T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN VE GÜMÜŞ NANOMALZEME TABANLI SAYDAM İLETKEN ELEKTROT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNE UYGULANMASI

BÜŞRA TUĞBA ÇAMİÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN VE GÜMÜŞ NANOMALZEME TABANLI SAYDAM İLETKEN ELEKTROT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNE UYGULANMASI

BÜŞRA TUĞBA ÇAMİÇ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MUHAMMED HASAN ASLAN
II. DANIŞMAN
DOÇ. DR. FEVZİHAN BAŞARIR

GEBZE
2018

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FABRICATION, CHARACTERIZATION OF GRAPHENE AND SILVER NANOMATERIAL BASED TRASPARENT, CONDUCTIVE ELECTRODE AND APPLICATION OF ORGANIC SOLAR CELLS

BÜŞRA TUĞBA ÇAMİÇ

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MUHAMMED HASAN ASLAN

THESIS II. SUPERVISOR

ASSOC. PROF. DR. FEVZİHAN BAŞARIR

GEBZE

2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08./11/.2017 tarih ve 2017/57 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/...12.../..2017... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Büşra Tuğba Çamiç...'ın tez çalışması .....Fizik.....Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Muhammed Hasan ASLAN

ÜYE : Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

ÜYE : Prof. Dr. Lütfi ARDA

ÜYE : Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE : Yard. Doç. Dr. Meltem SEZEN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

.....
Gebze Teknik Üniversitesi
..... Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Yapılan tez çalışmasında indiyum kalay oksit (ITO) elektroda alternatif olacak şekilde, solüsyon tabanlı Grafen/Gümüş Nanotel (AgNWs) hibrit; tek katmanlı ve çok katmanlı AgNWs olmak üzere çeşitli saydam iletken elektrotlar üretilmiştir. Grafen/AgNWs hibrit elektrot katman-katman kaplama yöntemi ile, tek katmanlı ve çok katmanlı AgNWs elektrotlar ise sırasıyla kendiliğinden yapılanma ve katman-katman kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Tercih edilen solüsyon tabanlı kaplama yöntemleri elektrot üretiminde maliyetin düşmesine, optik geçirgenlik ve yüzey direnci gibi önemli parametrelerin kontrol edilmesine olanak sağlamıştır. Üretilen elektrotlar Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrometre, Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve dört nokta ölçüm sistemiyle karakterize edilmiştir. Grafen/ AgNWs hibrit ve AgNWs elektrotlar, ITO elektrot ile kıyaslanabilir yüksek optik geçirgenlik ve düşük yüzey direnci sergilemişlerdir. Grafen/AgNWs ve AgNWs tabanlı saydam iletken elektrotlar anot elektrot olarak ITO yerine kullanılmış ve organik fotovoltaik cihaz (OPV) üretilmiştir. Yapılan ölçümlerden sonra, Grafen/ AgNWs ve AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazların güç dönüşüm verimlerinin ITO elektrot tabanlı cihazların güç dönüşüm verimi ile kıyaslanabilir olduğu ve üretilen filmlerin ITO elektrodun bir alternatifi olarak umut verici elektrot materyalleri olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Saydam İletken Elektrotlar (TCEs), Gümüş Nanoteller (AgNWs), Grafen, Katman-Katman Kaplama, Kendiliğinden Yapılanma, Organik Fotovoltaik (OPV).

SUMMARY

Solution-processed Graphene/Silver Nanowire (AgNWs) hybrids; monolayer and multilayer AgNWs transparent conducting electrodes were fabricated as an alternative to indium thin oxide (ITO) electrodes. The Graphene/AgNWs hybrid electrodes were fabricated via layer-by-layer deposition. Monolayer and a few layer AgNWs electrodes were fabricated by self assembly and layer-by-layer deposition techniques, respectively. Self-assembly and layer-by-layer coating techniques that were used in this study allowed to control the transmittance, sheet resistance and reduced the cost of electrodes. The Graphene/AgNWs and AgNWs films were then characterized using Ultraviyolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy, Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and four-point probe measurements. Graphene/AgNWs hybrids and AgNWs electrodes exhibited low sheet resistance and high optical transmittance, which are comparable to those of commercial ITO electrode. Organic photovoltaic devices (OPV) were fabricated by using Graphene/AgNWs and AgNWs electrodes as the anode instead of ITO electrodes, which exhibited power conversion efficiency comparable to those of ITO based OPVs, implying that Graphene/AgNWs and AgNWs films are promising electrode materials as an alternative to conventional ITO electrodes.

Key Words: Transparent Conducting Electrodes (TCEs), Silver Nanowires (AgNWs), Graphene, Layer-by-Layer (LBL) Deposition, Self Assembly Deposition, Organic photovoltaic (OPV).

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince gerekli tüm olanakları sağlayarak tezimi tamamlamamda büyük katkısı olan, tüm bilgi ve birikimini sabır ve özveriyle benimle paylaşan sayın hocalarım Prof. Dr. Muhammed Hasan ASLAN ve Doç. Dr. Fevzihan BAŞARIR'a,

Doktora tez çalışmama deneysel katkılarından dolayı sayın Doç. Dr. Hyosung CHOİ ve Heejung SHİN'e,

Tübitak MAM Malzeme Enstitüsü'nde, tez çalışmam süresince birlikte çalıştığım, görüş ve önerilerinden faydalandığım, yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Faruk OYTUN'a,

Doktora çalışmam süresince fikir ve düşüncelerine başvurduğum, yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. İlke GÜROL, Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU ve Gülay GÜMÜŞ'e,

Tezimi hazırlama süresince verdikleri desteklerden dolayı tez jürimde bulunan sayın Yard. Doç. Dr. Meltem SEZEN ve Yard. Doç. Dr. Feray BAKAN'a

İlerlediğim bu yolda büyük fedakarlık göstererek beni her zaman destekleyen, sahip olduğu tüm olanakları benim için kullanan ve bana daima doğru yolu gösteren babam Mehmet Sinan ÇAMİÇ, annem Asuman ÇAMİÇ ve ablam Ahu BİRDOĞAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
TABLOLAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı Katkısı ve İçeriği	3
2. SAYDAM İLETKEN ELEKTROTLAR	5
2.1. Saydam İletken Oksitler	6
2.2. İndiyum Kalay Oksit Elektrotların Özellikleri	8
2.3. İndiyum Kalay Oksit Elektrodun Alternatifleri	9
2.3.1. Karbon Nanotüp Elektrotlar	9
2.3.2. İletken Polimer Elektrotlar	10
2.3.3. Grafen Elektrotlar	11
2.3.3.1. Grafenin Yapısı	11
2.3.3.2. Grafenin Kristal Yapısı	13
2.3.3.3. Grafenin Band Yapısı	14
2.3.3.4. Grafenin Optik Özellikleri	15
2.3.3.5. Grafenin Elektriksel Özellikleri	16
2.3.3.5.1. Grafenin yüzey direnci	17
2.3.3.6. Grafenin Termal Özellikleri	18
2.3.3.7. Grafenin Mekanik Özellikleri	20
2.3.3.8. Grafenin Sentezi	21
2.3.3.8.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği	21

2.3.3.8.2. Silisyum Karbür Üzerine Epitaksiyel Büyütme Tekniği 22
2.3.3.8.3. Katman-Katman Ayırma Tekniği 23
2.3.3.8.4. Solüsyon Tabanlı Grafen Oksitten Kimyasal İndirgeme İle Grafen Üretimi 24
2.3.3.8.5. Grafen Üretim Tekniklerinin Birbirleriyle Kıyaslanması 26
2.3.3.9. Grafen Saydam İletken Filmlerin Üretim Teknikleri 27
2.3.3.9.1. Spin ve Sprey Kaplama Yöntemi 29
2.3.3.9.2. Daldırma ile Kaplama Yöntemi 29
2.3.3.9.3. Transfer Baskı Yöntemi 30
2.3.3.9.4. Langmuir–Blodgett Kaplama Yöntemi 31
2.3.3.9.5. Elektroforetik Kaplama Yöntemi 32
2.3.4. Metalik Nanoyapılı Elektrotlar 32
2.3.5. Metal Nanotel Elektrotlar 33
2.3.5.1. Bakır Nanoteller 33
2.3.5.2. Altın Nanoteller 34
2.3.5.3. Gümüş Nanoteller 34
2.3.5.3.1. Gümüş Nanotel Elektrotların Elektriksel Özellikleri 34
2.3.5.3.2. Gümüs Nanotel Elektrotların Çalışma Prensibi ve Sızıntı Teorisi 37
2.3.5.3.3. Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Özellikleri 41
2.3.5.3.4. Gümüş Nanotel Elektrotların Termal Özellikleri 43
2.3.5.3.5. Gümüş Nanotel Elektrotların Mekanik ve Yapısal Özellikleri 45
2.3.5.3.6. Gümüş Nanotel Elektrotların Dezavantajları 48
2.3.5.3.7. Gümüş Nanotellerin Sentezi 49
2.3.5.3.8. Gümüş Nanotel Saydam İletken Filmlerin Üretim Teknikleri 51
2.3.5.3.9. Fırça ile Boyama Tekniği 53

2.3.5.3.10. Daldırma ile Kaplama Tekniği 54
2.3.5.3.11. Döndürme ile Kaplama Tekniği 56
2.3.5.3.12. Langmuir-Blodgett Kaplama Tekniği 57
2.3.5.3.13. Sprey Kaplama Tekniği 59
2.3.5.3.14. Elektrohidrodinamik Sprey Kaplama Tekniği 59
2.3.6. Hibrit Elektrotlar 61
2.3.6.1. Gümüş Nanotel/Grafen Hibrit Elektrotlar 61
2.3.6.2. Karbon Nanotüp/Grafen Hibrit Elektrotlar 62
2.3.6.2. Gümüş Nanotel/Karbon Nanotüp Hibrit Elekrotlar 63
2.4. Grafen ve Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrotların Uygulama Alanları 64
2.4.1. Fotovoltaik Uygulamaları 64
2.4.1.1. Fotovoltaik Cihazın Çalışma Prensibi 64
2.4.1.2. Gümüş Nanotel Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları 66
2.4.1.3. Grafen Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları 72
2.4.2. Dokunmatik Ekran Uygulamaları 75
2.4.3. Organik Işık Yayan Diyod Uygulamaları 76
2.4.4. Saydam Isıtıcı Uygulamaları 77
2.5. Gümüş Nanotel/Grafen Hibrit Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları 78
3. DENEYSEL YÖNTEM 79
3.1. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 79
3.1.1. Materyal 79
3.1.2. Geliştirilmiş Hummers Metod ile Grafitten Grafen Oksit Levha Elde Edilmesi 80
3.1.3. Gümüş Nanotel Yüzeylerinin Amin Grupları ile Modifiye Edilmesi 81
3.1.4. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması 81
3.1.5. Grafen Oksit Levhalar ve Gümüş Nanotellerin Katman-Katman Kaplanması 82
3.1.6. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi 83

3.2. Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 83
3.2.1. Materyal 84
3.2.2. Gümüş Nanotel Yüzeylerinin Karboksilik Asit Grupları ile Modifiye Edilmesi 85
3.2.3. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması 85
3.2.4. Gümüş Nanotellerin Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Tek Katman Kaplanması 85
3.2.5. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi 86
3.3. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 86
3.3.1. Materyal 87
3.3.2. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması 87
3.3.3. Gümüş Nanotellerin Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Kaplanması 87
3.3.4. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi 88
3.4. Saydam İletken Elektrot ve Organik Fotovoltaik Cihaz Karakterizasyonu 88
3.5. Elektriksel ve Optik Ölçümler 89
3.5.1. Dört Nokta Ölçüm Sistemi. 89
3.5.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi 91
3.6. Cam Altlık Yüzey Modifikasyonu 93
3.6.1. Oksijen Plazma Sistemi 93
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 94
4.1. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 94
4.1.1. Grafen Oksit Levha Sentezi ve Karakterizasyonu 94
4.1.2. Gümüş Nanotellerin Amin Grupları ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 97
4.1.3. Grafen Oksit/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Optik Karakterizasyonu 99

4.1.4. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Elektriksel Karakterizasyonu 101
4.1.5. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Yüzey Morfolojisi 103
4.1.6. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi ve Karakterizasyonu 105
4.2. Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 107
4.2.1. Gümüş Nanotellerin Karboksilik Gruplar ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 107
4.2.2. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Karakterizasyonu 108
4.2.3. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Elektriksel Karakterizasyonu 112
4.2.4. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Yüzey Morfolojisi 114
4.2.5. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi ve Karakterizasyonu 115
4.3. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması 117
4.3.1. Çok katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Karakterizasyonu 117
4.3.2. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektroların Elektriksel Karakterizasyonu 119
4.3.3. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Yüzey Morfolojisi 120
4.3.4. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Üretimi ve Karakterizasyonu 122
5. SONUÇ 124

KAYNAKLAR 126
ÖZGEÇMİŞ 146
EKLER 147

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
T	:	Optik geçirgenlik
Rs	:	Yüzey direnci
Φ	:	İş fonksiyonu
Ω	:	Ohm
A°	:	Angstrom
q	:	Momentum
□	:	Alan
E	:	Enerji
V_F	:	Fermi hızı
σ	:	Optik geçirgenlik sabiti
α	:	İnce yapı sabiti
Z_0	:	Serbest uzayın empedansı
σ_{op}	:	Optik iletkenlik
σ_B	:	Hacim elektriksel iletkenlik
K	:	Termal iletkenlik
L	:	Lorentz sayısı
P	:	Güç
°C	:	Santigrat derece
^	:	Fonon ortalama serbest yolu
V_{oc}	:	Açık devre voltajı
J_{sc}	:	Kısa devre akımı
π	:	Pi
Pa	:	Paskal
eV	:	Elektronvolt
nm	:	Nanometre
K	:	Kelvin

µm	:	Mikrometre
S	:	Simens
cm	:	Santimere
mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
µl	:	Mikrolitre
W	:	Vat
M	:	Molar
mV	:	Milivolt
mA	:	Miliamper
h	:	Saat
dk	:	Dakika
AFM	:	Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
AgNW	:	Silver Nanowire (Gümüş Nanotel)
Al	:	Alüminyum
APTES	:	(3-Aminopropil)trimetoksisilan
AuNW	:	Altın Nanotel
AZO	:	Aliminyum Çinko Oksit
BCP	:	Bathocuproine
BF-DPB	:	N,N' -((diphenyl-N,N' -bis)9,9,-di-methyl-fluoren-2- yl)-benzidine
BnDT	:	Benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen
BPhen	:	4,7-difenil-1,10-fenantrolin
CNT	:	Karbon Nanotüp
CPI	:	Renksiz Poliamid
CuNW	:	Bakır Nanotel
DC	:	Doğru Akım
DMF	:	Dimetilformamid
DTffBT	:	4,7-di(thiophen-2-yl)benzothiadiazole
FE-SEM	:	Field Emission-Scanning Electron Microscopy (Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu)
FF	:	Fill Factor (Dolum Faktörü)

FLG	:	Birkaç Katmanlı Grafen
FOM	:	Figure of Merit (Performans Katsayısı)
FT-IR	:	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FTO	:	Florin Kalay Oksit
G	:	Grafen
GO	:	Grafen Oksit
GZO	:	Galyum Çinko Oksit
HF	:	Haze Factor (Bulanıklık Faktörü)
HOMO	:	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
IPA	:	İzopropil Alkol
ITO	:	İntiyum Tin Oxide (İndiyum Kalay Oksit)
LUMO	:	Lowest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
MLG	:	Tek Katmanlı Grafen
MPA	:	3-Merkapto propiyonik asit
MPTES	:	(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan
OPV	:	Organik Fotovoltaik
PBASE	:	Pyrene buanoic acid succidymidyl ester
PC_{71} BM	:	[6,6]-fenil-C61 bütirik asit metil ester
PCE	:	Güç Dönüşüm Verimi
PEDOT	:	Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
PLED	:	Polymer Light Emitting Diode (Polimer Işık Yayan Diyod)
PSS	:	Poli (stiren sülfonat)
PTB7-F20	:	Poly[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b′]dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b] thiophenediyl]
rGO	:	Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
rpm	:	Devir Sayısı
SWCNT	:	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TCE	:	Transmittance Conductive Electrode (Saydam İletken Elektrot)

TCO	:	Transmittance Conductive Oxide (Saydam İletken Oksit)
TEM	:	Transmission Electron Microsopy (Geçirmeli Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	:	Ultraviyolet-Visible (Ultraviyole-Görünür Bölge)
XPS	:	X-ray Photoelectron Spectrometer (X-ray fotoelektron spektrometresi)
XRD	:	X Ray Diffraction (X Işınımı Kırınımı)
ZnPc	:	Çinko ftalosiyanin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Farklı uygulamalar için gerekli saydam iletken elektrotların yüzey dirençleri.	6
2.2:	Çeşitli saydam iletken oksitler.	7
2.3:	Karbon nanotüp ağın TEM görüntüsü.	10
2.4:	Grafenin AFM görüntüsü.	11
2.5:	Grafen ve karbonun allotropları.	12
2.6:	Grafenin kristal yapısı.	13
2.7:	Grafenin elektronik yapısı.	14
2.8:	Grafenin band yapısı.	15
2.9:	Grafenin fonon dağılımı.	19
2.10:	Grafen ve diğer karbon materyallerin sıcaklığa karşı termal iletkenlik grafiği.	20
2.11:	Grafenin kimyasal yolla sentezinin şematik gösterimi.	25
2.12:	Farklı metodlarla sentezlenen grafenin morfolojik görüntüleri.	25
2.13:	Yaygın olarak kullanılan grafen üretim tekniklerini karşılaştıran şema (G) grafen kalitesi, (C) üretim maliyeti, (S) ölçeklenebilirlik, (P) safsızlık, (Y) ürün dönüşüm.	26
2.14:	a) SiO_2/Si altkatman üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmış GO'nun floresan mikroskop görüntüsü, b) Sprey kaplama yöntemiyle kaplanmış GO'nun AFM görüntüsü.	29
2.15:	a) rGO–COO^- ve rGO–$NH3^+$ materyallerinin katman-katman kaplanmasının, b) Katman-katman kaplanmış rGO filmin şematik gösterimi.	30
2.16:	L-B kaplama tekniğinin şematik gösterimi.	31
2.17:	Elektroforetik kaplama yönteminin şematik gösterimi.	32
2.18:	a, b) Termal tavlama yapılmamış ve yapılmış AgNWs filmin, c-d) PEDOT:PSS kaplama öncesi ve sonrası AgNWs filmin, e-f) Mekanik	

baskılama yapılmış AgNWs filmin üstten ve yan kesit, g-h) PVP içine gömülmüş AgNWs filmin SEM görüntüsü. 35
2.19: Tel çapının bir fonksiyonu olarak 295 K ve 4.2 K sıcaklıkta sızma direncini gösteren grafik. (Gümüşün hacim direnci 1.629×10^{-8} Ω m olarak ok ile gösterilmektedir.) 37
2.20: İnce filmlerin yüzey dirençlerinin bir fonksiyonu olarak optik geçirgenlik grafiği (550 nm). 40
2.21: Farklı çaplardaki gümüş nanotellerin optik geçirgenlik grafiği. 41
2.22: AgNWs, CNTs, AZO ve ITO'ya ait Vis-NIR geçirgenlik spektrumu. 42
2.23: Hacim gümüş ve gümüş nanotellerin sıcaklığa bağlı termal iletkenliklerini gösteren grafik. 44
2.24: Poliamid altkatman üzerine kaplanmış AgNWs filmin a) iç bükülme, b) dış bükülmeye karşı direnç değişimi grafiği. 47
2.25: Polyol metodu ile sentezlenen gümüş nanotellerin büyüme mekanizmasının şematik gösterimi. 50
2.26: Polyol yöntemiyle sentezlenen gümüş nanotellerin a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü, c) XRD grafiği ve d) Tek bir gümüş nanotelin TEM görüntüsü ile mikro kırınım deseni. 51
2.27: a) Gümüş nanotellerin PET üzerine fırça ile boyama işleminin görüntüsü, b) Fırça darbe sayısına göre AgNWs filmin AFM görüntüsü ve c) yüzey direncini gösteren grafik. 54
2.28: a, b, c) Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi, d) Kaplama sayısına göre optik geçirgenliği gösteren grafik. 55
2.29: AgNWs/hcPEDOT elektrodun kaplama sayısına göre a) yüzey direnci-optik geçirgenlik grafiği, b) AFM görüntüsü. 57
2.30: a,b,c) Farklı basınçlarda uygulanan Langmuir-Blodgett tekniğinin gösterimi, Langmuir-Blodgett tekniği ile kaplanmış AgNWs filmin d) alanının yüzey basıncına göre grafiği, e) SEM görüntüsü. 58
2.31: AgNWs-hcPEDOT elektrodun sprey kaplama yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi. 59

2.32: a) Elektrohidrodinamik sprey kaplama yönteminin şematik gösterimi, PET üzerine sprey kaplama yöntemi ile kaplanmış AgNWs filmin b) görüntüsü ve c) SEM görüntüsü. 60
2.33: a) Hacim heteroeklem güneş pilinin şematik gösterimi, PCBM:P3HT'nin moleküler yapısı, HOMO-LUMO enerji seviyelerinin gösterimi, b) Uygulanan voltaj altında akım iletiminin şematik gösterimi. 65
2.34: Güneş pilinin aydınlatma altında J-V karakteristiği. 66
2.35: a) Organik cihaz bileşenlerinin enerji seviye diyagramı ve iş fonksiyonları, b) AgNWs elektrot tabanlı hacim heteroeklem polimer güneş pili yapısının şematik gösterimi. 67
2.36: AgNWs/cam, ITO/cam, AgNWs/PET elektrot tabanlı OPV cihazların J-V grafiği. 69
2.37: PET/AgNWs filmin bükülme testi altında görüntüsü, b) Bükülme durumunda OPV cihazın J-V grafiği. 72
2.38: Grafen/P3HT ve MoO_3/Grafen//PEDOT:PSS/P3HT yapılarının enerji diyagramı. 74
3.1: Cysteamine hydrochloride ($HSCH_2CH_2NH_2$)'nin kimyasal yapısı. 80
3.2: APTES' in kimyasal yapısı. 80
3.3: GO ve AgNWs-NH_2'nin katman-katman kaplanmasının ve Grafen/AgNW film üretiminin şematik gösterimi. 82
3.4: MPTES'in kimyasal yapısı. 84
3.5: 3-Merkapto propiyonik asit'in kimyasal yapısı. 85
3.6: 1,3-Propanditiyol' ün kimyasal yapısı. 87
3.7: Hacim yapıdaki örneğin geometrik gösterimi. 90
3.8: Dört nokta ölçüm sistemi. 90
3.9: UV/VIS Spektrometre ve şematik görüntüsü. 93
3.10: Oksijen plazma sistemi. 93
4.1: Grafit ve GO'nun FT-IR spektrumu. 94
4.2: Grafit ve GO'nun XRD spektrumu. 95
4.3: Grafit ve GO'nun raman spektrumu. 96

