
- Reyes-Reyes M., Kim, K. ve Carroll D. L., 2005. High-Efficiency Photovoltaic Devices Based on Annealed Poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-( 6,6)C61 Blends. *Appl. Phys. Lett.*, 87 (8): 3 pages.
- Robinson J. W., Frame E. M. S. ve Frame G. M., (eds.), (2005). Undergraduate Instrumental Analysis. The Taylor & Francis e-Library, Marcel Dekker, New York, USA.
- Roman L. S., Andersson M. R., Yohannes T. ve Inganas O., 1997. Photodiode Performance And Nanostructure of Polythiophene/C60 Blends” *Adv. Mater.*, 9 (15): 1164-1168.
- Ronjali J., 1992. Conjugated Polythiophenes; Synthesis, Functionalization and Applications. *Chem. Rev.*, 92 (4): 711-738.

- Roth S. ve Graupner W., 1993. Conductive Polymers-Evaluation of Industrial Applications. *Synthetic Metals*, 57 (1): 3623-3631.
- Sadki S., Schottland P., Brodie N. ve Sabouraud G., 2000. The Mechanisms of Pyrrole Electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.*, 29 (5): 283–293.
- Salaneck W. R. ve Lundstrom I., 1989. Electrically Conducting Organic Polymers: Connections Between Geometric and Electronic Structure. *Physica Scripta*. (T25): 9-16.
- Saunders B. R. ve Turner M. L., 2008. Nanoparticle–Polymer Photovoltaic Cells. *Advan. in Coll. and Interfa. Sci.*, 138 (1): 1–23.
- Schaefer G. ve Schoenbach K. H., (eds.) 1989 Basic Mechanism Contributing to the Hollow Cathode Effect. *NATO ASI Series B: Physics*, 219: 55.
- Schueppel R., Schmidt K., Uhrich C., Schulze K., Wynands D., Bredas J. L., Brier E., Reinold E., Bu H. B., Baeuerle P., Maennig B., Pfeiffer M. ve Leo K., 2008. Optimizing Organic Photovoltaics Using Tailored Heterojunctions: A Photoinduced Absorption Study Of Oligothiophenes With Low Band Gaps. *Phys. Rev. B*, 77(8): 85311.
- Seanor D. A., 1982. Electrical properties of polymers. Academic Press Inc., New York, USA.
- Shirakawa H., Louis E. J., Macdiarmid A. G., Chiang C. K. ve Heeger A. J., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers :Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 16, 578-580.
- Silverstein M. S. ve Visloy-Fisher I., 2002. Plasma Polymerized Thiophene: Molecular Structure And Electrical Properties. *Polymer* 43 (1): 11-20.
- Sirringhaus H., 2005. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advan. Mater.*, 17 (20): 2411–2425.
- Sotzing G. A. ve Reynolds J. R., 1996. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. *Chem. Mater.*, 8 (4): 882-889.
- Spanggaard H. ve Krebs F. C., 2004. A Brief History of The Development of organic And Polymeric Photovoltaics. *Solar Ener. Mater. & Solar Cells*, 83 (2-3): 125–146.
- Stuart B. H.; (ed) 2004, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications” John Wiley, online library.