4.4: a) Grafit ve b) GO'nun SEM görüntüsü. 96
4.5: Gümüş nanotellerin cysteamine hydrochloride ile yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi. 98
4.6: AgNWs-NH_2'nin XPS s2P spektrumu. 97
4.7: AgNWs-NH_2' nin zeta potansiyel ölçümünü gösteren grafik. 99
4.8: AgNW-NH_2' nin GO levhaları ile iyonik bağ yapmasının şematik gösterimi. 99
4.9: a) 1-çift katman, b) 2-çift katman, c) 3-çift katman GO/AgNWs filmlerin optik mikroskop görüntüleri. 100
4.10: Çok katmanlı GO/Ag NWs hibrit filmlerin a) makro görüntüleri ve b) optik geçirgenliklerini gösteren grafik. 101
4.11: a) 1-çift katman, b) 2-çift katman, c) 3-çift katman GO/AgNWs filmlerin SEM görüntüleri. 104
4.12: 2-çift katman Grafen/AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüleri. 105
4.13: a) AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazın yapısı, b) ITO ve Grafen/AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazın J-V grafiği. 106
4.14: AgNWs (COOH)'nin XPS s2P spektrumu. 107
4.15: a) AgNWs (PVP), b) AgNWs (COOH)'nin zeta potansiyel ölçümünü gösteren grafik. 108
4.16: Cam yüzeylerin a) APTES ve b) MPTES ile modifikasyonunun şematik gösterimi. 109
4.17: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin kaplama sürelerine göre optik mikroskop görüntüleri. (Ölçek çubuğu: 30 μm). 110
4.18: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin 1.5, 3, 6, 9, 12, 18, 24 h kaplama süreleri için makro görüntüleri. 110
4.19: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin optik geçirgenliklerini gösteren grafik. 111

4.20: Tek katmanlı AgNWs filmlerin kaplama süresine göre yüzey direncini gösteren grafik. 113
4.21: a) Tavlanmamış, b) 230 ˚C'de 15 dk, c) 230 ˚C'de 30 dk tavlanmış tek katmanlı AgNWs filmlerin SEM görüntüsü. 114
4.22: a) Tavlanmamış ve b) Tavlanmış tek katmanlı AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüsü. 115
4.23: a) AgNWs elektrot tabanlı OPVcihazın yapısı, b) ITO ve AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazın J-V grafiği. 116
4.24: Gümüş Nanotellerin katman-katman kaplanmasının şematik gösterimi. 117
4.25: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin optik mikroskop görüntüleri. 118
4.26: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin makro görüntüleri. 118
4.27: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin optik geçirgenliklerini gösteren grafik. 119
4.28: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin SEM görüntüleri. 121
4.29: 3-katman AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüleri. 121
4.30: ITO ve AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazların J-V grafiği. 123

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Yaygın Olarak Kullanılan Saydam İletken Oksitlerin Elektriksel Özellikleri.	5
2.2:	Grafen Tabanlı Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	28
2.3:	Gümüş Nanotellerin 295 K ve 4.2 K Sıcaklıkta Direnç ve Ortalama Serbest Yol Değerleri.	37
2.4:	Farklı Saydam iletken Elektrot Materyallerinin FOM Değerleri.	40
2.5:	Solüsyon Tabanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	53
2.6:	Solüsyon Tabanlı Grafen/AgNWs Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	62
2.7:	rGO/CNTs Hibrit Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	63
2.8:	AgNWs Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	70
2.9:	PET/ITO ve PET/AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Bükülme Testi Performansları.	71
2.10:	Grafen Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	75
2.11:	AgNWs/Grafen Hibrit Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.	78
4.1:	Grafen/AgNWs Hibrit Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci ve Optik Geçirgenlikleri.	103
4.2:	ITO ve Grafen/AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri.	106
4.3:	Tek katmanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci, Optik Geçirgenlikleri ve FOM Değerleri.	113

4.4: ITO ve AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri. 116
4.5: Çok Katmanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci, Optik Geçirgenlikleri ve FOM Değerleri. 120
4.6: ITO ve AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri. 123

1. GİRİŞ

Dünyanın gittikçe artan enerji ihtiyacı ve çevresel problemler nedeniyle son yıllarda yenilenebilir enerji kaynakları üzerine araştırmalar oldukça ilgi çekmektedir. Özellikle organik fotovoltaik (OPV) cihazlar düşük fiyatları, esnek yapıları, kolay üretilebilir olmaları nedeniyle yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olarak umut vaadeden adaylar olarak gösterilirler. Saydam iletken elektrotlar (TCEs), OPV ve diğer optoelektronik cihazların vazgeçilmez unsurlarıdır. Saydam iletken elektrotlar, OPV cihazlarda ışığın giriş ya da çıkışını, aynı zamanda elekrtiksel akımın toplanmasını ya da iletilmesini sağlayarak cihaz veriminde önemli rol oynarlar. Bu nedenle yüksek optik geçirgenlikle (T) birlikte düşük yüzey direncine (R_s) sahip olmalıdırlar. Günümüzde saydam iletken elektrot olarak düşük yüzey direnci (10-20 Ω/□) ve yüksek optik geçirgenliği (>% 80) nedeniyle genellikle indiyum kalay oksit (ITO) kullanılmaktadır [1]. Fakat indiyum rezervlerinin yetersizliği ve saydam iletken elektrotlara artan ihtiyaç, ITO filmlerin maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca kırılgan yapıları nedeniyle esneyebilen uygulamalar için uygun olmamaları, onların kullanım alanını kısıtlamaktadır [2]. ITO filmler sıçratma, termal buharlaştırma gibi yüksek vakum gerektiren yöntemlerle üretilmektedirler. Bu teknikler arasında, yüksek optik geçirgenlik (% 95) ve minimum elektriksel dirence ($4x10^{-5}$ Ωcm) ulaşma imkanı sağladığı için genellikle sıçratma tekniği tercih edilmektedir. Sıçratma tekniği ile ITO film üretiminde yüksek vakum ve sıcaklık gerekliliği maliyeti arttıran bir diğer sebeptir. Ayrıca ITO kimyasal olarak kararsız bir materyal olduğu için optoelektronik cihazlarda aktif katman içine sızarak cihaz performansını olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu nedenle araştırmacılar düşük maliyetli, esnek altkatman ile uyum sağlayan, solüsyon tabanlı, optik ve elektriksel özellikleriyle ITO'ya alternatif olabilecek materyal arayışı içine girmişlerdir. Ayrıca optoelektronik endüstrisi, saydam iletken elektrot üretiminde düşük maliyetli ve kolay üretim metodları üzerine yoğunlaşmıştır. Alternatif üretim metodları arasında solüsyon tabanlı üretim yöntemi kolay, düşük maliyetli olmanın yanısıra filmin optik, elektronik ve morfolojik özelliklerini kontrol etme imkanı sağladığı için son zamanlarda yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Günümüzde ITO'ya alternatif, solüsyon tabanlı elektrot materyali olarak grafen, karbon nanotüpler (CNTs),

metalik nanoteller, iletken polimerler gibi yapılar önerilmektedir. Bu materyaller arasında bir boyutlu (1D) gümüş nanoteller (AgNWs) ve grafen üstün elektriksel ve optik özellikleriyle öne çıkmaktadır. Gümüş nanoteller yüksek elektriksel iletkenlikleri ile ITO' ya alternatif yapılar arasında birinci sırada yer almaktadır. Gümüş nanotel ağda, nanoteller arasındaki boşluklardan ışık geçişinin olması yüksek optik geçirgenlikle sonuçlanmaktadır. Böylece gümüş nanoteller 1-100 Ω/□ düşük yüzey dirençleri ve % 80-90 yüksek optik geçirgenlikleriyle, esneyebilen optoelektronik uygulamalar için kuvvetli adaylar olarak görülmektedir [3]. Fakat gümüş nanoteller, üstün özelliklerinin yanısıra bazı dezavantajlara sahiptir. Bunların en önemlisi sahip oldukları yüksek yüzey pürüzlülüğüdür. Gümüş nanotellerin yüzey pürüzlülüğü, yüksek yüzey direncine yol açarak kullanıldıkları optoelektronik cihazlarda verimin düşmesine sebep olur [4]. Kolay okside olmaları ve altkatmana yapışkanlıklarının düşük olması onların kullanımını kısıtlayan diğer önemli faktörlerdir [5]. Gümüş nanotel elektrotların bahsedilen dezavantajlarını ortadan kaldırmak için kimyasal ve termal tavlama, polimer kaplama, farklı nanomateryaller ile hibrit yapı oluşturma gibi farklı çalışmalar yapılmaktadır.

Grafen yapı ise eşsiz elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı saydam iletken elektrotlarda yaygın olarak kullanılan bir materyaldir. Teorik olarak tek bir grafen levhanın yüzey direnci 6 kΩ, optik geçirgenliği ise % 97.7 değerindedir [6, 7]. Fakat grafen tabanlı saydam iletken elektrotlar, grafen levhalar arasındaki yüksek eklem direnci sebebiyle düşük iletkenliğe sahiptir. Yüksek iletkenliğe sahip grafen elektrot üretimi kimyasal buhar biriktirme (CVD) tekniğiyle mümkün olmaktadır. Fakat CVD tekniği zor ve maliyetli bir teknik olduğu için araştırmacılar solüsyon tabanlı üretim teknikleri üzerine yoğunlaşmışlardır. Grafenin yüksek termal iletkenliği ve kimyasal kararlılığı tercih edilmesinde etkili olan diğer faktörlerdir.

Sonuç olarak saydam elektrot materyallerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Araştırmacılar nanomateryallerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için hibrit saydam iletken elektrot üretimi üzerine çalışmaları arttırmışlardır. Bu amaç doğrultusunda solüsyon tabanlı Grafen/AgNWs, AgNWs/CNTs ve Grafen/CNTs gibi hibrit yapıda elektrot üretimi yapılmaktadır. Bunlar arasında optoelektronik, termal ve mekanik özellikleriyle Grafen/AgNWs tabanlı hibrit elektrotlar

öne çıkmaktadır. Fakat hibrit elektrotların OPV uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar henüz yaygın değildir.

ITO'ya alternatif olabilecek düşük maliyetli solüsyon tabanlı materyaller ve kaplama teknikleri, kullanıldıkları OPV cihazların ve diğer optoelektronik cihazların verimlerini yükseltmek, maliyetlerini düşürmek için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır.

1.1. Tezin Amacı Katkısı ve İçeriği

Yapılan tez çalışmasında ITO elektrotlara alternatif olabilecek düşük maliyetli, solüsyon tabanlı saydam iletken elektrot üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda alternatif materyaller ve kaplama teknikleri araştırılmıştır. Saydam iletken elektrot yapımında yüksek optoelektronik özellikleri ile grafen ve gümüş nanotel materyali tercih edilmiştir. Birbirinden farklı solüsyon tabanlı kaplama teknikleri kullanılarak ITO ile kıyaslanabilir yüksek optoelektronik özelliklere sahip Grafen/AgNWs hibrit ve AgNWs saydam iletken elektrot üretilmiştir. AgNWs elektrot yapımında daldırma ile kaplama yardımıyla kendiğinden yapılanma yöntemi kullanılırken, Grafen/AgNWs hibrit elektrot yapımında elektrostatik etkileşim ile gerçekleştirilen katman-katman kaplama yöntemi kullanılmıştır. Daldırma ile kaplama yardımıyla gerçekleştirilen katman-katman kaplama yöntemi ve kendiliğinden yapılanma yöntemi filmin kalınlığını, yüzey direncini ve optik geçirgenliğini kontrol etme açısından ideal yöntemlerdir. Böylece yüksek elektriksel iletkenlik ve ışık geçirgenliğine sahip saydam iletken elektrot üretimi başarılmıştır. Çalışmanın bir diğer amacı saydam iletken elektrot üretiminde ve dolayısıyla OPV cihaz üretiminde maliyeti düşürmektir. Solüsyon tabanlı kaplama yöntemleri tercih edilerek maliyetin düşmesi sağlanmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında günümüze dek kullanılan ve kullanılmakta olan saydam iletken elektrot materyalleri ve bu materyallerin optik, elektronik, mekanik ve termal özellikleri tartışılmıştır. Saydam iletken elektrot üretim teknikleri de ayrıntılı biçimde açıklanmıştır. Kullanılan materyallerin ve üretim tekniklerinin birbirirlerine göre olumlu ve olumsuz yönleri incelenerek birbirleriyle kıyaslanmıştır. Farklı yapılarda ve farklı kaplama yöntemleriyle üretilen saydam iletken elektrotların optik ve elektriksel özellikleri birbirleriyle karşılaştırılarak ayrıntılı bir araştırma yapılmıştır. Son olarak farklı

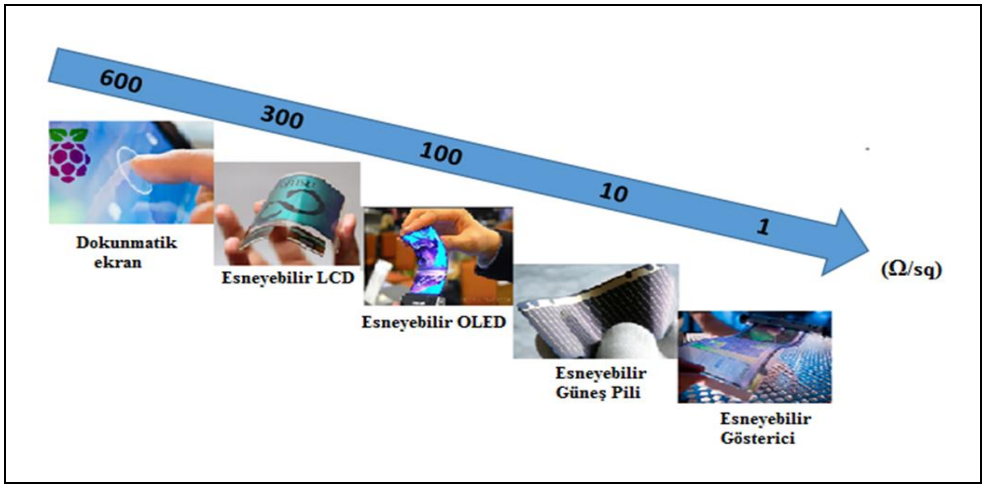
yapılardaki elektrotların OPV cihaz uygulamaları araştırılarak cihaz verimine olan katkıları incelenmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde ITO elektroda alternatif olarak Grafen/AgNWs hibrit, tek katmanlı ve çok katmanlı AgNWs tabanlı saydam iletken elektrot olmak üzere üç farklı yapıda elektrot üretimi ve bu elektrotların OPV cihaz uygulaması için izlenen deneysel yöntem açıklanmıştır.

Çalışmanın son aşamasında üretilen saydam iletken elektrotların elektriksel ve optik özellikleri tartışılarak ITO elektroda alternatif olabilecekleri ispatlanmıştır. Üretilen elektrotların anot elektrot olarak OPV cihaz uygulaması sonucu elde edilen verimler, ITO elektrot tabanlı OPV cihaz verimiyle karşılaştırılarak verime olan katkıları araştırılmıştır.

2. SAYDAM İLETKEN ELEKTROTLAR

Saydam iletken elektrotlar güneş pilleri, ışık yayan diyodlar, göstericiler, dokunmatik ekranlar gibi optoelektronik cihazların vazgeçilmez elemanlarıdır [8]. Saydam iletken elekrotlar, optoelektronik ve fotovoltaik cihazlarda fotonların verimli bir şekilde cihaza giriş çıkışını sağlamak için alakalı oldukları spektral aralıkta yüksek optik geçirgenliğe ve elektriksel olarak yüksek iletkenliğe sahip olmalıdırlar. Ayrıca elektrotların, yük taşıyıcıları verimli bir şekilde toplamak ya da iletmek için enerji seviyeleri fotoaktif katman ve ara katmanın enerji seviyeleriyle uyumlu olmalıdır [9]**.** Örneğin saydam iletken elektrotlar organik güneş pillerinde anot ve ya katot olarak kullanılırlar ve görünür ışığın film içinden geçmesini sağlayarak yük taşıyıcıların üretilmesine ve böylece güneş pili devresinin tamamlanmasına olanak sağlarlar [10]. Buna bağlı olarak saydam iletken elektrotların optik geçirgenlikleri, yüzey dirençleri ve iş fonksiyonları (Φ) kullanıldıkları cihazın performansını önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle görünür bölgede % 80'in üzerinde optik geçirgenliğe, 20 Ω/□'den daha düşük yüzey direncine sahip olmalıdırlar [8]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi farklı uygulamalar için elektrotların sahip olması gereken yüzey dirençleri 1-500 Ω/□ arasında değişmektedir [11]. Son yıllarda esneyebilen elektronik cihazlara duyulan ihtiyacın artmasıyla esneyebilen elektrot üretimi üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Saydam iletken elektrotların ilki bahsedilen uygulamalarda yaygın olarak kullanılan saydam iletken oksitlerdir (TCO_s). Günümüzde elektrot materyali olarak en yaygın biçimde kullanılan metal oksit, yüksek optik geçirgenlik ve düşük yüzey direnci ile ITO'dur [12]. Fakat indiyumun büyüyen talep karşısında yetersizliği sonucu artan maliyeti, kırılgan yapısı ve kimyasal kararsızlığı araştırmacıları farklı elektrot materyallerini araştırmaya itmiştir [13]. ITO elektroda alternatif olarak gösterilen materyaller arasında karbon nanotüpler, grafen, metal nanoteller ve iletken polimerler bulunmaktadır [14].



Şekil 2.1: Farklı uygulamalar için gerekli saydam iletken elektrotların yüzey dirençleri.

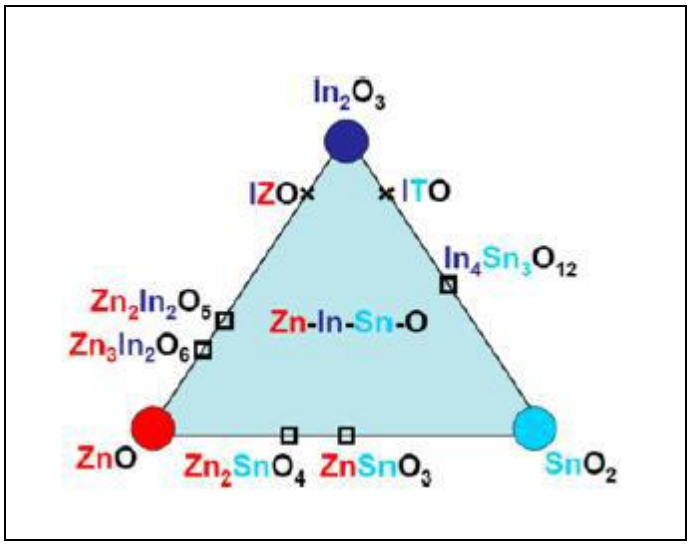
2.1. Saydam İletken Oksitler

Çeşitli saydam iletken oksitler, son yüz yıl içinde yaygın biçimde çalışılmıştır ve bunlardan bazıları panel göstericilerde, ışık yayan diyodlarda, organik ve inorganik güneş pillerinde elektrot olarak kullanılmıştır. Saydam iletken oksitler, pratik uygulamalarda kullanılabilmeleri için 10^{-3} Ωcm dirence, görünür bölgede % 80'in üzerinde ışık geçirgenliğine sahip olmalıdır [15]. Saydam iletken oksitler iki materyal grubuna ayrılmaktadır. İlk grup gümüş, altın, bakır gibi materyallerin oluşturduğu birkaç atomik katmanlı ince metalik filmlerdir (~10 nm). Bu filmlerde optik geçirenlik maksimum % 50 civarındadır ve elektriksel iletkenlik film kalınlığı azaldıkça azalır. İkinci grup ise geniş bant aralıklı yarıiletken ince filmlerdir.

Görünür ışık, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm dalga boyu aralığındadır ve enerji aralığı 3.1 eV ve 1.8 eV arasındadır. Eğer materyalin bant aralığı 1.8 eV değerinden düşükse görünür ışığı geçiremeyeceği için saydam olamayacaktır. Fakat gelen ışığı soğuran elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına geçecektir. Buna karşılık materyalin bant aralığı 3.1 eV değerinin üzerinde olursa materyal ışığı geçirebilecektir. Fakat geniş bant aralığı nedeniyle düşük iletkenliğe sahip olacaktır. Saydam iletken oksitlerin saydam iletken elektrot olarak kullanılabilmeleri için, yüksek iletkenlik ve yüksek optik geçirgenliğin her ikisine birden sahip olmaları gerekir. Bunu sağlayabilmek için araştırmacılar uygun katkılama ile dejenere edilmiş yüksek bant aralıklı materyaller

üretmişlerdir. Katkılama ile enerji seviyeleri oluşturularak iletkenlik bantlarının üretilmesi sağlanmış ve iletkenlik arttırılmıştır**.** İlk olarak 1907 yılında Badeker sıçratma tekniği ile kadmiyum ince film üretmeyi başarmıştır. Ardından hava ortamında yaptığı ısıl işlem ile kadmiyumun tamamlanmamış oksidasyonuna yol açarak yapının içinde oksijen boşluklarının oluşmasını sağlamıştır. Enerji seviyelerini oluşturan oksijen kusurları, kadmiyum oksit (CdO) iletkenlik bandını kolayca meydana getirmiştir. Badeker bu yöntemle n tip saydam iletken materyal üretmeyi başarmıştır. Fakat CdO tabanlı saydam iletken oksitler sahip oldukları yüksek toksitite, yüksek büyütme ve tavlama sıcaklıkları nedeniyle düşük sıcaklık uyulamaları için uygun değillerdir, bu da onların kullanımını kısıtlamıştır [16].

Günümüz saydam iletken oksit materyalleri, geniş bant aralıkları (> 3 eV) ve düşük dirençleri ile ($\leq 10^{-3}\Omega$cm), kalay katkılı indiyum oksit (In_2O_3:Sn (ITO)), florin katkılı kalay oksit (SnO_2:F (FTO)), alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al (AZO))'tir. Bu materyallerin kombinasyonları Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Söz konusu materyaller n tip iletkenlik meydana getirmek için dış katkılama ile oluşturulan kusurların enerji seviyelerini kullanırlar. Tablo 2.1'de görüldüğü gibi yarıiletkenlere göre yeterli iletkenliğe sahip olmalarına rağmen metallere göre daha düşük iletkenlik göstermektedirler.



Şekil 2.2: Çeşitli saydam iletken oksitler.

Tablo 2.1: Yaygın Olarak Kullanılan Saydam İletken Oksitlerin Elektriksel Özellikleri.

Materyal	Enerji Aralığı (eV)	İletkenlik (S/cm)	Elektron Konsantrasyonu (cm^{-3})	Mobilite (cm^2/V.s)
In_2O_3	3.75	10000	10^{21}	35
SnO_2	3.35	8000	10^{21}	20
ZnO	3.6	5000	10^{20}	15

Bu materyallerin içinde en yaygın olarak kullanılanı, düşük yüzey direnci ve görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliği sebebiyle, 1954 yılında Rupperecht tarafından keşfedilen ITO'dur [17]. SnO_2 tabanlı saydam iletken oksitler ITO'ya göre daha iyi termal ve kimyasal kararlılığa, daha düşük maliyete sahip olmalarına rağmen % 80 optik geçirgenlik değerinde düşük iletkenlik sergilemektedir [18]. Ayrıca düşük sıcaklık üretim prosesleri için uygun değillerdir [19]. Sahip olduğu dezavantajlar SnO_2 materyalinin ITO'nun alternatifi olmasını engellemektedir. AZO ve galyum katkılı çinko oksit (ZnO:Ga (GZO)) ise yüksek optik geçirgenlikte düşük dirence sahip olduğu için bazı durumlarda ITO'dan daha iyi performansa sahiptir [20]. AZO ve GZO sırasıyla $\sim 8.5\times10^{-5}$ Ω/cm ve $\sim 8.1\times10^{-5}$ Ω/cm direnç değerleriyle ITO (7.7×10^{-5} Ω/cm) ile kıyaslanabilecek durumdadır**.** Ayrıca AZO ve GZO yüksek sıcaklıkta daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir [21]. Fakat yüksek miktarda üretimlerinin yüksek maliyete sebep olması onların ITO'nun alternatifi olmalarını engellemektedir [20].

2.2. İndiyum Kalay Oksit Elektrotların Özellikleri

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan saydam iletken elektrot materyali; sahip olduğu düşük yüzey direnci (10-20 Ω/□), görünür bölgede (400-700 nm) yüksek optiksel geçirgenlik (> % 80) nedeni ile ITO'dur [1]. ITO elektrotların yüksek optik geçirgenliğe sahip olmaları görünür bölgedeki fotonların enerjisinden daha yüksek bant aralığı enerjisine (3,8 eV) sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüzey dirençleri ve optik geçirgenlikleri film kalınlığı ile kontrol edilebilir. Fakat ITO sahip olduğu bazı özelliklerden dolayı yeni nesil elektronik cihazların gerekliliklerini karşılayamamaktadır. ITO seramik özelliği ve sahip olduğu % 2-3 gerilim değeriyle kırılgan bir yapıya sahiptir.

Dolayısıyla eğme gerilimi altında kolayca çatlar ve bu durum elektrot iletkenliğinin ve böylece kullanıldığı cihazın performansının düşmesine yol açar [22]. Dolayısıyla ITO elektrotlar esneyebilen cihaz uygulamaları için uygun değildir. Ayrıca ITO üretimi yüksek sıcaklık ve çeşitli vakum tabanlı tekniklerin (sıçratma, termal buharlaştırma vs.) kullanımını gerektirdiği için maliyetli ve zordur [23]**.** ITO üretimi için kulanılan en yaygın teknik sıçratma tekniğidir. Sıçratma tekniği ile görünür bölgede ≥ % 80 optik geçirgenlik ile 14.6-18.9 x 10^{20} cm^{-3} yük konsantrasyonu, 25.7-32.7 cm^2/V.s aralığında mobilite, 1.3 x 10^{-4} Ω cm direnç değeri elde edilebilir [24]. Fakat özel cihaz ve yüksek vakum gereksinimi maliyeti arttırmaktadır. Ayrıca sıçratma tekniği sadece düzlemsel yüzeyler için uygundur. ITO maliyetini yükselten bir diğer sebep, büyüyen talep karşısında indiyum rezervlerinin yetersizliğidir. Son olarak, ITO yüksek kırılma indisine sahip olduğu için ışığı geri yansıtarak ekran parlaklığını düşürür. Bu durum onun gösterici uygulamalarındaki kullanımını engeller. Bu yetersizlikler araştırmacıları düşük maliyetli, esneyebilen uygulamalar için ideal, kolay ve ucuz üretim prosesine sahip alternatif materyal arayışına itmiştir. Son yapılan çalışmalarda ITO'ya alternatif materyaller solüsyon tabanlı iletken polimerler, grafen, $AgNW_s$ ve CNT_s olarak gösterilmektedir [14].

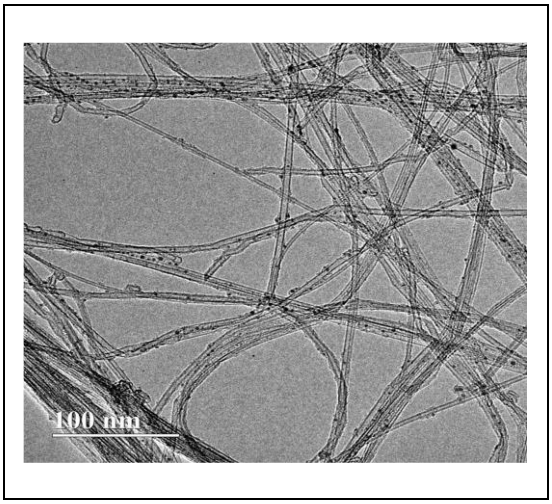
2.3. İndiyum Kalay Oksit Elektrodun Alternatifleri

2.3.1. Karbon Nanotüp Elektrotlar

Karbon nanotüpler düşük maliyetleri, kimyasal kararlılıkları, mekaniksel esnekliklerinin yanısıra iyi elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı saydam iletken elektrot uygulamaları için umut verici materyaller olarak değerlendirilmektedirler. Şekil 2.3'de Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüsünden görüldüğü gibi karbon nanotüpler karbonun silindirik nanoyapısı olarak bilinmektedir ve eşsiz özellikleri bu nanoyapıdan kaynaklanmaktadır**.**

Tek bir karbon nanotüp yüksek elektriksel iletkenliğe (3×10^6 S/m) ve mobiliteye (100000 cm^2/V.s) sahip olmasına rağmen rastgele nanotüplerin oluşturduğu ağ, nanotüpler arasındaki eklem direnci sebebiyle düşük iletkenlik değerine sahiptir [25, 26]. CNT elektrotlar 10^2-10^4 Ω/□ değerindeki yüzey dirençleri ve % 80 (550 nm) değerindeki

optik geçirgenlikleri ile hala ITO elektrotların gerisindedirler ve ITO elektrotların yerine geçebilecek performansa sahip değillerdir [27].



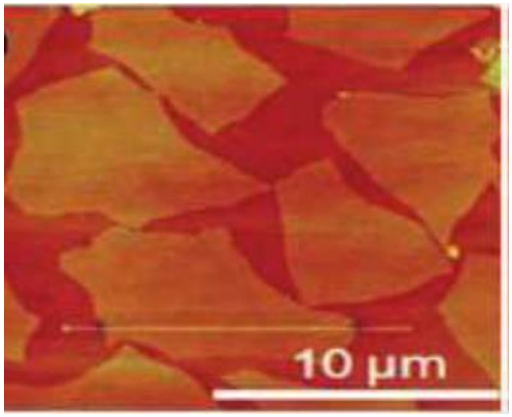
Şekil 2.3: Karbon nanotüp ağın TEM görüntüsü.

2.3.2. İletken Polimer Elektrotlar

Saydam iletken polimerler ilk defa 20. Yüzyılın ortalarında ortaya çıkmışlardır ve düşük fiyatları, yüksek esneklikleri, hafif olmaları sebebiyle oldukça ilgi çekmektedirler. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) ve poli (stiren sülfonat) polimerlerin birleşimi olan PEDOT:PSS organik elektronikte en yaygın olarak kullanılan saydam iletken polimerdir. İletken polimerlerin en büyük dezavantajlarından birisi, hava ortamında nem ve oksijeni soğurdukları için kimyasal olarak kararsız olmalarıdır. PEDOT:PSS polimeri de hava ortamında kısa sürede bozulmaktadır. Bu problemi çözebilmek için araştırmacılar hava ortamında daha kararlı iletken polimerler sentezlemeyi denemişlerdir. Örneğin Fijitsu fabrikası organik dokunmatik paneller için hava ortamında daha kararlı olan politiyofen polimerinin bir çeşidini kullanmıştır [28]. İletken polimerlerin diger bir dezavantajı iletkenliklerinin (100-1000 S/cm) ITO'nun yerine geçemeyecek kadar düşük olmasıdır. PEDOT:PSS'nin iletkenliği farklı tekniklerle geliştirilmesine rağmen, yüzey direnci (10^2-10^3 Ω/□) ITO'nun yüzey direncinden (10-20 Ω/□) oldukça düşüktür. Bu durum OPV cihaz uygulamalarında düşük güç dönüşüm verimi (PCE) ile sonuçlanmaktadır [29].

2.3.3. Grafen Elektrotlar

Grafen, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, optik geçirgenlik, kimyasal kararlılık, mekanik özelliklerinden dolayı opto elektronik cihazlarda ITO'nun bir alternatifi olarak oldukça ilgi çekmektedir [1]. Mobilitesi 200000 $cm^2/V.s$ olan grafen cok geniş yüzey alanına (2630 m^2/g) sahip olup kimyasal ve termal olarak da çok kararlı bir malzemedir. Grafen bir veya birkaç atom kalınlığındaki tabaka ya da tabakalardan oluşan, yapısında fulleren, CNT ve grafit gibi tüm karbon formlarını bulunduran bir yapıdır [30-33]. Grafenin en büyük problemlerinden birisi tek katman halinde geniş alanlı olarak üretilememesidir. Grafen tek katman yerine levhalar halinde sentezlenir ve levhaların arasındaki yüksek kontak direnci grafen ağın birkaç kΩ civarında yüksek yüzey direncine ve dolayısıyla düşük iletkenliğe sahip olmasına sebep olur [6, 13, 34]. Buna rağmen grafen geniş yüzey alanı, yüksek yük taşıyıcı mobilitesi, katkılama materyalleri ile işlevselliği ve elektrokatalitik özelliği ile optoelektronik cihazlar için elektrot malzemesi ya da transfer katmanı olarak yaygın biçimde tercih edilmektedir [35-37].

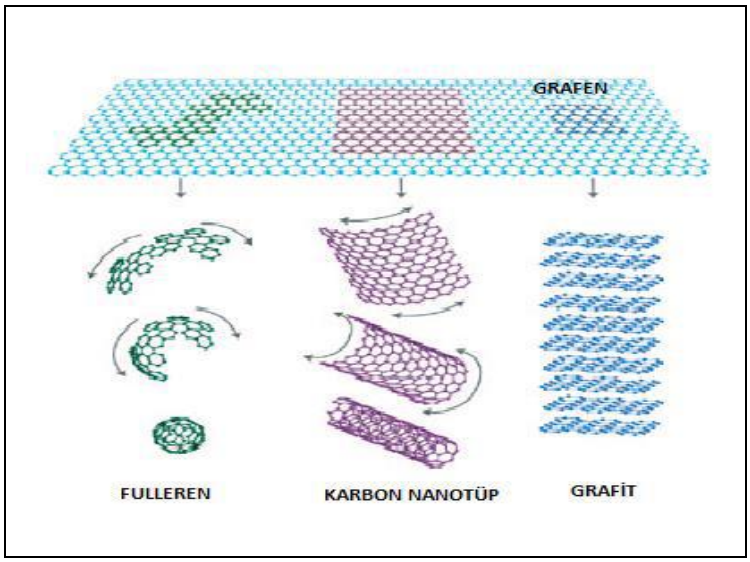


Şekil 2.4: Grafenin AFM görüntüsü.

2.3.3.1. Grafenin Yapısı

Karbon atomu periyodik tablonun 4A grubunda bulunan 6 elektrona sahip bir ametaldir. Karbon atomları dört değerlik elektronuna sahiptir ve değerlik elektronlarının

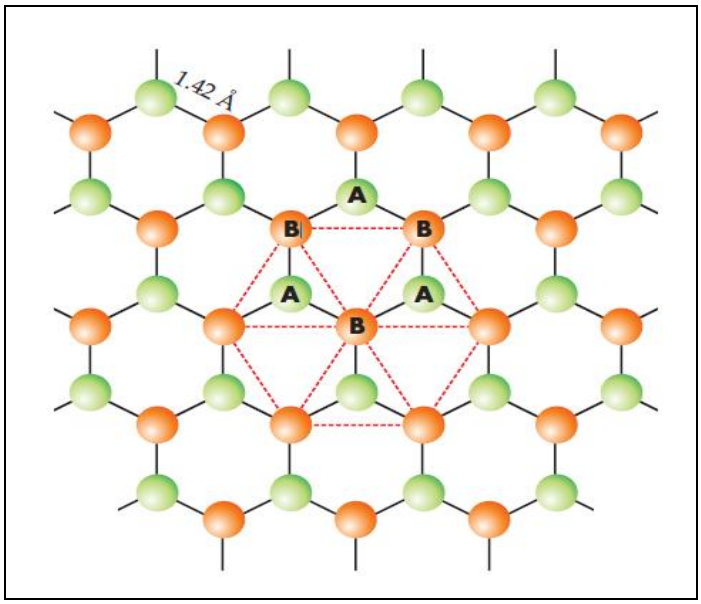
farklı şekillerde sp, sp2, sp3 melezleşmesi karbonun amorf karbon, grafit, elmas, fulleren, nanotüp ve grafen olmak üzere 6 adet allotropunun oluşmasına yol açmaktadır. Şekil 2.5'de karbonun allotropları gösterilmektedir. Oluşan yapıların boyutları da farklı şekillerde bağlanmayla ilgilidir. Karbon, periyodik tabloda 0 boyuttan 3 boyuta kadar izomerleri olan tek elementtir. Karbon atomları doğadaki en güçlü kimyasal bağ olarak nitelendirilen kovalent bağlar ile bağlanırlar. Fullerenler karbon atomlarının sp hibritleşmesi sonucu oluşan ve karbon atomlarının küresel olarak dizilmesinden meydana gelen 0 boyutlu yapılardır. Başka bir ifadeyle fullerenler grafen tabakasının top seklinde kıvrılmasıyla oluşan, altıgenlerin oluşturduğu, arada beşgenlerin de olduğu yapılardır. Fullerenin karbon molekülleri birbirlerine güçlü (sigma) σ ve pi (π) bağlarıyla bağlanırken, kristal içerisindeki fulleren molekülleri birbirlerine zayıf van der walls bağlarıyla bağlanmaktadır. Karbon nanotüpler karbon atomlarının silindirik altıgen şeklindeki 1 boyutlu yapılarıdır. Grafenin silindirik şekilde kıvrılmasıyla oluşan yapılar olarak da tanımlanmaktadırlar. Grafit ise karbon atomlarının sp2 hibritleşmesiyle oluşmuş 3 boyutlu yapılardır. Grafit aslında grafen tabakalarının üst üste gelerek zayıf Van der Waals etkileşimi ile bağlanmasıyla oluşmuştur**.** Diğer tüm allotropların yapı taşı olan grafen yapı ise sp2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının oluşturduğu bal peteği görünümünde 2 boyutlu kristal bir yapıdır. Grafen elektriksel ve mekanik özellikleri bakımından bu malzeme grubunda birinci sırada yer almaktadır [33].



Şekil 2.5: Grafen ve karbonun allotropları.

2.3.3.2. Grafenin Kristal Yapısı

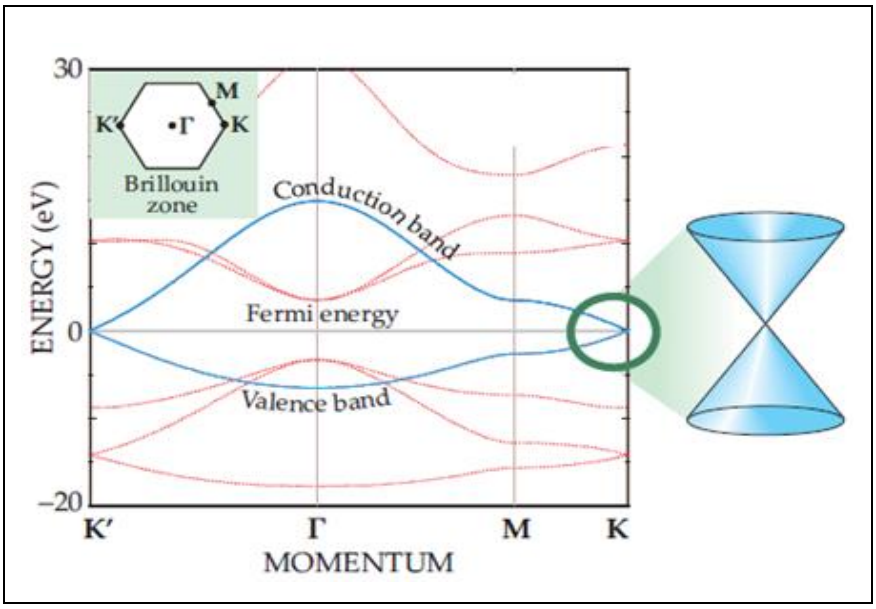
Grafen, sp2 hibritleşmesi yapmış karbon atomlarının balpeteği kristal örgü içindeki, iki boyutlu kristal yapısıdır. Şekil 2.6'de görüldügü gibi balpeteği yapısına sahip grafen iki iç içe geçmiş üçgen altörgüden oluşmaktadır. Altörgülerden bir tanesi diger altörgünün merkezinde konumlanır. Böylece örgü birim hücrede iki karbon atomundan oluşur. Her atom bir tane s, üç tane p orbitaline sahiptir [38]. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120° açılı sp2 melezleşmesi yapmaktadır. Boşta kalan pz orbitalleri ise grafen malzemesine sıradışı özellikler kazandırmaktadır. Yapıda bulunan her karbon atomu üç tane komşu karbon atomuyla σ bağı yaparken, p orbitallerinden 2pz orbitali ile π bağı yapar.



Şekil 2.6: Grafenin kristal yapısı.

σ bandı yapının sağlamlığından sorumludur. Pauli ilkesine göre bu bantlar tam dolu yörüngelere sahip olup derin değerlik bantlarını oluştururlar. Düzlem yapıya dik ve etkilenmemiş pz orbitalleri ise komşu karbon atomlarıyla aralarında kovalent bağ oluşturup π ve *π bandını meydana getirir. Şekil 2.7'da görüldüğü gibi altta bulunan valans band π bandını ifade ederken, üstte bulunan band π* iletim bandını ifade etmektedir. Her bir pz orbitalinde bir tane fazladan elektron olduğu için π bandı dolu iken

π* bandı ise tamamen boştur. pz orbitalindeki elektronlar sistemdeki delokalizasyonu sağlayarak grafene yüksek elektriksel iletkenlik kazandırmaktadır. Bir grafen levha kalınlığı 0,34 nm'dir ve grafen katmanı üzerindeki tüm komşu karbon atomları arasındaki uzaklık ise 1,42 Å'dır [38, 39].

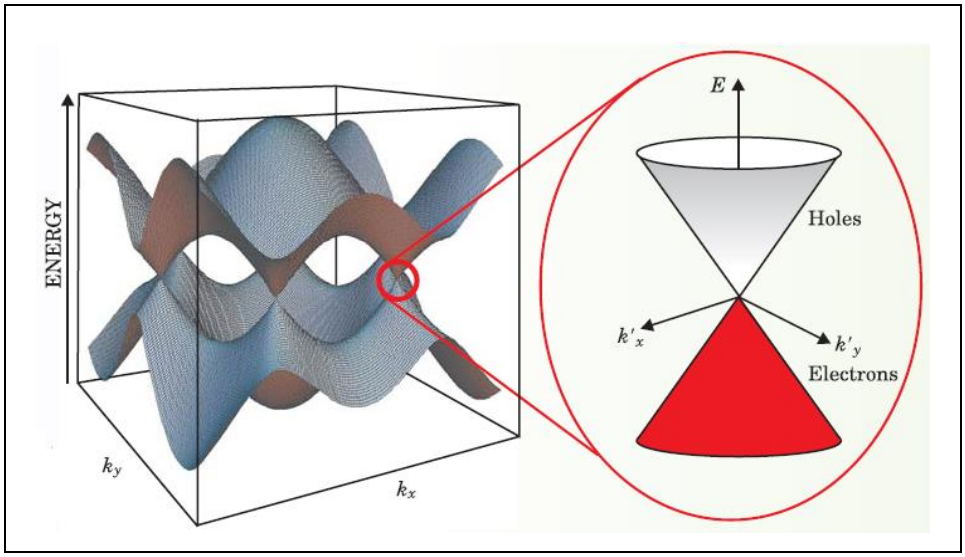


Şekil 2.7: Grafenin elektronik yapısı.

2.3.3.3. Grafenin Band Yapısı

π elektronları grafenin eşsiz elektronik band yapısından sorumludur. π bandına karşılık gelen valans bandı ile π^* bandına gelen iletkenlik bandı Dirac noktaları olarak adlandırılan Brillouin bölgesi içindeki 6 ayrı noktaya dokunur. Böylece iletim ve değerlik bantları K ve K' (Dirac noktaları) olarak adlandırılan Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktasında uçları birbirine dokunan iki tane koni oluşturur [40]**.** Dolayısıyla grafen sıfır band aralığına sahip bir yarıiletkendir [6]**.** Dirac noktalarında durum yoğunluğu sıfırdır ve enerji normal elektronların enerji spektrumunun aksine momentum (~q2) ile lineer olarak değişir. Bu enerji yüksek Fermi hızına sahiptir. Hesaplanan Fermi hızı, grafen içindeki elektronların hızının ışık hızının 300'de biri oldugunu ifade eder. Bu enerji değeri, kütlesiz rölativistik parçacıkların uyduğu enerji ifadesidir. Böylece grafen içindeki elektronlar kütlesiz Dirac fermiyonları olarak düşünülmektedir.