- Takahashi K., Kuraya N., Yamaguchi T., Komura T. ve Murata K., 2000. Three-Layer Organic Solar Cell With High-Power Conversion Efficiency of 3.5%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61 (4): 403–416.
- Tang C. W. ve Albrecht A. C., 1975. Photovoltaic Effects of Metal–chlorophyll-a–Metal Sandwich Cells. *The Jour. of Chem. Phys.*, 62 (6): 2139–2149.
- Tang C. W., 1986. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48 (2): 183–185.
- Tennakone K., Kumara G. R. R., Kottegoda I. R. M., Wijayantha K. G. U. ve Perrera V. P. S., 1998. Nanoporous n-TiO<sub>2</sub>/selenium/p-CuCNS photovoltaic cell. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (18): 2326–2330.
- Thompson B. C., 2005. Variable Band Gap Conjugated Polymers; Principles And Applications. Ph.D Dissertation ,University of Florida, Florida, USA.
- Trung T., Trung T. H. ve Ha C., 2005. Preparation Of Cyclic Voltammetry Studies On Nickel-Nanoclusters Containing Polyaniline Composites Having Layer-by-Layer Structures. *Electrochi. Acta*, 51: 984-990.
- Truong T. L., Luong N. D., Nam J., Lee Y., Choi H. R., Koo J. C. ve Nguyen H. N., 2007. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Vapor-Phase Polymerization on Glass Substrate for Enhanced Surface Smoothness and Electrical Conductivity. *Macromol. Res.* 15 (5): 465–468.
- Turkaslan B. E., 2006. İletken Polimer Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Ueno T. Arntz H. D., Flesch S. ve Bargon J., 1988. Transparent, Electrically Conductive Composites Derived from Polypyrrole and Poly[Vinyl Chloride) by Vapor-Phase Polymerization: Effect of Environment on Polymerization and Reaction Mechanism. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1988, A25 (12): 1557-1573.
- Watts J. F. ve Wolstenholme J., (eds.), 2003. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES” John Wiley, Southern Gate, Chichester, England.
- Wen Y., Xu J., He H., Lu B., Li Y. ve Dong B., 2009. Electrochemical Polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in Aqueous Micellar Solution Containing Biocompatible Amino Acid-Based Surfactant. *J. Electroanalyt. Chem.* 634 (1) 49–58.
- Winder C. ve Sariciftci N. S., 2004. Low Bandgap Polymers For Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, 14 (7): 1077–1086.

- Winther-Jensen B. ve West K., 2004. Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: A Route to Highly Conducting Polymer Surface Layers. *Macromol.* 37: 4538-4543.
- Winther-Jensen B., Breiby D. W. ve West K., 2005. Base inhibited oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene with iron(III)tosylate. *Synth. Met.*, 152 (1-3): 1-4.
- Xia J., Masaki N., Cantu L. M., Kim Y., Jiang K. ve Yanagida S., 2008. Influence of Doped Anions on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Hole Conductors for Iodine-Free Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *JACS*, 130 (4): 1258-1263.
- Xing K. Z., Fahlman M., Chen X. W., Inganas O. ve Salaneck W. R., 1997. The electronic Structure of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Studied by XPS and UPS. *Synt. Met.*, 89 (3): 161–165.
- Xue J., Uchida S., Rand B. P. ve Forrest S. R., 2004. 4.2% Efficient Organic Photovoltaic Cells With Low Series Resistances. *Appl. Phys. Lett.*, 84 (16): 3013–3015.
- Xue J., Uchida S., Rand B. P. ve Forrest S. R., 2004. Asymmetric Tandem Organic Photovoltaic Cells With Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85 (23): 5757–5759.
- Yoshino K., Tada K., Fujii A., Conwell E. M. ve Zakhidov A. A., 1997. Novel Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems. *IEEE*, 44 (8): 1315-1324.
- Zotti G., Comisso N., Aprano G. D. ve Leclerc M., 1992. Electrochemical Deposition and Characterization Of Poly(2,5-dimethoxyaniline): A New Highly Conducting Polyaniline With Enhanced Solubility, Stability And Electrochromic Properties. *Adv. Mater.* 1992, 4 (11): 749-752.

## ÇİZELGELER LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları ve doğadaki kaynakları.....	1
Çizelge 2.1. İletken polimerlerin moleküler yapısı ve iletkenlikleri.....	17
Çizelge 2.2. Bazı elde edilen, verim, açık devre gerilimi ve FF değerleri.....	46
Çizelge 4.1. R1, R2 ve R3 için $\lambda_{onset}$ ve $E_g$ değerleri.....	57
Çizelge 4.2. R1 için $\lambda_{onset}$ ve $E_g$ değerleri.....	59
Çizelge 4.3. R2 için $\lambda_{onset}$ ve $E_g$ değerleri.....	60
Çizelge 4.4. R3 için $\lambda_{onset}$ ve $E_g$ değerleri.....	61
Çizelge 4.5. PEDOT için FTIR spektrumu sonucu elde edilen dalga sayıları.....	63
Çizelge 4.6. R1, R2 ve R3 numuneleri için yüzeysel elemental yüzdeleri.....	66
Çizelge 4.7. Aktif tabakasında plazma polimerize PEDOT ince filmleri kullanılan Güneş pilleri için karakteristik ölçüm sonuçları.....	75