Kütleli ve kütlesiz parçacıkların kristal örgüde nasıl davrandığını sahip oldukları farklı dispersiyon bağıntıları açıklamaktadır. Bu bağıntılarda parçacığın enerjisinin iletim ve değerlik bantları boyunca momentumlarına bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmektedir. Sıradan yarı iletkenlerde elektronlar etkin kütleleri ile ifade edilirler. Etkin kütle, elektronların örgü ile etkileşimlerini açıklar. Elektron enerjisi momentumun karesi ile orantılıdır ($E = \hbar^2 k^2/2m^*$). Grafende ise Şekil 2.8'de görüldüğü gibi iletim ve değerlik bantları farklı noktalarda birbiriyle çakışır ve mükemmel bir simetriye sahip elektron ve deşik bandı elde edilir. Bantlar birbirine yaklaştıkça birbirine değen noktaların civarında enerji momentum ilişkisi doğrusal olur. Sonuç olarak grafen tabakasındaki elektronların davranışı, enerji ile momentum arasındaki doğrusal ilişkiyi açıklayan rölativistik Dirac denklemi $E = \hbar k V_F$ ile ifade edilir [41]. Bağıntıda k momentumu, V_F fermi hızını gösterir.



Şekil 2.8: Grafenin band yapısı.

2.3.3.4. Grafenin Optik Özellikleri

Serbest halde bulunan grafenin teorik olarak optik geçirgenliği, Fresnel eşitliği ve evrensel optik geçirgenlik sabiti $G = e^2/4\hbar \approx 6.08 \times 10^{-5}\Omega^{-1}$ kullanılarak hesaplanmıştır [42].

$$T = (1 + 2\pi G_0/c) = (1 + 0.5\pi\alpha) - 2 \approx 1 - \pi\alpha \quad (2.1)$$

Optik geçirgenlik 2.1 bağıntısıyla hesaplanarak % 97.7 olarak bulunmuştur. Denklemde α ince yapı sabitini göstermektedir, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. İnce yapı sabiti, Dirac noktasına ilişkin lineer dağılımdan türemiştir ve grafendeki taşıyıcı yüklerin Dirac fermiyon yapısından kaynaklanmaktadır. Çünkü ince yapı sabiti yalnızca ışık ve relativistik parçacıklar arasındaki eşleşme için geçerlidir. Absorbans ise;

$$A = 1 - T = \pi\alpha \quad (2.2)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır ve % 2.3 olarak bulunmuştur. Ayrıca grafen gelen ışığın görünür bölgede sadece % 0.1'ini geri yansıtır [43]. Çok katmanlı grafenin görünür bölgedeki optik geçirgenliği ise yalnızca katman sayısı ile belirlenir. Toplam soğurma, elektronik yapıdaki değişiklikten bağımsız olarak, her bir katmanı görünür bölgede ışığı % 2.3 oranında soğuran çok katmanlı grafen yapının katman sayısı ile orantılıdır [43].

2.3.3.5. Grafenin Elektriksel Özellikleri

Grafenin sıradışı özellikleri elektronik ve optoelektronik cihazlarda yaygın kullanımına yol açmıştır. Katman boyunca yayılmış tek bir grafendeki elektronlar F=10^6 m/fermi hızına sahiptir [44]. Ve bir grafen film 10^{13} cm^{-2}'ye kadar elektron/boşluk konsantrasyonu gösteren güçlü bir ambipolar elektrik alan etkisi ve oda sıcaklığında 200 cm^2/V.s değerinde bir mobilite sergiler [6].

Grafen oksit (GO) filmler, yapılarındaki yük taşınımına olanak sağlayan sp2 karbon kümelerinin arasındaki sızıntı yolların bulunması sebebiyle 10^{12} Ω/□ ya da daha yüksek bir yüzey direncine sahiptir ve dolayısıyla yalıtkan özellik gösterirler [45]. Teorik olarak grafende düzensizlikler yoksa Fermi seviyesi Dirac noktasındadır. Bu da grafenin değerlik bandının tamamen dolu, iletkenlik bandının da boş olduğunu gösterir. Bu durumda grafenin yük taşıyıcı yoğunluğu sıfırdır ve dolayısıyla iletkenliği sıfırdır. Fakat deneysel olarak durum böyle değildir. Grafendeki düzensizlikler elektrostatik potansiyelde dalgalanmalar meydana getirir. Bu düzensizlikler, düşük taşıyıcı yoğunluğu yüzünden

Dirac noktalarında belirgindir. Çünkü grafene gerilim uygulandığında, fermi seviyesi Dirac noktasına göre değiştiği için, uygulanan gerilim homojen olarak iletilemez ve böylece grafen tabakasında elektron ve boşluklar yönünden zengin bölgeler oluşur. Sonuç olarak grafen tabakasında taşıyıcı yoğunluğunun sıfır olduğu bölgeler olmasına rağmen, tabakanın tamamında taşıyıcı yoğunluğu sıfır değildir. Bu nedenle grafende iletkenlik, minimum değerin altına düşmez. Oksidasyon düzeyleri azaltılarak, yarıiletken GO filmler elde edilebilir ve GO'nun indirgenmesi yüzey direncinde birkaç on kat gibi ani bir düşüş ile sonuçlanır [46, 47]. GO'nun indirgenmesi için kimyasal ve termal olmak üzere iki tip indirgeme yöntemi kullanılır [47]. Termal indirgeme yönteminin kimyasal indirgeme yöntemine göre daha etkili olduğu bilinmektedir [48].

Grafen film üretiminde cihaz uygulaması için özellikle solüsyon tabanlı ince film üretim yöntemi dikkat çekmektedir. Solüsyon tabanlı işlem ile üretilen grafen levhalardan oluşan grafen ağ, çok sayıda sınırlar ve kusurlar içerir. Bu yapı; kusurları olmayan, büyük ve tek levha bir grafen film ile kıyaslandığında iletkenliği çok daha düşüktür. Saydam grafen ağının yüzey direnci optik geçirgenlik değişimine bağlı olarak ~1 MΩ/□ değerinden ~ 300 Ω/□ değerine bir düşüş gösterir [13].

2.3.3.5.1. Grafenin yüzey direnci

Her bir grafen levhasının yüzey direnci, teorik olarak % 97.7 değerindeki optik geçirgenliğine bağlı olarak 6 kΩ/□ dir [49]. Deneysel olarak ise CVD üretimi ile % 99 optik geçirgenlik değerinde 30 Ω/□ olmak üzere daha düşük bir yüzey direnci rapor edilmiştir [50]. Bu değerlere sahip grafen film ITO ile kıyaslanabilir. Grafenin yüzey direnci, grafen levhalarının diziliminin ve katkılamanın artması sonucu hızla artar.

Grafenin uygulamasında birkaç önemli sorunla karşılaşılır. Bunlardan bir tanesi yüksek kalitede grafen elde edilmesinin zorluğudur. Yüksek kalitede grafen ya mikromekanik yöntem ya da kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülür. Fakat her iki yöntem de düşük maliyetli değildir ve geniş alan uygulamaları için uygun değildir. Prensipte tek katman grafen (MLG) levha, üzerindeki elektronların delokalizasyonu yüzünden atımlı yük transferine sahiptir. Fakat pratikte grafenin üretim süresince kusurlar meydana gelir. Bu kusurlar örgü kusurları, tanecik sınırları, fonksiyonelleştirmenin sebep

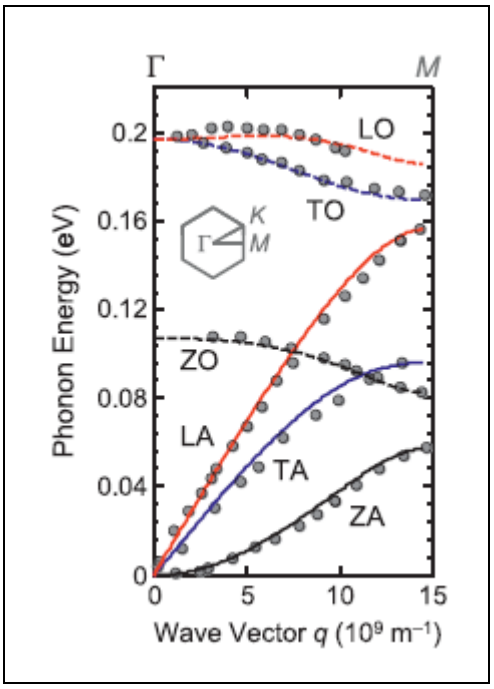
olduğu oksidatif tuzaklardır ve yüksek yüzey direncine sebep olurlar. Yüksek sonikasyon ya da grafen oksidin indirgenmesi tekniğiyle elde edilen solüsyon tabanlı grafen ile hazırlanan filmlerdeki kusurlar daha fazla öne çıkar. Bu teknikler, grafenin üretilmesinde daha düşük maliyet için alternatif olmasına rağmen indirgeme işlemi ve yapraklanmanın bir sonucu olarak zayıf arayüzey kontağı ve yapısal kusurlar nedeniyle kΩ düzeyinde yüksek yüzey direnci gibi yetersiz özellikler sergiler. Grafenin yüksek elektriksel iletkenlik, düşük yüzey direnci dışında yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek yük taşıma mobilitesi, yüksek akım taşıma kapasitesi (3×10^{8} Acm^{-2}), yüksek gerilebilirlik ve organik materyaller ile düşük kontak direncine sahip olması, onu ITO'nun alternatifi haline getirir [1].

2.3.3.6. Grafenin Termal Özellikleri

Karbon ve allotropları ısı iletimi için eşsiz yeteneğe sahiptir [51]. Grafen, daha önce de bahsedildiği gibi karbon atomlarının altıgen diziliminin oluşturduğu iki boyutlu kristal bir örgüdür. Çoğu çalışma tek yada üç katman grafenin varlığından söz etse de grafen genellikle grafitin tek bir katmanı olarak tanımlanır. Ve grafenin çoğu termal özellikleri grafitin yüksek derecede anizotropik davranışından kaynaklanmaktadır [52]. Grafende karbon atomları; 5.9 eV bağlanma enerjisine sahip, doğadaki en güçlü bağlar olan düzlemsel kovalent sp2 bağları ile bağlıdır. Buna karşılık komşu grafen düzlemleri zayıf vander Waals kuvvetleri (~50 meV) ile bağlıdır [53]. Güçlü ve anizotropik bağlanma ile karbon atomlarının düşük kütlesi grafene eşsiz termal özellikler kazandırır [52].

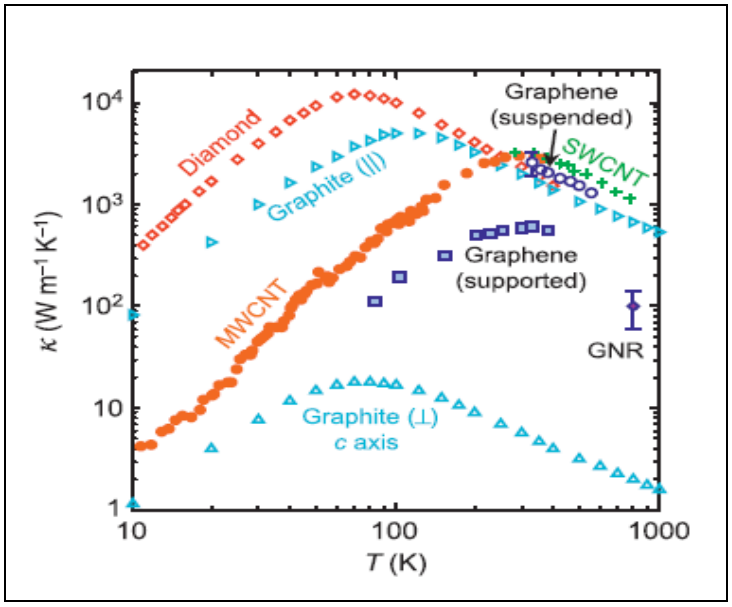
Örgü titreşimlerinin bir niceliği olan fononlar ısı iletiminin ana sebebidir. Isı iletimi ile ilgili yapılan teorik çalışmalar iki boyutlu (2D) ve bir boyutlu (1D) materyalde fonon taşınmasının tuhaf davranışa sahip olduğu ve bunun da yüksek termal iletkenlikle sonuçlandığını göstermektedir [54, 55]. Bu nedenle grafenin termal özelliklerini açıklayabilmek için materyalin fonon olarak adlandırılan titreşim modlarını araştırmak gerekir. Grafenin birim hücresinde 2 adet karbon atomu (N=2) bulunur. Bu 3 akustik fonon, $3N - 3 = 3$ optik fonon modunun ve şekil 2.9'de gösterilen fonon dağılımının şekillenmesine yol açar. Fonon dağılımı $E = \hbar w$ bağıntısıyla açıklanır. Bağıntıda $\hbar$= Planck sabitini, E =Fonon enerjisini, ω ise frekansı gösterir. Boylamsal modlar (L), dalga

yayılımı yönünde olan atomik yerdeğiştirme ile, enine modlar (T) dalga yayılım yönüne dik düzlemsel yer değiştirme ile ilişkilendirilir. Üç boyutlu katılarda enine modlar iki eşdeğer polarizasyona sahip olabilir fakat grafenin iki boyutlu eşsiz yapısı düzlem dışı atomik yerdeğiştirmeye olanak sağlar, bu fononlar eğilebilen Z fononları olarak da bilinir. Z akustik modları grafenin olağandışı termal özelliklerinden sorumludur [52].



Şekil 2.9: Grafenin fonon dağılımı.

Grafenin termal iletkenligi şekil 2.10'da gösterildigi gibi herhangi bir alt katman üzerine kaplanmamış halde 2000-4000 $Wm^{-1}K^{-1}$ değerindedir [56]. Grafende yayılımcı ve atımlı olmak üzere iki tip fonon yayılımı meydana gelmektedir. Örnegin boyu (L) fonon ortalama serbest yolundan (∧) daha uzunsa grafenin termal iletkenligi yayılımcıdır ve fononlar birçok saçılma olayına maruz kalır. Örneğin boyu (L), ∧ değerinden daha kısaysa termal iletkenlik atımlıdır. ∧ değeri ise 600 nm civarındadır [52].



Şekil 2.10: Grafen ve diğer karbon materyallerin sıcaklığa karşı termal iletkenlik grafiği.

2.3.3.7. Grafenin Mekanik Özellikleri

Grafene mükemmel mekanik özellikleri kazandıran sahip olduğu altıgen kristal yapısını oluşturan sp2 bağlarının kararlılığıdır [57]. Tek katmanlı grafenin Atomik Kuvvet Mikroskou (AFM) ile mekanik özellikleri ölçüldüğünde şimdiye dek ölçülen en kuvvetli materyal olduğu anlaşılmıştır. Ve yapılan ölçümler, kusursuz MLG'nin 1 TPa elastik modülü ve 130 GPa gerilme direnci ile mekanik olarak en sağlam materyal olduğunu ispatlamıştır [58]. Ayrıca yapısındaki düzlem dışı buruşukluk grafenin önemli ölçüde yumuşamasına sebep olarak sertliğini oda sıcaklığında 20–100 N/m değerine düşmüştür [59]. Özellikle CVD yöntemle üretilmiş grafenin sertliği, CVD yöntemin sebep olduğu buruşuk yapıyla oldukça azalmıştır [60]. Grafende varolan kusurlar sp3 kusurları ve ağırlıklı olmak üzere boşlukların varlığından kaynaklanan kusurlardır. Kusurlu grafenin sertlik ve gerilim değerleri sp3 tip kusurların yoğun olduğu zaman bile geçerlidir. Sp3 tip kusurlara sahip grafenin kırılma direnci ise saf grafenin kırılma direncinden yalnızca % 14 daha düşüktür [57]. Bu değerler ile grafenin oldukça güçlü ve sert bir malzeme olduğu anlaşılmaktadır. Grafenin kırılma mekanizmasını belirgin düzeyde etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlardan bir tanesi tanecik boyutudur [61]. Tanecik boyutu arttıkça enerji

salınımı azalmaktadır. Buna bağlı olarak bazı araştırmacılar polikristal grafenin saf grafene göre kırılma sertliğinin % 20-35 daha fazla olduğunu bulmuşlardır**.** Grafenin kırılma mekanizmasını etkileyen bir diğer faktör de tanecik sınırlarıdır. Tanecik sınırları kırılmanın dallanmasına yol açarak gerilimin materyal boyunca dağılmasına sebep olur ve geniş alanda deformasyon meydana gelir [62]. Farklı bir görüş ise polikristal grafenin, yapısında bulunan tanecik sınırları sebebiyle saf grafenden daha sert olduğunu savunmaktadır [61].

2.3.3.8. Grafenin Sentezi

2.3.3.8.1. Kimyasal Buhar Biriktirme Tekniği

CVD yöntem yüksek yapısal kalitede MLG üretmek için en kullanışlı yöntemlerden bir tanesidir [63]. CVD yöntem, bir metalin farklı hidrokarbon başlatıcılara yüksek sıcaklıkta maruz bırakılmasıyla geniş yüzey alanlı üretime olanak sağlamaktadır**.** Grafenin oluşum mekanizması büyütmenin yapıldığı alt katmana bağlıdır ve genellikle hidrokarbonların ayrışmasından sonra metal üzerinde karbon atomlarının çekirdeklenmesine ve büyümesine bağlı olarak gerçekleşir [57]. Grafenin CVD yöntem ile üretim mekanizması üç aşamadan oluşmaktadır; ilk aşamada geçiş metali fırın içine doldurulur ve daha büyük tohumlar oluşturulur, metalin tekrar kristalizasyonu ve yüzey üzerinde metal oksitin indirgenmesi için fırın 1000 °C'ye kadar ısıtılırken hidrojen doyumu gerçekleşir, ikinci aşamada metan gibi bir hidrokarbon başlatıcı belirli bir basınç ve sürede hidrojen gazı akışı altında reaksyon haznesi içine gönderilir. Bu süre içinde başlatıcı reaktif parçacıkları ayrıştırır, grafen çekirdek oluşumu meydana gelir ve birleşme ile grafen film meydana gelir. Son aşamada işlem sistemin soğutulumasıyla devam eder. Grafen filmin kalınlığını ve kalitesini belirlemek soğutma hızının iyi bir şekilde kontrol edilmesine bağlıdır [64]. Çeşitli gruplar tarafından katalitik metal olarak Nikel (Ni) kullanımıyla bir kaç katmanlı grafen (FLG) ve MLG üretilmiştir [65, 66]. Karbon, Ni içinde kısmen yüksek çözünürlüğe sahiptir (Ni ağırlıkça ~ % 0.6, 1326 ºC) ve bu nedenle büyütme mekanizmasında soğutma işlemi süresince karbonun yayılımı ve ayrışması baskındır [67]. 4-12 katmandan oluşmuş en yüksek kaliteye sahip FLG üretimi, SiO_2/Si

üzerine elektron demeti ile buharlaştırılmış 300 nm kalınlığında Ni film kullanılarak başarılmıştır [65]. Sistemin hızlı soğutulması (>50 °C/s) C-Ni solüsyonunun içindeki karbon atomlarının mobilitesini azalttığı için oluşan filmin sürekliliği düşüktür. Buna karşılık optimum soğutma hızında (10 – 20 °C/s) yüksek kalitede ve sürekli FLG filmler elde edilmiştir [68].

MLG ise % 95 oranında kaplama sürekliliği ile katalitik metal altkatmanı olarak kullanılan ~25 µm kalınlığında bakır folyo üzerinde büyütülerek elde edilmiştir [63]. Grafenin bakır altkatman üzerinde büyütülmesi, hidrojen varlığında 1000 ºC sıcaklıkta hidrokarbon başlatıcının termal ayrıştırması ile gerçekleşir. Bakırın karbon ile düşük benzerliği nedeni ile karbon, bakır içinde 1084 ºC sıcaklıkta ağırlıkça ~ % 0.008 çözünürlüğe sahiptir. Bu durum, grafen tek katmanının kalitesini kontrol etmek için altkatman kalınlığı ve soğutma hızını kontrol etme gerekliliğini ortadan kaldırır [69, 70]. SiO_2/Si üzerinde oluşturulmuş ince bakır film üzerine (<500 nm) CVD yöntem ile büyütülmüş grafen, Ni üzerine büyütülmüş FLG ile benzer tutum sergilemektedir. Fakat şekil 2.12 a)'de grafene ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsünde görüldüğü gibi kalın bakır folyo üzerine büyütülen grafen film daha kusurludur ve daha düşük yük mobilitesine sahiptir [70].

2.3.3.8.2. Silisyum Karbür Üzerine Epitaksiyel Büyütme Tekniği

Grafenin silisyum karbür (SiC) alt katman üzerine epitaksiyel yöntemle büyütülmesi SiC altkatmanın termal ayrışmasına dayalı bir yöntemdir [71]. Tek ve birkaç katmanlı grafen, SiC altkatmanın silisyum açısından zengin SiC (0001) yüzeyi üzerine büyütülebilir ve bu yüzey üzerinde büyütme mikrometre boyutunda bir genişlemeye yol açar. SiC altkatmanın 1500 ºC'de tavlanmasıyla karbonun grafitleşmiş adaları ayrışır. Bu ayrışmaya Silisyumun 1000 ºC'de altkatmandan desorbe olması yol açar [72, 73]. Şekil 2.12 b)'de SiC üzerine epitaksiyel yöntemle büyütülmüş grafenin AFM görüntüsü gösterilmektedir. Grafen, 4H-SiC ve 6H-SiC plakaların hem silikon sınırlı (0001) yüzeyi üzerinde hem de karbon sınırlı (000-1) yüzeyi üzerinde büyütülebilir. Grafenin silikon yüzey üzerinde büyümesi yavaştır ve yüksek sıcaklıkta kısa süre sonra sonlandırılabilir. Büyütmenin kısa süre sonra sonlandırılması tek katman kadar ince grafen oluşmasına

neden olur. Karbon yüzey üzerinde büyütme yapıldığında ise kendi kendini sınırlayan bir büyüme olmamaktadır ve yaklaşık 5-100 katman arası daha kalın bir grafen tabakası elde edilmektedir [71]. Fakat bu yöntem farkedilebilir yoğunlukta kusurların oluşmasına sebep olur. Ve karşılaşılan en önemli olumsuzluk grafen filmin cihaz altkatmanına transferinin zorluğudur. Ayrıca grafen tek katmanı, hidrokarbonların termal ayrışması ya da hacim metalden C atomlarının yüzey ayrımı ile Co (0001), Ni (111), Pt (111), Pd (111), Ru (0001) ve Ir (111) gibi metalik yüzeyler üzerinde de büyütülebilir.

2.3.3.8.3. Katman-Katman Ayırma Tekniği

Grafenin katman-katman ayırma tekniği kullanılarak üretilmesi mekanik ve likit olarak iki şekilde gerçekleştirilir. Mekanik katman-katman ayırma tekniğinde grafit, bant kullanılarak bir dizi katman-katman ayırma işlemine tabi tutulur ve daha sonra materyal bir altkatman üzerine transfer edilir. Bu işlem sonucunda elde edilen tek katman grafenin AFM görüntüsü Şekil 2.12 c)'da gösterilmektedir. Katman sayısı optik mikroskop, Raman spektroskopisi, AFM ve TEM gibi farklı teknikler kullanılarak hesaplanabilir. Bu üretim tekniği ile yüksek kalitede kristal elde etmek mümkündür, fakat yöntem yalnızca labaratuvar ölçekli üretim için idealdir [48].

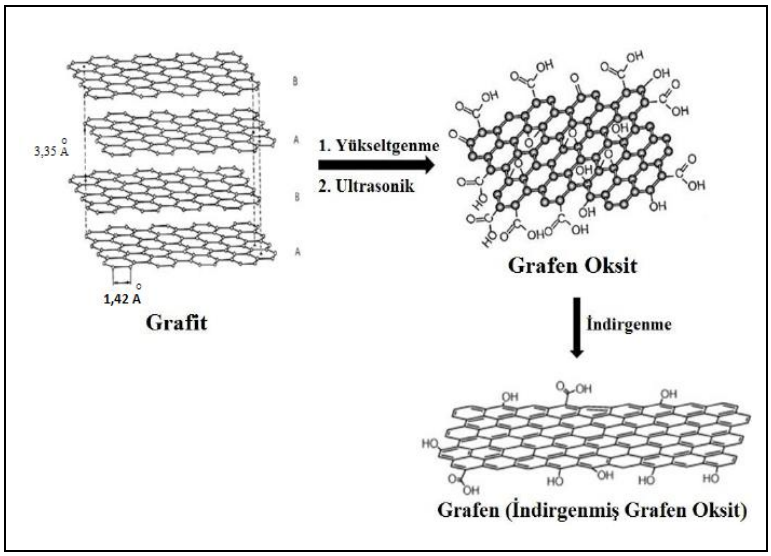
Likit faz katman-katman ayırma tekniği ise yüksek ölçekli grafen üretimi için en ideal tekniklerden bir tanesidir. Bu teknik üç aşamadan oluşmaktadır; ilk aşamada materyal solvent içinde dağıtılır, ikinci aşamada katman-katman ayrılır ve son olarak katman-katman elde edilen materyalin ayrılma işlemi yapılarak solvent ortadan tamamen kaldırılır [74, 75]. Grafit pulları uygun bir solvent içinde dağıtıldıktan sonra katman-katman ayırma işlemi ses dalgaları kullanılarak yapılır. Sonikasyon süresi bu işlem için en önemli parametredir. Uzun sonikasyon süresi yüksek konsantrasyonda grafen elde etmeye olanak sağlamaktadır. Sonikasyon işlemiyle elde edilen materyal, içindeki kalın pullardan santirfüj işlemiyle ayrılır. Daha yüksek hızlı santirfüj işlemiyle daha ince fakat daha küçük boyutlu pullar elde edilebilir. Fakat bu materyal kompozit gibi uygulamalar için ideal değildir. Söz konusu yöntem basit ve hızlı bir yöntemdir. Fakat üretilen grafenin elektriksel iletkenliği, grafen levhalar arasındaki elektron geçişinin zayıf olmasından ötürü grafen oksit ile aynıdır [76]. Son yapılan çalışmalardan birinde grafenin katman-

katman ayrılması için ultrasonik işlem yerine kesme işlemi tercih edilerek 100 litre ölçekli grafen katman-katman ayrılmıştır. Kritik kesme kuvveti ise ~10^4 s^{-1} olarak bulunmuştur. Daha sonra yapılan santirfüj işlemiyle 10 katmandan daha düşük katman sayısına sahip, 300-800 nm yan uzunluğa sahip nanoyapraklar elde edilmiştir. Fakat elde edilen ürün miktarı çok düşüktür. [77].

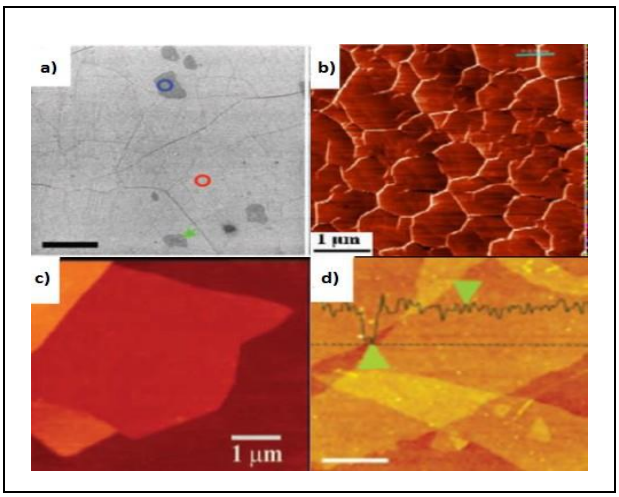
2.3.3.8.4. Solüsyon Tabanlı Grafen Oksitten Kimyasal İndirgeme İle Grafen Üretimi

Grafenin kimyasal yöntemle üretilmesi işleminde, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi önce güçlü yükseltgenler ve ultrasonik etki yardımıyla grafitten grafen oksit üretilir. Daha sonra elde edilen GO, kuvvetli indirgenler yardımıyla indirgenerek grafen üretilir [78]. Grafenin kimyasal yöntemi ile sentezinde daha çok Hummers metodu tercih edilmektedir [79]. İlk aşamada karbon atomlarına bağlı alkol, epoksi ve karboksilik asit grupları içeren GO tabakaları oluşmaktadır. Yükseltgenmeyle oksijence zengin hale gelen grafit tabakalarının arası açılır ve açılan bu tabakalar ultrasonik işlem yardımıyla GO tabakalarına ayrılır. GO levhaların AFM görüntüsü şekil 2.12 d)'de görülmektedir. GO, oksijen içeren fonksiyonel gruplar sebebiyle yalıtkandır. Diğer taraftan içerdiği polar gruplar GO yüzeyini hidrofilik yapar, bu da GO'nun özellikle su gibi polar solventler içindeki dağılımını arttırır [80]. Ayrıca bu özellik GO levhalarının kimyasal modifikasyonunu ya da fonksiyonelleştirilmesini kolay hale getirir [14]. GO'nun kimyasal olarak indirgenmesi GO üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların ortadan kaldırılarak sp2 karbon ağının yeniden yapılandırılmasını içermektedir [81]. GO'nun kimyasal olarak indirgenmesi için hidrazin (N_2H_4), sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), lityum trietil bor hidrür ve hidrohalik asitler gibi çeşitli indirgeme ajanları kullanılmaktadır [81-84]. İndirgeme işleminden sonra sp2 karbon ağındaki bazı bölgelerin sp3 karbonlarından ayrılarak geri dönüşümü olmayacak şekilde yıkımı bu yöntemin önemli bir dezavantajıdır. Yıkım ile oluşan boşluklar elektron tuzakları olarak davranır [85-87]. İndirgeme işlemi ile grafen levhaların iletkenliği geliştirilir fakat grafen levhalar sahip oldukları kusurlar sebebiyle diğer sentezleme yöntemleri ile elde edilen grafen levhaların iletkenliğinden daha düşük iletkenliğe sahiptir. Ve grafen filmin sahip olduğu katmanlar arası eklem direnci, iletkenliği daha da düşürür ve bu durum grafen filmlerin elektronik

uygulamalardaki kullanımını kısıtlar [88]. Yöntemin diğer bir dezavantajı grafen tabaka kalınlığının kontrol edilememesidir. İndirgeme işleminden sonra ayrışmamış grafen tabakaları, indirgenmemiş epoksi, karboksil ve hidroksil grupları, katlanmış grafen tabakalarının varlığı grafen yaprak kalınlığını 1 nm'ye kadar çıkarmaktadır [89]. Bu dezavantajlara rağmen düşük maliyetli ve büyük ölçekli üretim için uygun bir teknik olması yaygın olarak kullanımına yol açmıştır.



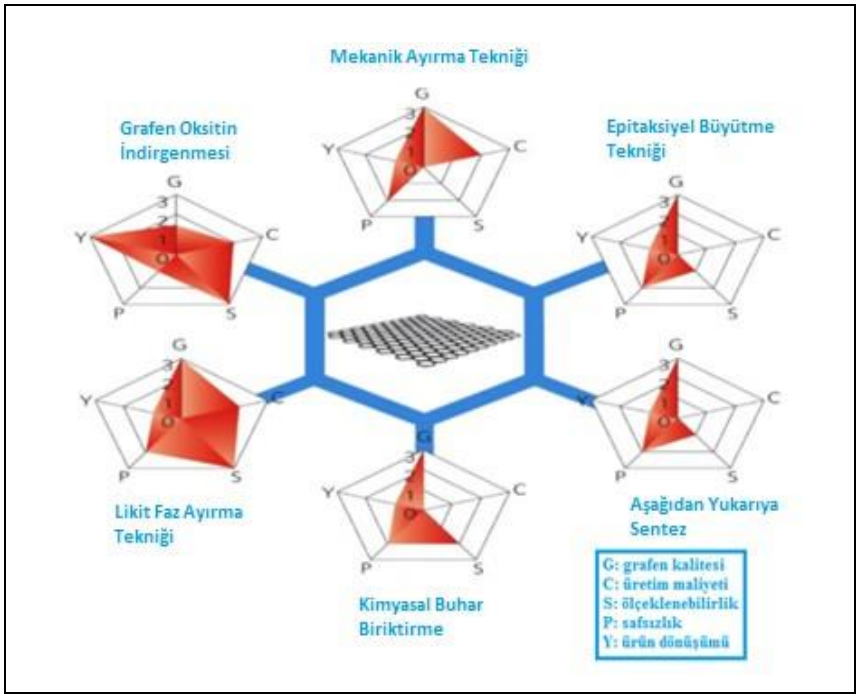
Şekil 2.11: Grafenin kimyasal yolla sentezinin şematik gösterimi.



Şekil 2.12: Farklı metodlarla sentezlenen grafenin morfolojik görüntüleri a) Mekanik olarak ayrışmış grafenin AFM görüntüsü, b) SiO_2/Si üzerine transfer edilen CVD grafenin SEM görüntüsü (Ölçek çubuğu 5 µm), c) GO levhaların AFM görüntüsü, d) SiC üzerine büyütülen epitaksiyel grafenin AFM görüntüsü (Ölçek çubuğu 1 µm).

2.3.3.8.5. Grafen Üretim Tekniklerinin Birbirleriyle Kıyaslanması

Grafen üretim tekniklerinin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Teknikler birbirinden farklı olarak üretilen grafene farklı özellikler kazandırmaktadır. Kullanılan bu teknikler, yapılan bir çalışmada Şekil 2.13'de gösterildiği gibi ürün kalitesi, saflığı, ölçeklenebilirliği, üretim maliyeti ve verimi açısından değerlendirilmiştir. Bu teknikler arasında grafen üretimi için daha çok GO'nun kimyasal olarak ingirgenmesi tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik yüksek oranda ürün dönüşümü sağlamasına rağmen materyal kalitesi ve saflığı biraz düşüktür. Buna karşılık CVD yöntem yüksek kalitede ürün elde edilmesine olanak sağlamasına rağmen, maliyetli ve zor bir yöntemdir. Likit faz katman-katman ayırma yönteminde ürün kalitesi ve safsızlığı yüksektir fakat düşük oranda ürün dönüşümü sağlar. Mekanik faz ise labaruvar ölçekli üretim için idealdir. En düşük yüzey direnci ile birlikte en kaliteli grafen CVD üretim tekniği ile elde edilir.



Şekil 2.13: Yaygın olarak kullanılan grafen üretim tekniklerini karşılaştıran şema. ((G) grafen kalitesi, (C) üretim maliyeti, (S) ölçeklenebilirlik, (P) safsızlık, (Y) ürün dönüşümü)

2.3.3.9. Grafen Saydam İletken Filmlerin Üretim Teknikleri

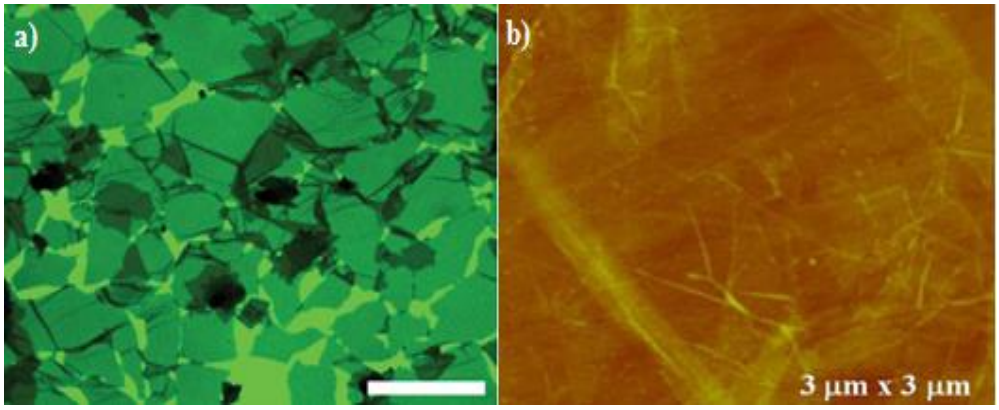
Grafen filmlerin elektronik özellikleri yüksek oranda grafen katmanların sayısına bağlıdır. Esneyebilir ve ya sert alt katman üzerine katman sayısı, optik geçirgenlik ve yüzey direnci gibi önemli parametreleri kontrol ederek tek ya da çok katmanlı GO saydam iletken film üretimi solüsyon tabanlı tekniklerle mümkün olabilir. Solüsyon tabanlı grafen filmlerin elektronik özelliklerinin düşük maliyet ile kontrol edilebilmesi onları esnek ve saydam yarıiletkenler için kullanışlı hale getirir. Solüsyon tabanlı kaplama teknikleri döndürme ile kaplama, daldırma ile kaplama, sprey kaplama, transfer baskı, elektroforetik kaplama, Langmuir–Blodgett (L-B) kaplama metotlarıdır [79, 90-94]. CVD yöntem, yüksek kalitede film üretimine olanak sağlamasına rağmen maliyetli ve yüksek sıcaklık gerektiren bir yöntem olduğu için araştırmacılar solüsyon tabanlı kaplama tekniklerine yönelmişlerdir [95]. Grafen ince filmlerin, elektrot olarak kullanılabilmeleri için düşük yüzey direnci ile birlikte yüksek optik geçirgenliğe sahip olmaları gerekir. Tablo 2.2'de kaplama tekniklerine bağlı olarak grafen filmlerin yüzey dirençleri ve optik geçirgenlikleri gösterilmektedir. Optik ve elektronik olarak en yüksek performansı gösteren grafen filmler yüksek performans katsayısı (FOM) değerleriyle CVD yöntemle hazırlanan filmlerdir. Solüsyon tabanlı yöntemlerle hazırlanan filmler incelendiğinde ise L-B tekniğinin yüksek optoelektronik performansa sahip film üretmede transfer, döndürme ve daldırma tekniklerine göre daha başarılı olduğu görülmektedir. Ayrıca geniş alanlı üretim için uygun hale getirilebilecek olması diğer bir tercih sebebidir.

Tablo 2.2: Grafen Tabanlı Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

Grafen Film Kaplama Tekniği	İndirgeme Yöntemi	T (%)	Rs (Ω/□)	FOM	Referans
L–B kaplama	Ayrıştırma	92	1.5×10^{5}	0.03	[96]
	Termal	95	4×10^{6}	0.0018	[97]
	Kimyasal	91	1100	3.54	[98]
	Termal+Kimyasal	90	459	7.29	[94]
Döndürme ile kaplama	Termal	80	1000	1.60	[45]
	Termal	82	800	2.26	[79]
	Termal	70	1750	0.55	[99]
	Termal	80	5000	0.32	[100]
	Termal	85	18000	0.123	[101]
Elektroforetik kaplama	Kimyasal	83.8	45900	0.044	[93]
Daldırma ile kaplama	Kimyasal	85	1000	2.23	[90]
	Kimyasal	87	11000	0.23	[102]
	Termal	70	1800	0.54	[103]
	Kimyasal+Termal	95	11×10^{6}	0.0007	[104]
	Termal	70	8000	0.12	[105]
Sprey kaplama	Ayrıştırma	90	5000	0.697	[106]
	Kimyasal	96	2×10^{7}	0.0045	[107]
	Kimyasal	84	2200	0.94	[91]
Transfer baskı	Termal	82	6848	0.27	[47]
	Kimyasal+Termal	85	3500	0.64	[92]
	Ayrıştırma	75	2000	0.61	[108]
	Termal	82	1598	1.09	[109]
CVD	-	92	300	14.75	[95]
		72	230	4.59	[110]
		86.9	610	4.28	[111]
		90	80	19.9	[112]
		84.2	374	5.53	[113]

2.3.3.9.1. Spin ve Sprey Kaplama Yöntemi

Spin kaplama yöntemi alt katman üzerine homojen, ince film oluşturmak için kullanılan en uygun yöntemlerden birisidir. Dönme hızı ve süresi değiştirilerek GO film kalınlığı, optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği modifiye edilebilir. Fakat spin kaplama yönteminde Şekil 2.14 a)'da GO filmin floresan mikroskop görüntüsünde görüldüğü gibi topaklanma kontrol edilemez ve buruşuk, katlanmış GO film meydana gelme olasılığı yüksektir. Yüksek oranda katlanmış ve buruşuk GO film, alt katmanın tamamen kaplanmasını engeller ve bu yapı saydam iletken elektrot uygulamaları için uygun değildir [114]. Sprey kaplama yöntemi ise hızlı, ölçeklendirilebilir ve uygulanması kolaydır. Fakat Şekil 2.14 b)'de sprey kaplama yöntemi ile hazırlanmış GO filmin AFM görüntüsünden görüldüğü gibi bu kaplama yöntemi de topaklanma ve kırışmaya sebep olmaktadır [91].

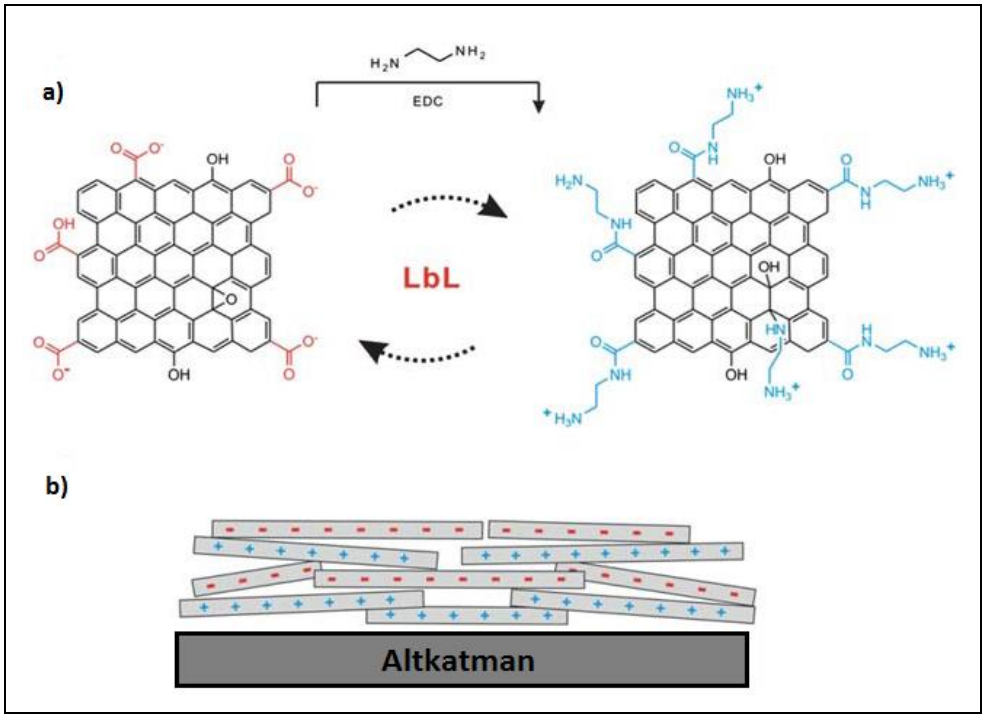


Şekil 2.14: a) SiO_2/Si altkatman üzerine spin kaplama yöntemiyle kaplanmış GO'nun floresan mikroskop görüntüsü, b) Sprey kaplama yöntemiyle kaplanmış GO'nun AFM görüntüsü.

2.3.3.9.2. Daldırma ile Kaplama Yöntemi

Daldırma ile kaplama yöntemi, grafen ince film üretmek için kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir. Daldırma ile kaplama yöntemi, alt katmanın kaplanacak materyal solüsyonuna batırılıp çıkartıldıktan sonra kullanılan solvent ile yıkanması ve kurutulması

aşamalarını içerir. Daldırma ile kaplama yönteminde film kalınlığı, batırılma süresi değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu yöntemle hazırlanan GO filmlerde katlanma meydana gelir ve bu da optik geçirgenliği azaltan bir faktördür. Kaplama süresince grafen levhalarının katlanmasından kaçınmak için bazı araştırmacılar katman-katman kaplama yöntemini kullanmışlardır. GO'nun katman-katman kaplanması Şekil 2.15'de gösterildiği gibi pozitif ve negatif yüklü indirgenmiş GO (rGO) levhalarının, daldırma ile kaplama yardımıyla ard arda kaplanmasıyla gerçekleştirilir [115]. Katman-katman kaplama yöntemi, elde edilen çok katmanlı grafen filmin kalınlığının, elektriksel direncinin ve optik geçirgenliğinin katman sayısına bağlı olarak kontrol altında tutulmasına olanak sağlar.



Şekil 2.15: a) rGO–COO^- ve rGO–$NH3^+$ materyallerinin katman-katman kaplanmasının, b) Katman-katman kaplanmış rGO filmin şematik gösterimi.