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. EDOT ve PEDOT yapıları.....	3
Şekil 2.1. Poliasetilenin (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> konjuge yapısı.....	7
Şekil 2.2. İletkenlik cetveli.....	9
Şekil 2.3. Konjuge polimerlerin tekrarlanan birimleri.....	10
Şekil 2.4. Dejenere ve dejenere olmayan durumlar.....	11
Şekil 2.5. Tiyofenin bant yapısı.....	12
Şekil 2.6. PEDOT ta polaron ve bipolaronun oluşumu.....	15
Şekil 2.7. Konjuge PEDOT un oksidatif polimerizasyon mekanizması.....	20
Şekil 2.8. PEDOT yapısı.....	24
Şekil 2.9. Moleküller orbitallerin bağlı enerji seviyeleri.....	27
Şekil 2.10. Heteronükleer diatomik bir molekülün dipol .....	29
Şekil 2.11. Molekül içindeki gerilme ve eğrilmeler.....	30
Şekil 2.12. X-ışını oluşum diyagramı.....	32
Şekil 2.13. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim.....	35
Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüş.....	36
Şekil 2.15. Organik güneş pillerinde kullanılan organik yarıiletken örnekleri.....	38
Şekil 2.16. Bir güneş pilindeki enerji seviyeleri dizilimi.....	39
Şekil 2.17. Heteroeklem yapılu bir organik güneş pilinin genel yapısı.....	41
Şekil 2.18. Bir güneş pili içerisindeki ayrılma, birleşme ve difüzyon mekanizmaları....	42
Şekil 2.19. Bir organik yapılu güneş pili için karakteristik I-V eğrisi.....	43
Şekil 2.20. Kısa devre koşulu, açık devre koşulu, ileri besleme ve ters besleme.....	46
Şekil 3.1. Şematik olarak bir çift deşarj darbeleri elektron demet üretici .....	49
Şekil 3.2. HCE ve planar plazma sistemlerinde oluşan akım yoğunlukları.....	50
Şekil 3.3. Reaktör içerisindeki elektrotlar ve elektrotlar arasındaki kuartz cam tüpler..	51
Şekil 4.1. PEDOT kaplı cam numunelerin resimleri.....	54
Şekil 4.2. R1, R2 ve R3 için PEDOT ince filmlerin Uv-vis spektrumu.....	56
Şekil 4.3. R1 numunesi için katkılanmış UV-vis spektrumu.....	58
Şekil 4.4. R2 numunesi için katkılanmış UV-vis spektrumu.....	60
Şekil 4.5. R3 numunesi için katkılanmış UV-vis spektrumu.....	61
Şekil 4.6. R1, R2 ve R3 bölgelerinde elde edilen FTIR spektrumları.....	62
Şekil 4.7. R1 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu....	66
Şekil 4.8. R2 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu....	67



Şekil 4.9. R3 için bağlanma enerjisine karşılık yoğunluğu gösteren XPS spektrumu....	67
Şekil 4.10. R1 için farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.11. R2 için farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.12. R3 için farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.13. Elde edilen güneş pilleri.....	74

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Taylan Güneş

Doğum Yeri : Uzunköprü

Doğum Tarihi : 26.08.1986

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniveristesi (Fizik Bölümü)

Yuksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniveristesi (Fizik Ana Bilim Dalı)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLER

#### a) Katıldığı Projeler

- 1) “Plazma Yöntemiyle PEDOT İnce Filmlerinin Üretilmesi Karakterizasyonu ve Güneş Pillerine Uygulanması.” isimli 2009-123 nolu BAP projesi

#### b) Bilimsel Etkinlikler

- 1) “YENKA 2008” Yeni Enerji Kaynakları Çalıştayı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çan MYO, 2008.
- 2) “3<sup>rd</sup> Winter School On Ellipsometry”, NanoCharm, Bad Hofgastein, Salzburg, Avusturya, 2010.
- 3) H. Goktas, C. Zafer, T. Gunes, S. Icli, “Plasma polymerized thin films for photovoltaic applications” *First Turkish Solar Energy Conference and Exhibition*, p. 57, April 29-30, 2010, Ankara, Turkey
- 4) H. Goktas, Z. Demircioglu, T. Gunes, I. Kaya, “Plasma polymerized composite thin films produced by double discharges technique”, *IEEE 37<sup>th</sup> International Conference on Plasma Science*, p. 79, June 20-24, 2010, Norfolk, Virginia, USA.

### İLETİŞİM

E – posta Adresi : taylangunes1907@hotmail.com