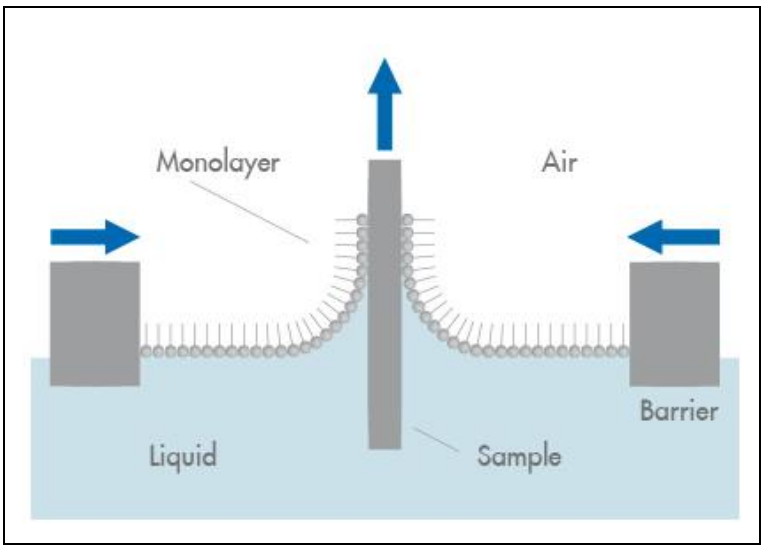
2.3.3.9.3. Transfer Baskı Yöntemi

Transfer baskı yöntemi, bir altkatman üzerineki ince filmin bir kısmının ya da tamamının farklı bir altkatmanın dizayn edilen alanına transfer etme yöntemidir. Transfer

baskı yöntemi diğer kaplama yöntemleri kadar dayanıklı bir yöntem değildir. Fakat bu yöntem mekanik esneklik ve seçilen alanın transferinin kolay kontrol edilmesine olanak sağlamak gibi avantajlara sahiptir. Uygulanabilirliğinin kolay olması da diğer bir tercih sebebidir [116].

2.3.3.9.4. Langmuir–Blodgett Kaplama Yöntemi

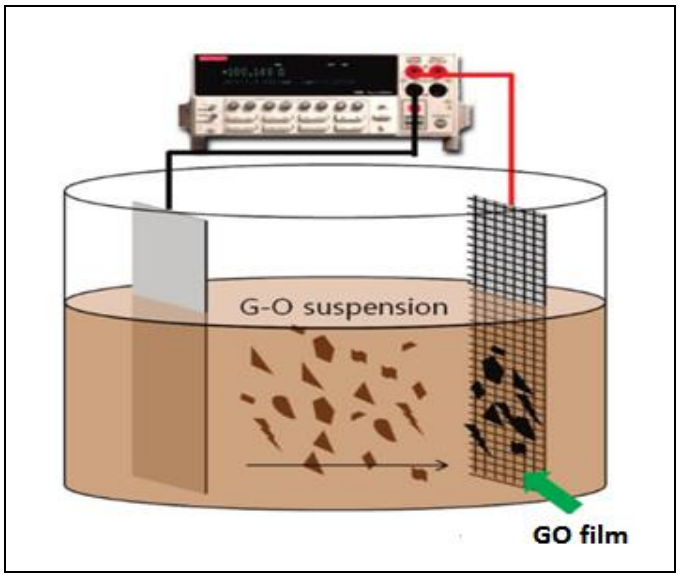
L-B tekniği, GO'nun katman-katman kaplanmasında kontrol edilebilir kaplamanın gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Ve kaplamanın tekrarlanması durumunda söz konusu teknik ile film kalınlığı kontrol edilebilir. L-B kaplama işlemi için, alt katman üzerine kaplanacak materyalin yüzeyi hidrofobik hale getirilir ve sonra su yüzeyi boyunca rastgele yayılması sağlanır. GO levhalar su yüzeyine tek katman halinde yayıldıktan sonra su üzerindeki GO'ya basınç uygulanarak altlık üzerine transfer edilir. L-B tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Ayrıca GO filmin morfolojisi, L-B kaplamanın parametreleri ayarlanarak son ürünün optoelektronik özellikleri iyileştirilecek şekilde uygun hale getirilebilir. L-B tekniği hem katı hem de esnek yüzeyler gibi çeşitli yüzeyler üzerine geniş alanlı olarak GO levhaların kaplanması için uygun bir metottur [98].



Şekil 2.16: L-B kaplama tekniğinin şematik gösterimi.

2.3.3.9.5. Elektroforetik Kaplama Yöntemi

Elektroforetik tekniği, bir elektrik alan etkisi ile likit ortam içindeki kolloidal parçacıkların hareket ettirilerek bir elektrot üzerine kaplanma tekniğidir. Elektroforetik yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.17'de gösterilmektedir. Elektroforetik teknik son zamanlarda GO tabanlı ince film üretmek için kullanılmaktadır. Solüsyon içinde dağılmış GO levhalar doğru akım (DC) voltaj uygulanarak pozitif elektroda doğru hareket ettirilir. Elektroforetik metot; CNT, termal olarak genişletilmiş grafit oksit parçacıklarının kaplanması için iyi geliştirilmiş ve ekonomik bir yöntemdir. Elektroforetik kaplama tekniği özellikle yüksek kaplama hızı, kalınlığı kontrol etme ve yüksek homojenlik sağlama yeteneği gibi önemli avantajlara sahiptir [117].



Şekil 2.17: Elektroforetik kaplama yönteminin şematik gösterimi.

2.3.4. Metalik Nanoyapılı Elektrotlar

Metal nanoyapılı elektrotlar, düşük iletkenliğe sahip CNT, grafen ve iletken polimer elektrotların güçlü bir alternatifidir. Metaller tüm materyaller içinde en yüksek iletkenliğe sahip yapılardır. Fakat metallerin görünür bölgede düşük optik iletkenliğe sahip olması saydam metalik elektrot üretimini zorlaştırır. Metalik elektrot uygulaması için yaygın

olarak kullanılan üç farklı yapı bulunmaktadır. Bunlar metal nanoızgara, ince metal film ve metal nanotel ağlardır [13].

Metaller kalınlıkları 10 nm'den düşük olduğunda saydam özellik gösterebilirler fakat film kalınlığı azaldığında yüzeyde meydana gelen elektron saçılımı nedeniyle yüzey direnci aniden artar [118, 119]. Ayrıca metalik ince film üretimi yüksek maliyete sahip DC saçtırma tekniği ile yüksek vakum altında yapılır [13].

Metal nanoızgaraların yüzey direnci, şerit genişlikleri dalgaboyuna yakın olduğunda hacim metallerin yüzey direncine yaklaşır [120]. Ayrıca metal nanoızgara üretimi, uygulaması zor bir teknik olan elektron demet litografi tekniği ile yapılır. Bu yöntem ile 6.5 Ω/□ yüzey direnci, % 95 ışık geçirgenliği elde edilir [121]. Fakat yüksek yüzey pürüzlülüğü, üretimindeki zorluk ve yüksek maliyet metal nanoyapıların uygulamasındaki en büyük engeldir. Son zamanlarda bakır nanoteller (CuNWs), altın nanoteller (AuNWs), AgNWs gibi çeşitli metalik nanotel ağlar ITO yerine geçebilecek umut verici adaylar olarak düşünülmektedir. Nanotel yapılar çapları 100 nm'den düşük, boyları 1 µm ve daha fazla olan 1 boyutlu (1D) nanoyapılardır. Özellikle gümüş nanoteller olmak üzere, metalik nanotel saydam iletken filmlerin tüm performansları ITO performansıyla yarışır durumdadır ve ITO'nun en ideal alternatifi olarak düşünülürler [122].

2.3.5. Metal Nanotel Elektrotlar

2.3.5.1. Bakır Nanoteller

Saydam iletken elektrot materyali olan bakır nanoteller son zamanlarda, yüksek iletkenlikleri ile gümüş nanoteller ve ITO'ya alternatif olarak oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca bakırın iletkenliği gümüşün iletkenliğinden sadece % 6 oranında daha azdır ve doğada gümüşten 1000 kat daha fazla oranda bulunduğu için gümüş ve ITO'dan 100 kat daha ucuzdur. Fakat bakır nanotellerin hava ortamında okside olmaya meyilli olmaları onların kararlı olmalarını engeller ve böylece ITO ile kıyaslanabilir bir performans gösteremezler.

2.3.5.2. Altın Nanoteller

Altın nanoteller 5.4 Ω/□ yüzey dirençleri, % 87 optik geçirgenlikleri (550 nm dalgaboyunda), 600 °C'ye kadar termal dayanıklılıkları ile gelişmiş optoelektronik ve termal özelliklere sahiptirler [123]. Fakat altın nanotellerin yüksek fiyatları elektrot üretim maliyetini arttırmaktadır.

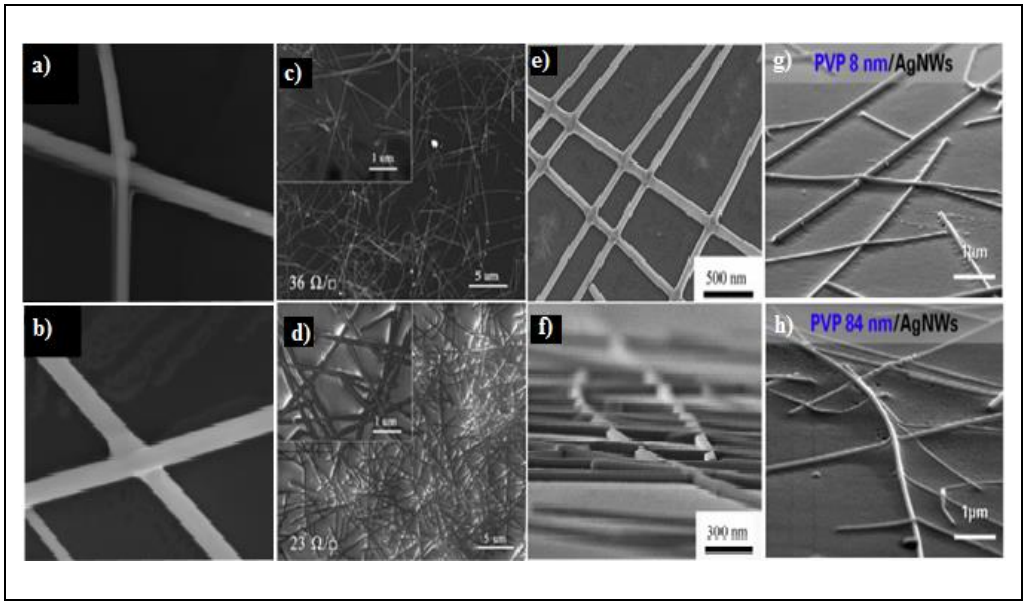
2.3.5.3. Gümüş Nanoteller

Son zamanlarda gümüş nanoteller düşük öz dirençleri, yüksek optik geçirgenlikleri ve mükemmel esneklikleri ile umut verici materyaller olarak görülmektedir. Gümüş nanotellerin çapları 100 nm'den düşük, görünüm oranları 100'den yüksektir ve sızma eşiği kolay bir şekilde oluşturulabilir. Gümüş nanoteller 1-100 Ω/□ değerindeki yüzey dirençleri ve % 80-90 değerindeki optik geçirgenlikleri ile OPV cihaz uygulamaları için avantajlı durumdadırlar. Ayrıca solüsyon tabanlı gümüş nanoteller, saydam iletken elektrot yapımında esnek ve esnek olmayan farklı yüzeylere kaplanabilir [3]. Kaplanacak gümüş nanotellerin yoğunluğu ile optik geçirgenlik ve yüzey direnci kontrol edilerek spesifik özelliklere sahip elektrot üretmek mümkündür. Gümüş nanoteller metaller arasında yüksek iletkenlikleriyle saydam iletken elektrot üretimi için en kuvvetli adaylardır. Bu nedenle optik ve elektriksel özellikleri ile ITO'ya alternatif olabilecek durumdadırlar. Gümüş nanoteller pahalı materyaller olmasına rağmen elektrot üretiminde çok az miktarlarda kullanıldıkları için ITO elektrotlara göre daha az maliyet gerektirirler. Ayrıca kızılötesi bölgede ITO'dan optik olarak daha geçirgendirler, bu da onları çok eklemli güneş pilleri ve kızılötesi bölgede yüksek geçirgenlik gerektiren uygulamalar için ITO'ya göre daha avantajlı hale getirir.

2.3.5.3.1. Gümüş Nanotel Elektrotların Elektriksel Özellikleri

Gümüş nanotel ağların elektriksel özellikleri nanotellerin kendilerine ait özelliklerine ve ağın morfolojisine bağlıdır. Gümüş nanotel ağlar için önemli bir parametre olan yüzey direnci, gümüş nanotellerin boyutlarına ve nanotel yoğunluğuna

bağlıdır. Gümüş nanotel ağın yüzey direnci kullanılan nanotellerin uzunlukları arttıkça azalır. Uzun nanoteller kullanılarak bir nanotel ağda boydan boya bir iletim yolu oluşturmak için daha az sayıda tel yeterlidir. Böylece uzun nanotellerin oluşturduğu, gümüş nanotel ağda daha az eklem olduğu için yüzey direnci daha düşüktür. Ayrıca daha az miktarda telin oluşturduğu ağın optik geçirgenliği daha yüksektir. Eklem direnci nanotellerin eklemleri arasında meydana gelir ve gümüş nanotel ağın iletkenliğini büyük ölçüde etkiler. Nanoteller arasındaki eklem direncini düşürmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar termal tavlama, elektriksel tavlama, mekanik baskılama ve polimer kaplama gibi tekniklerdir [124-126]. Şekil 2.18'deki nanotellere ait SEM görüntülerinden görüldüğü gibi her hangi bir işlem yapılmamış gümüş nanotellerin eklem noktaları üst üste dururken, termal tavlama yapılmış (200° C, 30 dk), PEDOT:PSS ile kaplanmış, mekanik baskılama uygulanmış (25 Mpa, 5s) ve 84 nm kalınlığında polivinilpirolidon (PVP) içine gömülmüş gümüş nanoteller eklem noktalarından birbiri içine geçmişlerdir. Mekanik baskılama yöntemi ile nanotel ağın yüzey direnci 48.4 nm'den 18 nm'ye düşerken, PEDOT:PSS kaplama ile 54 nm'den 4 nm'ye düşmüştür. Böylece eklem direnci yüksek oranda düşürülerek gümüş nanotel ağın iletkenliği arttırılmıştır.

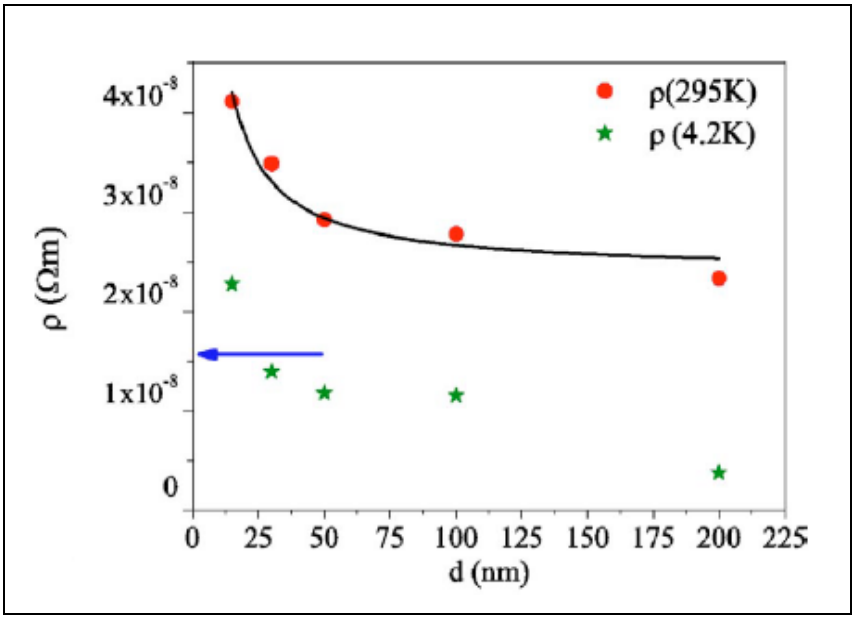


Şekil 2.18: a-b) Termal tavlama yapılmamış ve yapılmış AgNWs filmin, c-d) PEDOT:PSS kaplama öncesi ve sonrası AgNWs filmin, e-f) Mekanik baskılama yapılmış AgNWs filmin üstten ve yan kesit, g-h) PVP içine gömülmüş AgNWs filmin SEM görüntüsü.

Tel yoğunluğu, ağın iletkenliği için tel boyutlarından sonra gelen ikinci önemli parametredir. Fakat ağ boyunca iletkenlik yolunu uzatarak iletimi sağlamak için gerekli nanotel yoğunluğunu elde etmede yine, gümüş nanotellerin boyu ve çapı büyük rol oynar. Tel yoğunluğu arttığında yüzey direnci azalmaktadır. Fakat bu durum nanotel ağın optik geçirgenliğinin azalmasıyla sonuçlanır. Saydam, iletken film üretmede elektriksel ve optik özellikler arasındaki dengeyi kurmak oldukça önemlidir. Tek bir telin çapı azaldıkça direnci artar. Tel çapının azalmasıyla meydana gelen direnç artışı tellerin öz dirençlerindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Dirençteki artış, nanotel çapları iletken elektronların ortalama serbest yol değerinde ya da bu değerin altında olduğu zaman meydana gelen elektron yüzey saçılımından kaynaklanmaktadır [127]. Nanotel direnci ve çapı arasındaki ilişki formül 2.3 ile ifade edilmektedir.

$$\rho_d = \rho_0 + \rho_0(1-\rho)I_0/d \tag{2.3}$$

Burada ρd ve ρo sırasıyla tek bir gümüş nanotelin ve hacim nanotelin direncini göstermektedir. *p* ise yüzey yansıtma faktörüdür (AgNWs için p ~ 0.5) ve yüzeye dağılmış iletken elektronların bir bölümü olarak da tanımlanır. l_0 hacim ortalama serbest yol ve d gümüş nanotel çapını göstermektedir. Şekil 2.19'da tel çapının bir fonksiyonu olarak direnç değerlerini gösteren grafikte çap azaldıkça direncin arttığı görülmektedir. Farklı çaplara sahip, gümüş nanotellerin ortalama serbest yol değerleri Tablo 2.3'de gösterilmektedir [128].



Şekil 2.19: Tel çapının bir fonksiyonu olarak 295 K ve 4.2 K sıcaklıkta sızma direncini gösteren grafik. (Gümüşün hacim direnci 1.629×10^{-8} Ω m olarak ok ile gösterilmektedir.)

Tablo 2.3: GümüşNanotellerin 295 K ve 4.2 K Sıcaklıkta Direnç ve Ortalama Serbest Yol Değerleri.

Materyal	Çap (nm)	$\rho_{295\ K}$ (μΩ cm)	$\rho_{4.2\ K}$ (μΩ cm)	I_{mfp} (nm)
Ag	15	4.11	2.27	20
Ag	30	3.49	1.39	24
Ag	50	2.92	1.17	29
Ag	100	2.78	1.15	30
Ag	200	2.33	0.37	36

2.3.5.3.2. Gümüs Nanotel Elektrotların Çalışma Prensibi ve Sızıntı Teorisi

Nanotel ağların optoelektronik özelliklerini incelemek için yüzey direnci ve optik geçirgenlik gibi faktörleri iyi kontrol etmek gerekir. Saydam iletken elektrotların yüksek

performansa sahip olmaları için yüksek iletkenlik ve yüksek optik geçirgenliğe beraber sahip olmaları gerekir. Fakat elektrotların iletkenliği arttırıldığında optik geçirgenlikleri azalmaktadır. Yüksek optik geçirgenlik elde etmek için saydam iletken filmlerin kalınlığı azaltılabilir fakat kalınlık çok düşük olduğunda iletkenlik yolu azalacaktır. Genel olarak her iki parametre de film kalınlığıyla kontrol edilir. Film kalınlığına bağlı olarak nanoyapılı filmler hacim benzeri ve sızıntı olmak üzere iki farklı davranış sergiler. Nanoyapılı filmlerde optik geçirgenlik ve film kalınlığı arasındaki ilişki;

$$T = \left[1 + \frac{Z_0}{2}\,\sigma_{Op}\,t\right]^{-2} \tag{2.4}$$

bağıntısı ile ifade edilir. Formülde Z_0 serbest uzayın empedansını gösterirken (377 Ω), σ_{Op} ise optik iletkenligi göstermektedir. T, dalga boyu λ'nın bir fonksiyonudur [129]. Saydam iletken filmlerin optik geçirgenligi Lambert Beer yasasıyla ifade edilir.

$$T = e^{-\alpha t} \tag{2.5}$$

Formülde α soğurma katsayısını, t ise film kalınlığını göstermektedir. Saydam iletken filmlerde nanoyapıların iletkenliği kalınlıktan bağımsız olduğu için Formul 2.5 ince filmlere uygulanabilir. Hacim filmler için ise kalınlık ve yüzey direnci arasında formül 2.6 ile ifade edilen bir ilişki vardır.

$$Rs = (\sigma_B t)^{-1} \tag{2.6}$$

Formülde σ_B, filmin hacim DC iletkenliğidir. t'yi elimine ederek optik geçirgenlik ve yüzey direnci arasında bir bağıntı elde edebiliriz.

$$T = e^{-\alpha/\sigma_B R_S} \tag{2.7}$$

2.4 bağıntısı kullanılarak optik geçirgenlik ve yüzey direnci arasındaki ilişki bağıntı (2.8) ile ifade edilir.

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s}\frac{\sigma_{Op}}{\sigma_B}\right)^{-2} \tag{2.8}$$

Bu bağıntıda optik geçirgenlik ve yüzey direnci arasındaki ilişki σ_B/α tarafından belirlenir ve bu ifade FOM (performans katsayısı) olarak tanımlanır. FOM değerinin düşük yüzey direnci, yüksek optik geçirgenlik için yüksek değerde olması istenir. Denklem 2.8 kalın filmler için uygulanırken ince filmlerde bu bağıntı çalışmaz. Çünkü ince filmlerin optik geçirgenlikleri çok yüksektir ve bu denklem % 90 civarındaki optik geçirgenlik için uygulanamaz. Böyle bir durumda DC iletkenlik artık kalınlıktan bağımsızdır ve sızıntı teorisi geçerli olur. Sızma durumu nanoyapı filmin kalınlığı 1 nm'den kalın olduğunda ortaya çıkar ve iletkenlik 40 nm kalınlığa kadar artmaya devam eder. Bu kalınlık değerinden sonra hacim benzeri iletim geçerli olur.

$$\sigma_{DC} \propto (t - t_c)^n \tag{2.9}$$

Burada t kalınlık iken, t_c kritik kalınlıktır ve sızıntı eşiğini ifade eder. n ise sızıntı üssüdür ve $t - t_c \approx t$ olarak ifade edilir. İnce filmler için optik geçirgenlik ile yüzey direnci arasındaki ilişki yeni bir bağıntı ile açıklanır.

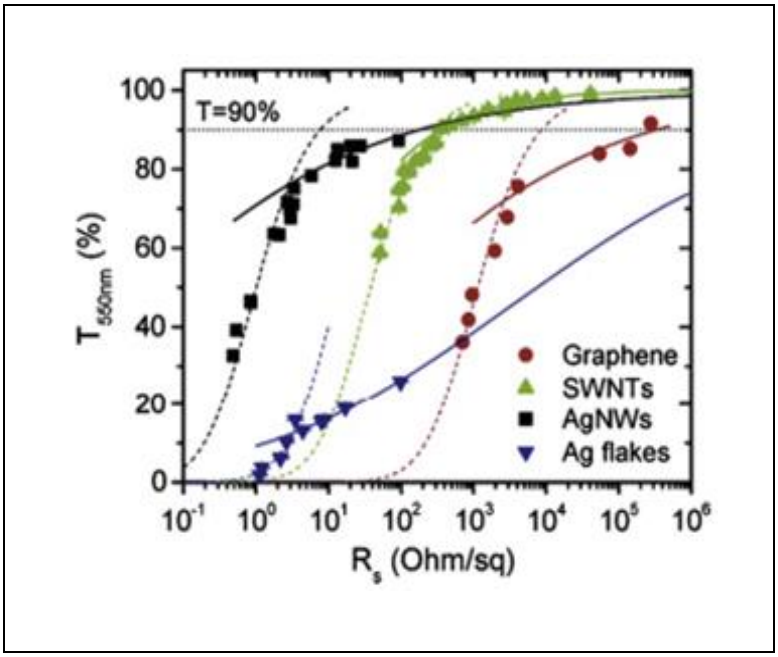
$$T = \left[1 + \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z_0}{R_s}\right)^{\frac{1}{(n+1)}}\right]^{-2} \tag{2.10}$$

Bağıntıda π, FOM olarak tanımlanır.

$$\Pi = 2\left[\frac{\frac{\sigma_{,B}}{\sigma_{Op}}}{\left(Z_0 t_{min}\sigma_{Op}\right)^n}\right]^{\frac{1}{(n+1)}} \tag{2.11}$$

Düşük n değerlerinde bağıntı 2.8 ve 2.10 birbirine eşit olur ve düşük yüzey direnci ile birlikte yüksek optik geçirgenlik elde edilir.

Farklı saydam iletken filmlerin karşılaştırılması denklem 2.11 kullanılarak yüzey direnci ve optik geçirgenlik arasındaki ilişkinin belirlenmesiyle yapılabilir. Şekil 2.20, farklı nanoyapıların oluşturduğu filmlerin yüzey dirençlerinin bir fonksiyonu olarak optik geçirgenliklerini göstermektedir. Buna bağlı olarak Tablo 2.4'de bu nanoyapıların FOM değerleri gösterilmektedir. Hacim yapıda FOM değeri için AgNWs > Ag levha > SWNTs > grafen sıralaması elde edilirken, sızıntı yapıda AgNWs > SWNTs > Grafen > Ag levha sıralaması elde edilir [127, 130].



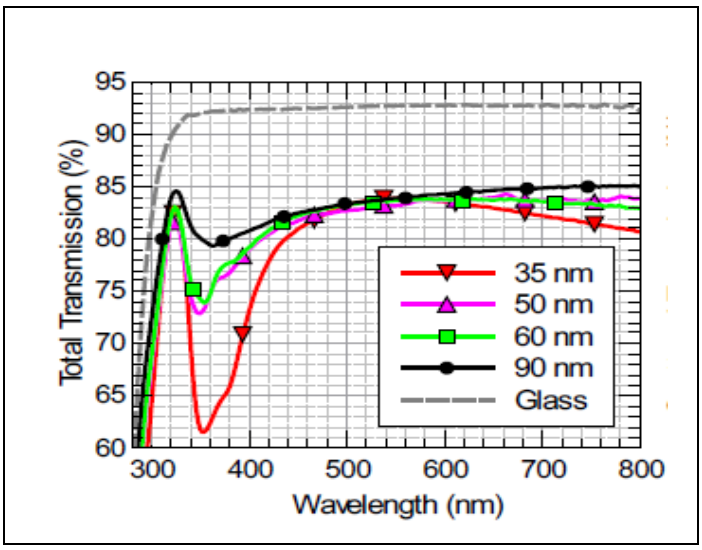
Şekil 2.20: İnce filmlerin yüzey dirençlerinin bir fonksiyonu olarak optik geçirgenlik grafiği (550 nm).

Tablo 2.4: Farklı Saydam İletken Elektrot Materyallerinin FOM Değerleri.

Materyal	σ_B / σ_{Op}	π	n	σ_{Op} (S/m)	t_{min} (nm)	D (nm)
$AgNW_s$	415	31.7	1.9	6472	160	85
$SWNT_s$	11.2	18.2	1.0	1.6×10^{-4}	40	20
Grafen	0.7	3.5	3.1	3.3×10^{-4}	20	10
Ag levha	35	1.4	4.0	6790	1300	360

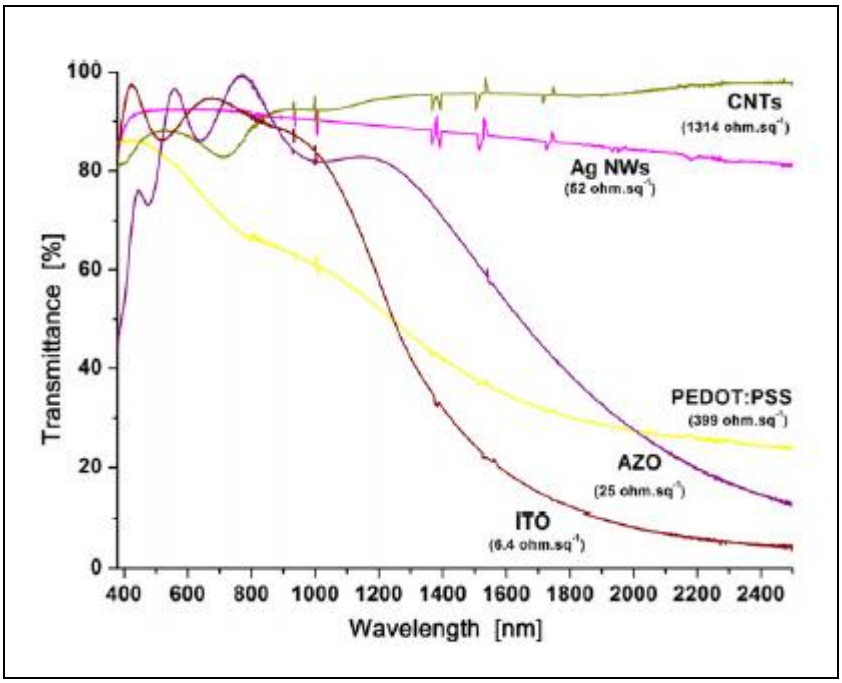
2.3.5.3.3. Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Özellikleri

Metal koloidlerin parlak renkleri elastik ışık saçılması sonucuyla oluşan bir durumdur. Elektromanyetik alan bir metalik nanoparçacığı etkilediği zaman, metalin hem serbest hem de bağlı elektronlarını toplu olarak harekete geçirir. Bu etki bazı spektral bölgelerde parçacık boyutuna bağlı olarak elektronik ve geometrik olarak rezonansa sebep olur. Böyle bir polarizasyon, eğer parçacık boyutu gelen dalgaboyu değerinin katıysa meydana gelir. Bu durumda çok dar pikler sönüm ve saçılım verimine eklenir. Bu olay dielektrik fonksiyonu ile sonuçlanan Drude–Lorentz–Sommerfeld formülü ile tanımlanır. Metallerde ise, serbest elektronlar dielektrikliği bastırırlar ve gelen ışık hacim plazmonları yerine yüzey plazmonlarını uyararak yüzey plazmon rezonans olayı gerçekleşir. Yüzey plazmonları, metal ve onu çevreleyen dielektrik ortam arasındaki elektriksel geçirgenlik farkından gelmektedir [127]. Yüzey plazmonları yüzeyle sınırlıdır ve ışığa karşı gösterdikleri tepki geometrilerine bağlıdır**.** Şekil 2.21'de farklı çaplardaki nanotellerin görünür dalgaboyundaki geçirgenliği gösterilmektedir. 440 ve 800 nm dalgaboyu arasındaki spektral homojenken, 350 nm'de nanotellerin çapına bağlı olarak güçlü bir soğurma meydana gelir [131]. Bu güçlü soğurma yüzey plazmon rezonansı olarak tanımlanan toplam elektron salınımından kaynaklanmaktadır. Ve yüzey plazmonları yüzey pürüzlülüğü, domain sınırları ve diğer bazı kusurlar tarafından sönümlenebilir**.**



Şekil 2.21: Farklı çaplardaki gümüş nanotellerin optik geçirgenlik grafiği.

Şekil 2.22'de görünür ve yakın kızıl ötesi (Vis-NIR) bölgede farklı saydam iletkenlerin geçirgenlik spektrumu gösterilmektedir. AgNWs ve CNTs görünür bölgede 2000 nm'ye kadar yakın kızılötesi bölgede saydam özellik gösterirken ITO ve AZO nun geçirgenliği plazma fekansına bağlı olarak yakın kızılötesi bölgede aniden düşer [127].



Şekil 2.22: AgNWs, CNTs, AZO ve ITO'ya ait Vis-NIR geçirgenlik spektrumu.

Gümüş nanoteller için diğer önemli optik parametre ışığın saçılımıdır. Gelen ışığın geri yansıması gümüş nanotel yapıda meydana gelen optik geçirgenlik kaybına yol açar. Ayrıca materyalin kendisine bağlı olarak değişen yansıma kırınımının gradyanı geri yansıma ile birleşerek optik geçirgenliğe etki eden diğer bir faktördür. Geçen ışığın saçılması materyalin optik bulanıklılık derecesi olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle bulanıklık faktörü (HF) bir materyalin yayılım geçirgenliğinin direk geçirgenliğine oranıdır ve bağıntı 2.2 ile ifade edilir.

$$HF = \frac{\text{İleri yayılan ışık}}{\text{Geri saçılan ışık} + \text{İleri yayılan ışık}} \times 100 \qquad (2.12)$$

Gümüş nanotelleri % 2-30 gibi geniş bir optik bulanıklılık aralılığında üretmek mümkündür. Bu geniş aralık, üretilen gümüş nanotel elektrotların çoğu uygulamada kullanılmasına olanak sağlar. Gösterici uygulamaları için % 2 değerinin altında HF değeri idealken güneş pilleri için aktif katmanda ışık yolunu uzatarak daha yüksek fotovoltaik verime yol açtığı için daha yüksek HF değeri gereklidir. Çalışmalarda genellikle üretilen elektrotun optoelektriksel performansını gösteren FOM değeri hesaplandığı için HF hesaplamalarına gerek duyulmaz. Fakat son çalışmalarda artık optik bulanıklılığın işlevselliği ve önemi üzerinde durulmaktadır. Ayrıca optik bulanıklılık gümüş nanotellerin yoğunluğu, çapı gibi parametrelere ve kaplama metodu, kaplama sonrası yapılan işlemlere bağlıdır [132].

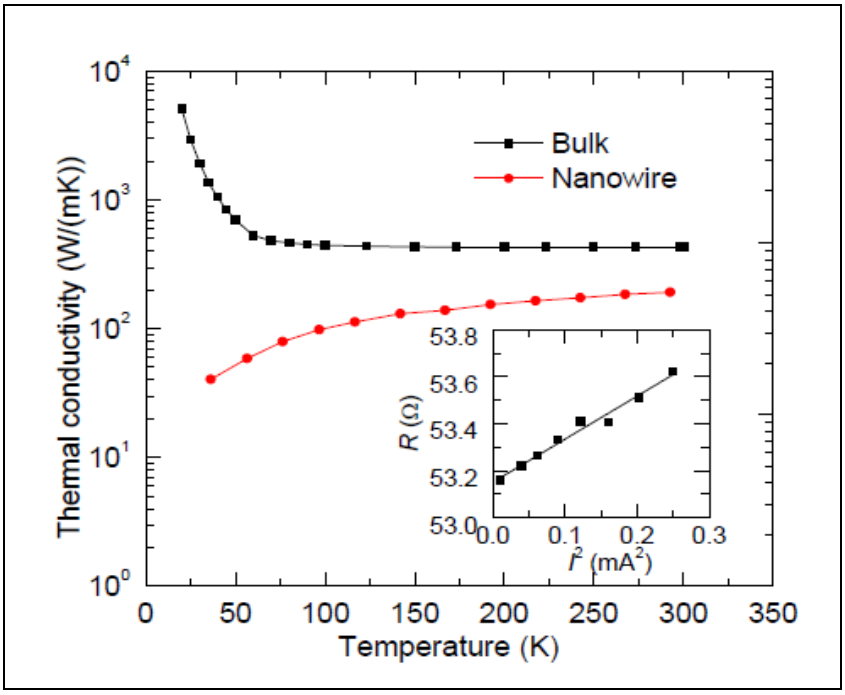
2.3.5.3.4. Gümüş Nanotel Elektrotların Termal Özellikleri

Metalik nanotellerin termal karakterizasyonları, onların sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlikleri ve termal iletkenlikleri ile açıklanır. Metalik nanotellerin termal ve elektriksel iletkenlikleri Wiedemann–Franz bağıntısıyla ifade edilir.

$$L = K/(\sigma T) \tag{2.13}$$

Bağınıtıda K termal iletkenliği, σ elektriksel iletkenliği göstermektedir. Gümüş nanotellerin termal iletkenlikleri 290 K'de hacim termal iletkenliklerinden % 55 oranında düşüktür. Gümüş nanotellerde, hacim gümüşte olan fonon-elektron saçılması yerine tanecik sınırı ve yüzey saçılımı gibi yaygın yapısal saçılma meydana gelir. Bu saçılmalar elektron serbest yolunu engeller, elektriksel iletkenliğin ve dolayısıyla termal iletkenliğin azalmasına sebep olur [133]. Bunun sonucunda nanotellerin Lorentz sayısı (L) metallerin hacim Lorentz sayısından % 25 daha küçüktür [134]. Şekil 2.23'deki grafikte görüldüğü gibi gümüş hacim yapının termal iletkenligi sıcaklığın azalmasıyla artarken, gümüş nanotellerin termal iletkenliği sıcaklığın azalmasıyla azalır. Hacim gümüşler için termal iletkenlik, sıcaklık 20 K'e düştüğü zaman 10 kat daha fazla artar. Fakat gümüş nanotellerde sıcaklık 35 K'e düştüğü zaman termal iletkenlik % 79 azalır. Hacim gümüş yapı için yapısal saçılma nadir olarak gerçekleşir ve fonon saçılması elektron iletimini

baskılar. Fonon elektron saçılmasını içeren uyarılmış fonon sayısı sıcaklığın azalmasıyla azaldığı için kısa dalga fononları devre dışı olur. Böylece hacim gümüşün termal iletkenliği azalan sıcaklık ile artar. Gümüş nanoteller için hem yapısal saçılma hem de fonon saçılma elektron iletiminde önemli rol oynar. Sıcaklık azaldığı zaman fonon saçılması azalır fakat yapısal saçılma hala vardır ve elektron geçişini baskılar. Ayrıca elektronların sıcaklık kapasiteleri sıcaklık çok yüksek olmadığı zaman sıcaklıkla lineer olarak azalır. Bunun sebebi gümüş nanotellerin termal iletkenliğinin azalan sıcaklık ile azalmasıdır. Bu durum nikel, altın ve platinyum nanofilmlerde ve alaşımlarda da görülür [133].



Şekil 2.23: Hacim gümüş ve gümüş nanotellerin sıcaklığa bağlı termal iletkenliklerini gösteren grafik. (Ek grafik gümüş nanotellerin termal iletkenlik ölçümleri boyunca 290 K'de elektriksel akım alanı ve elektriksel direnç arasındaki lineer ilişkiyi gösterir. Eğri R= 53.15+ 1.833×I^2 ile tanımlanır.)

Ayrıca termal tavlamada gümüş nanotellerin gösterdiği termal özellikler, elektriksel dirençlerinin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynar. Termal tavlama nanoteller arasındaki eklemlerde olan kontakların kaynamasını sağlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Termal tavlama nanotel yapının direncini düşürerek elektriksel

iletkenliğe katkıda bulunur. Fakat belirli bir seviyenin üzerinde yapıldığı zaman nanotellerin bozulmasına sebep olur. Yapılan çalışmalarda Au, Cu, Pt ve Ag nanotellerin belli değerin üzerinde uygulanan termal tavlamayla kırıldıkları gözlenmiştir. Bu durum nanotel yapının elektriksel iletkenliğine zarar verir [135]. Kritik sıcaklıkta meydana gelen kararsızlık nanotelin doğası, çapı ve kristal yapısına bağlıdır [127].

2.3.5.3.5. Gümüş Nanotel Elektrotların Mekanik ve Yapısal Özellikleri

Günümüzde araştırmacılar esneyebilen elektronik uygulamalarında kullanılmak üzere esneyebilen saydam iletken elektrot üretimi üzerine büyük çaba sarfetmektedirler. Yaygın olarak kullanılan ITO elektrotlar, yüksek optik geçirgenliğe ve düşük yüzey direncine sahip olmalarına rağmen yüksek maliyete ve kırılgan bir yapıya sahip oldukları için esneyebilen uygulamalar için uygun değillerdir. Dokunmatik ekran ve düz panel gösterici endüstrisinin hızlı gelişimi indiyum kıtlığına sebep olmuştur ve bu durum ITO maliyetinin artışı ile sonuçlanmıştır. ITO filmler büküldüklerinde, sahip oldukları zayıf mekanik dayanıklılıkları nedeniyle yapılarında sık sık çatlamalar meydana gelir [136].

Metal nanoyapılar arasında metalik nanoteller, esneyebilir ve katlanabilir elektronikler için umut vadeden adaylar olarak görülürler. Çoğu araştırmacı ITO'nun alternatifi olarak metalik nanotellerin saydam iletken elektrot uygulamalarına odaklanmıştır. Gümüş nanoteller, esnek yüzeyler üzerine uygun maliyetli olarak kaplanabilmelerinin yanısıra ölçeklenebilir rulo kaplama tekniği ile kaplanabilmekte ve organik güneş pili, boya tabanlı güneş pili, organik ışık yayan diyod, polimer ışık yayan diyod ve dokunmatik ekran gibi çeşitli elektronik cihazlarda kullanılmaktadırlar [125]. Fakat gümüş nanotellerin katlanabilir elektronik uygulamaları üzerine çok az araştırma yapılmıştır. Bunun sebebi genellikle kısa uzunluğa sahip nanotellerin kullanılmasıdır. Kısa uzunlukta (1 –20 μ m) nanotel kullanımı, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik uyumun birlikte elde edilmesini engeller [137].

Metal nanotellerin yüksek görünüş oranları, yüksek elektriksel iletkenlik ve aynı zamanda mekanik uygunlukları için önemli bir faktördür. Yüksek iletkenlik ve yüksek esnekliğin her ikisini birden elde etmek genellikle zordur. Çünkü yüksek elektriksel iletkenlik elde etmek için nanotel yoğunluğu arttırıldığında esneklik aniden azalır ve

gümüş nanotel ağı tek bir nanotelin sahip olduğu mekanik esnekligi kaybeder. Ve nanotel ağı ince metal film gibi davranır. Bu problem ancak çok uzun nanotel kullanımıyla çözülmüştür. Uzun nanotellerin oluşturduğu bir ağda yüksek iletkenlik elde etmek için daha az sayıda nanotel yeterli olur ve uzun nanoteller daha iyi mekanik özellik sağlar. Mekanik uygunluk, yüksek performansa sahip esneyebilen elektronik uygulamaları gerçekleştirmek için çok önemli bir faktördür. Yapılan bir araştırmada çok uzun gümüş nanoteller düşük yoğunlukta kullanılarak yüksek iletkenlik ile birlikte % 460'ın üzerinde gerilmeye sahip yüksek performanslı elektrot üretimi başarılmıştır. Bu değer gerilebilen ilgili materyalleri, CNT ve grafen gibi karbon tabanlı nanomateryalleri ve diğer nanomateryal tabanlı cihazların gerilim değerlerini geride bırakmıştır [138].

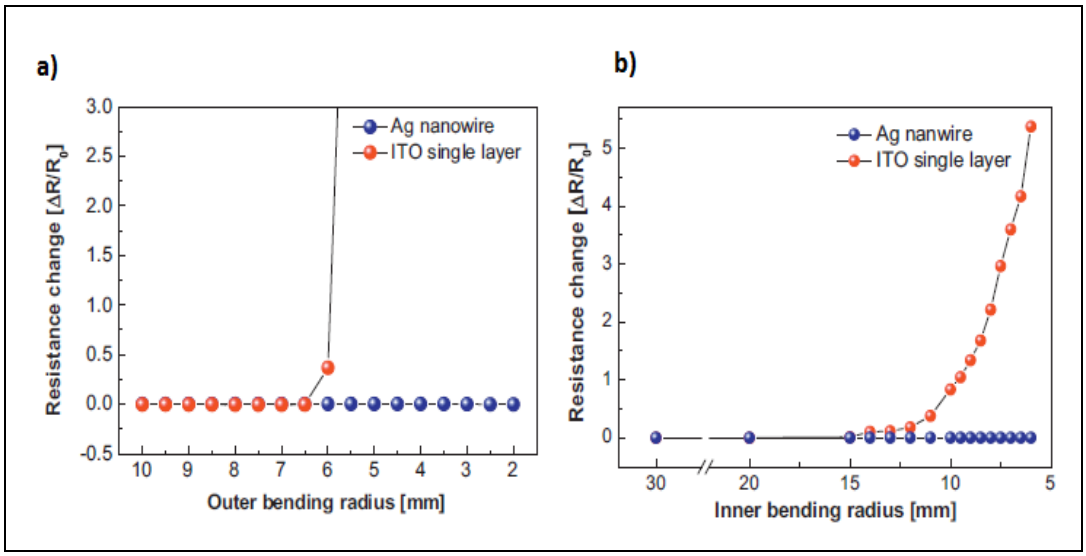
Gümüş nanotel elektrotların mekanik özellikleri genellikle basit bükülme testi ile analiz edilmektedir. Gümüş nanotel elektrotların esneyebilen uygulamalarda kullanılabilmesi için mekanik özelliklerini iyi anlamak gerekir. Yapılan bir çalışmada renksiz poliamid (CPI) altkatman üzerine kaplanmış gümüş nanotel elektrodun, iç/dış bükme ve germe testi uygulandıktan sonra 2.14 bağıntısıyla bükülme yarıçapı hesaplanarak mekanik sağlamlığı analiz edilmiştir. Bağıntıda L, dL/L, h_s sırasıyla ilk uzunluk, uygulanan gerilim ve altkatman kalınlığını göstermektedir. 5 mm değerinde hem iç hem dış bükülme yarıçapı ile gümüş nanotel elektrot, yüksek esnekliği sebebiyle bükülme testine karşı yüksek direnç göstermiştir.

$$Bükülme\ yarıçapı = \frac{L}{2\pi\sqrt{dL/L - \pi^2 {h_s}^2/12L^2}} \tag{2.14}$$

Ayrıca 2000 kez iç ve dış bükülme testinden sonra direnç değişiminin ($\Delta R/R_0$) sabit kaldığı anlaşılmıştır. Böylece katlama ve gerilme testi ile gümüş nanotel elektrodun yüksek esneme özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Bağıntı 2.15 ile hesaplanan bükülme geriliminin, 2 mm dış bükülme yarıçapına kadar dirençte herhangi bir değişiklik gözlenmeksizin, % 240 olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık ITO'nun 6 mm bükülme yarıçapında $\Delta R/R_0$ değerinde ani bir yükseliş görülmüştür. 5 mm iç bükülme yarıçapında ise benzer şekilde gümüş nanoteller yalnızca ~ 0.008 değerinde düşük bir direnç değişimi gösterirken, ITO 15 mm iç bükülme çapında ani bir direnç yükselişi göstermiştir [136].

Şekil 2. 24'deki grafikler gümüş nanotel filmin iç ve dış bükülme çapına göre direnç değişimini göstermektedir.

$$Gerilim = \frac{h_s}{2R} \tag{2.15}$$



Şekil 2.24: Poliamid altkatman üzerine kaplanmış AgNWs filmin a) iç bükülme, b) dış bükülmeye karşı direnç değişimi grafiği.

Gümüş nanotellerin mekanik özelliklerinin yanı sıra yapısal özellikleri de elektronik uygulamalar için çok önemlidir. Nanotel filmlerin morfolojisi büyük oranda kaplama tekniklerine bağlıdır. Günümüzde uygulanan kaplama tekniklerinin çoğu üretilen nanotel filmlerde yüksek pürüzlülüğe sebep olmaktadır ve bu durum cihaz performansında düşüşe yol açmaktadır. Yüksek pürüzlülük tellerin düzlem dışı yönelerek düzlemsel kaplanmamış olmasının yarattığı bir durumdur. Ayrıca nanoteller arasında boşlukların olması da yüzey pürüzlülüğüne sebep olan diğer bir yapısal faktördür [139]. Düzlemsel olmayan nanotel ağında sızıntı akım, kısa devre gibi istenmeyen olaylar yüksek yüzey direnci ile sonuçlanır [127]. Bu da elektrotun elektriksel performansını ve böylece kullanıldığı cihazın verimini düşürür. Araştırmacılar yüzey pürüzlülüğünü düşürmek için polimer kaplama, mekanik baskılama, termal tavlama, iyileştirme gibi yöntemler kullanarak yüzey pürüzlülüğünü minimize etmeye çalışmışlardır [23, 125, 126].

2.3.5.3.6. Gümüş Nanotel Elektrotların Dezavantajları

Gümüş nanotel elektrotlar düşük maliyet, yüksek elektriksel ve optik performans, esneklik gibi avantajlarının yanısıra olumsuz özelliklere de sahiptir. Gümüş nanotel elektrotların sahip olduğu problemler onların OPV cihazlarda kullanımını sınırlandırmaktadır.

Gümüş nanotel elektrotların en önemli dezavantajı yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olmalarıdır. Yüzey pürüzlülüğü cihaz uygulamalarında önemli bir parametredir. Daha önce de bahsedildiği gibi pürüzlülüğe sahip bir gümüş nanotel ağı cihaz uygulamalarında kullanıldığı zaman sızıntı akıma ya da kısa devreye sebep olur. İşlem görmemiş gümüş nanotel ağının yüzey pürüzlülüğü 100-200 nm civarındadır. Cihaz uygulamalarında aktif katman kalınlığı genellikle nanotel yüzey pürüzlülüğünden daha düşüktür [124]. Bu nedenle pürüzlülüğü minimum düzeye kadar azaltmak gerekir [127].

Gümüş nanotel filmlerin diğer bir dezavantajı hava ve suya maruz kaldıklarında kolayca okside olmalarıdır. Meydana gelen oksidasyon gümüş nanotellerin arasındaki eklem-eklem direncinin de etkisiyle yüzey direncinin ve pusluluğun artmasına yol açar [140]. Gümüş nanotel filmlerin uzun süreli kararlılığını sağlamak için oksidasyonu engellemek gereklidir. Polivinil alkol, poliakrilatlar ve cam elyaf katkılı reçineler gümüş nanotellerin termal ve kimyasal kararlılıklarını sağlamak için kullanılırlar. Fakat polimer tabanlı koruyucu katmanlar elektriksel olarak yalıtkan oldukları için ve kalın kaplama oluşturdukları için gümüş nanotellerin eletriksel özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle gaz geçirmez, iletken, esnek ve ince koruyucu materyallerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Son yıllarda grafen ve rGO gibi iki boyutlu materyaller yaygın olarak gümüş nanotellerin oksidasyonunu engellemek ve teller arasındaki eklem direncini azaltmak için kullanılırlar [140]. Grafen çok iyi bir gaz bariyeri olmasının yanısıra ince, esnek, elektriksel ve optik özellikleri açısından oldukça gelişkin bir malzemedir [141].

Elektronlar gümüş nanotellerin eklemlerinden geçmek zorundadırlar. Bu nedenle nanotel filmlerin eklem dirençlerinin, yüzey dirençlerine büyük etkisi vardır. Gümüş nanotellerin eklem direnci, yüzeylerinde bulunan yalıtkan PVP ajanından ve gümüş nanotellerin zayıf kontaklarından dolayı dolayı genel olarak 1 GΩ gibi yüksek bir değere sahiptir. Araştırmacılar gümüş nanotellerin eklem dirençlerini düşürmek için bir çok

yöntem denemişlerdir. Bunlar termal tavlama, mekanik baskı, hidroklorik asit uygulama, elektrokimyasal tavlama, lazer baskı yöntemleridir. Ayrıca altın, çinko oksit, titanyum oksit, ITO, grafen, GO, rGO gibi nanoparçacıklar ve PEDOT:PSS gibi polimerler ile kaplama yapılarak eklem direnci azaltılmaktadır.

Gümüş nanotel filmlerin elektriksel karakterizasyonu işleminde film ile nanoboyuttaki iletken problar arasında sağlıklı elektriksel iletkenlik sağlamak önemlidir. Fakat gümüş nanoteller arasında bulunan geniş boş alanlar cihazda açık devre hattına sebep olduğu için nanoboyutlu prob ile gümüş nanotel film arasındaki elektriksel iletkenlik zayıftır [139].

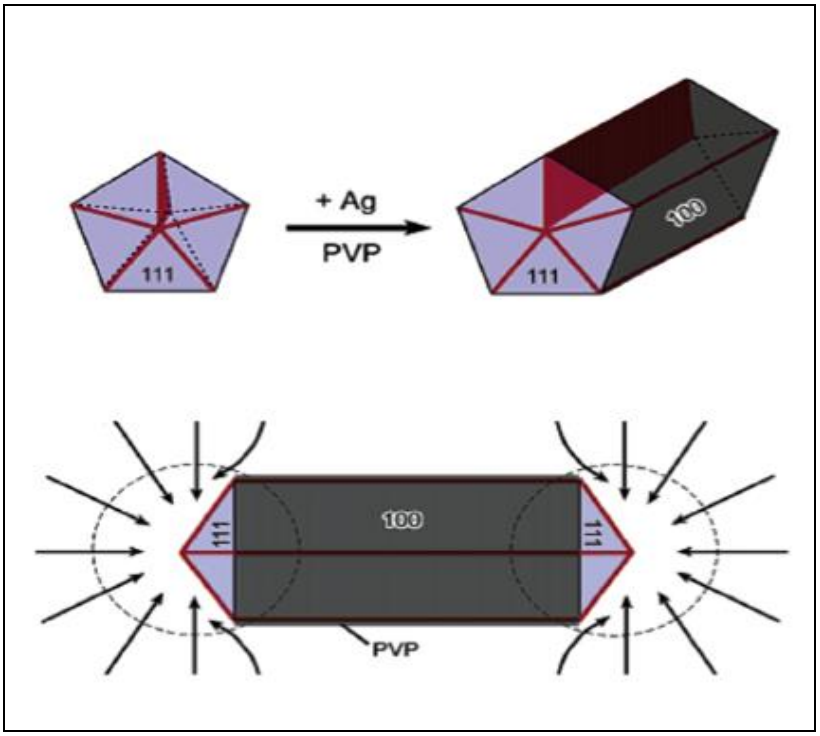
Gümüş nanotellerin diğer bir problemi altkatmana yapışkanlıklarının zayıf olmasıdır. Bu durum gümüş nanotellerin cihaz uygulamarını engellemektedir. Bu problem, organik materyaller kullanılarak ince film kaplama yöntemi ile çözülebilmektedir [127].

2.3.5.3.7. Gümüş Nanotellerin Sentezi

Gümüş nanotelleri üretmek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar polyol metod, mikrodalga metodu, UV ışınlama tekniği ve kalıp tekniğidir. Bu yöntemler arasında düşük maliyet ve büyük ölçekli üretim avantajı nedeniyle polyol yöntemi en ideal yöntem olarak düşünülmektedir. Polyol metodu, Xia ve araştırma grubu tarafından geliştirilerek şekil kontrollü gümüş nanotel sentezi başarılmıştır. Polyol metodunda çözücü ve indirgeme ajanı olarak etilen glikol, sabitleme ajanı olarak PVP ve gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat ($AgNO_3$) kullanılmaktadır. Polyol sentez tekniği yüksek sıcaklıkta etilen glikol tarafından polivinilprolodin varlığında gümüş tuzunun indirgemesini içerir. Sentezin ilk aşamasında, etilen glikol içindeki platin klorürün indirgenmesiyle platin nanoparçacıklar şekillenir. Bu platin nanoparçacıklar tohum olarak davranırlar, $AgNO_3$ ve PVP'nin de eklenmesiyle gümüş tekdüze nanoteller oluşturacak şekilde büyümeye başlar. Solüsyon tabanlı polyol sentezi, belirgin şekilli tek boyutlu gümüş nanoparçacıkları üretmek için en başarılı tekniklerden birisidir. Polyol metodu ile sentezlenen gümüş nanotellerin elektriksel iletkenlikleri yaklaşık 0.8×10^5 S/cm'dir. Ve

bu gümüş nanotellerin oluşturduğu iki boyutlu film % 80 ışık geçirgenliği ile 10-20 Ω/□ gibi düşük bir yüzey direncine sahiptir.

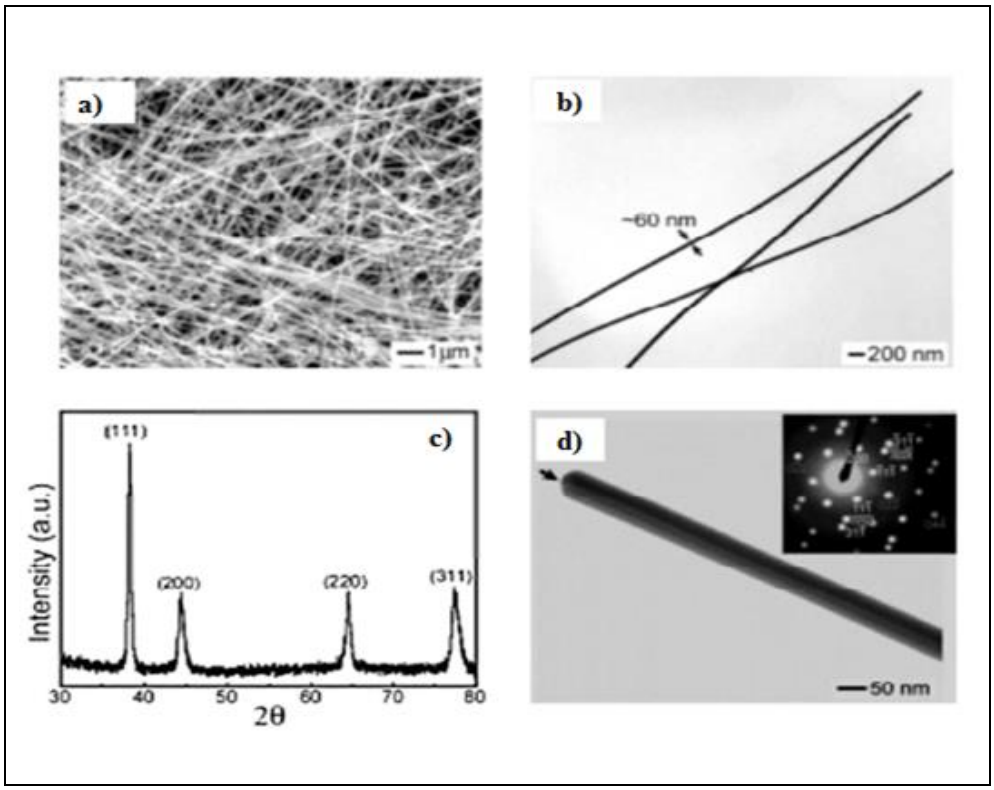
Şekil 2.25, polyol metodu ile sentezlenen gümüş nanotellerin büyüme mekanizmasını göstermektedir. Büyüme mekanizmasında iki en önemli bileşen on yüzlü şekle sahip çoklu ikiz parçacık ve PVP'dir. Çoklu ikiz parçacık (111) yüzeyinden bağlı 5 katlı simetriye sahiptir. İkiz tanecik sınırları yüksek enerjiye sahiptir ve bu enerji Ostwald büyüme işlemi süresince gümüş atomlarını tanecik çevresine çeker. İkiz sınırlar üzerindeki gümüş atomların kristalizasyonu, çoklu ikiz parçacıkların tek yönde büyümesine yol açarak çubuk şekilli nanoyapıların oluşmasını sağlar. Ve daha sonra büyüme iki düzlemde sınırlandırılarak gümüş nanoteller oluşur [142].



Şekil 2.25: Polyol metodu ile sentezlenen gümüş nanotellerin büyüme mekanizmasının şematik gösterimi.

Gümüş nanotellerin büyüme mekanizmasında PVP çok önemli bir rol oynar. PVP, (100) yüzeyi ile kuvvetli bir etkileşime girerken (111) yüzeyi ile zayıf bir etkileşime girer. Böylece (111) yüzeyinde daha hızlı bir büyüme gerçekleşerek tek boyutlu tel yapısı şekillenir. Şekil 2.26 a) ve b)'de SEM ve TEM görüntüsünden de görüldüğü gibi polyol

sentezi ile 30-60 nm çapında, 1-50 µm boyunda gümüş nanotellerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.26 c)'de gümüş nanotellerin X ışınımı kırınımı (XRD) grafiği gösterilmektedir. XRD analizi ile gümüşün yüzey kübik merkezli (fcc) olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.26 c)'deki TEM görüntüleri ise gümüş nanotellerin ortasındaki (111) ikiz düzlemini açıkça göstermektedir. İkiz sınır her bir telde boylamasına düz bir çizgi olarak devam eder. Ayrıca 5 katlı ikiz yapılar gümüş nanoparçacıkların nanoçubuk ya da nanotele dönüştürme işlemi için gerekli olan iç sınırlamayı sağlar [143].



Şekil 2.26: Polyol yöntemiyle sentezlenen gümüş nanotellerin a) SEM görüntüsü, b) TEM görüntüsü, c) XRD grafiği ve d) Tek bir gümüş nanotelin TEM görüntüsü ile mikro kırınım deseni.

2.3.5.3.8. Gümüş Nanotel Saydam İletken Filmlerin Üretim Teknikleri

Yüksek performansa sahip saydam iletken elektrotlara ve dolayısıyla nanoyapıların kullanımına artan şekilde ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle hem rastgele hem de sıralı nanotel yapı oluşturmak için basit, düşük maliyetli ve sağlıklı kaplama yöntemlerinin

geliştirilmesi gerekmektedir. Nanoyapı ile ağ oluşturulması opto-elektronik özellikleri kontrol etmek için önemli bir aşamadır.

Yüksek görünüm oranına sahip gümüş nanoteller en ilgi çekici materyallerden birisidir. Görünüm oranı maksimum düzeyde olan gümüş nanoteller kullanılarak homojen olarak dağılmış iletken kanalların oluşturduğu film en yüksek optik geçirgenlik ile en düşük yüzey direncine sahip olur. Homojen bir ağ ile oluşturulmuş elektrot üzerinde boydan boya elektron akışı olur ve homojen yapı yansıma kayıplarını engeller [144]. Ve böylece düşük yüzey direncine sahip filmler elde edilerek yüksek iletkenlik sağlanır. Nanotel ağı kolay ve düşük maliyetli olarak fırça ile boyama, sprey kaplama, spin kaplama, L-B kaplama, daldırma ile kaplama, EHD sprey kaplama gibi solüsyon tabanlı kaplama yöntemleri kullanılarak üretilebilir [126, 144-148]. Bu teknikler düşük sıcaklık kaplama prosesine (<200 °C) uyumlu tekniklerdir ve vakum gerektirmezler. Fakat yüzey pürüzlülüğü düşük, homojen gümüş nanotel ağ elde etmek her kaplama tekniği ile mümkün olmamaktadır. Bu tekniklerden EHD sprey kaplama, L-B ve fırça ile boyama tekniği ile homojen film üretmek mümkündür. Tablo 2.5'de görüldüğü gibi en yüksek optoelektronik performans yüksek FOM değerleriyle homojen film üretilmesine olanak sağladığı için döndürme ile kaplama ve sprey kaplama teknikleriyle elde edilmiştir. Fakat bu iki teknikte istenilen optoelektronik özelliklerin elde edilebilmesi için kaplamanın çok sayıda tekrarlanması ve atık materyalin fazla olması sebebiyle saydam iletken film üretimi yüksek maliyetle sonuçlanmaktadır. Damlatma tekniği ile üretilen filmlerde solventin buharlaştırılması aşamasında halka etkisi olarak bilinen homojensizlik görülür. Ayrıca koloidal solüsyonlar ile hazırlanan ince filmleri optik ve elektriksel açıdan optimize etmek için çoğu zaman kaplamanın sayısız kez tekrarlanması gerekir. Bu nedenle kaplama yönteminin kolay ve kısa sürede tekrar edilebilir olması önemlidir [127].

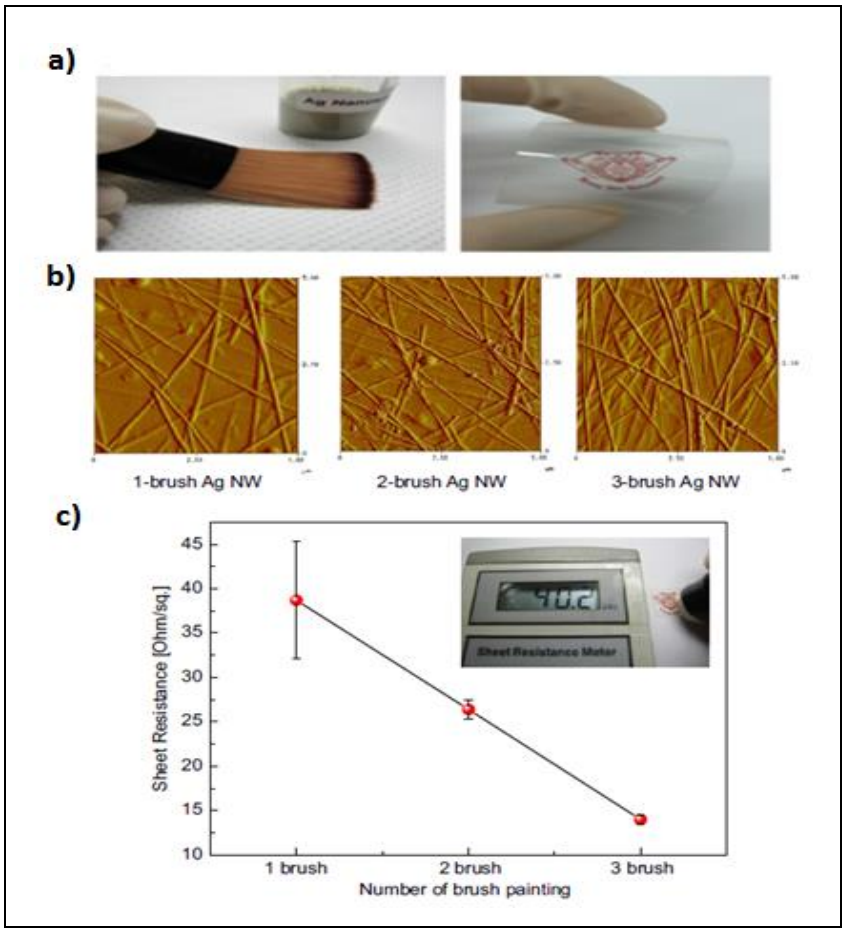
Tablo 2.5: Solüsyon Tabanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

AgNWs Film Kaplama tekniği	T (%)	Rs (Ω/□)	FOM	Referans
Döndürme ile Kaplama	84.84	21.76	98.54	[136]
	89	9.7	323	[144]
	66.25	7.16	116	[149]
	95	16	453	[23]
	93	13	392	[150]
	86	16	150	[4]
	80.4	10.8	151	[126]
	92	9	491	[151]
Sprey Kaplama	83.9	33.2	62	[152]
	67.9	15.15	58	[153]
	83	15	128	[154]
	80.4	10.8	148	[126]
	86	30	80	[155]
	87	11	237	[124]
	89	16.3	196	[156]
Fırça ile Boyama	82	14	74	[157]
	81.8	26.4	69	[145]
	80.48	13.96	114	[158]
EHD Sprey Kaplama	80	11	145	[148]
Daldırma ile Kaplama	85	15	148	[159]
	83	10	193	[147]

2.3.5.3.9. Fırça ile Boyama Tekniği

Fırça ile boyama yöntemi, solüsyon içindeki materyali kaplamak için uygulaması kolay ve düşük maliyetli bir tekniktir. Şekil 2.27 a)'da polietilen tereftalat (PET) üzerine uygulanan fırça ile boyama tekniği gösterilmektedir. Bu yöntemle altkatmana paralel şekilde yönelmiş gümüş nanotellerin oluşturduğu bir ağ elde etmek mümkündür. Şekil 2.27 b)'de görüldüğü gibi gümüş nanotel yoğunluğu fırça darbe sayısı ile arttırılabilir. Şekil 2.27 c)'de görüldüğü gibi fırça darbe sayısının artmasıyla iletkenlik artar, optik geçirgenlik azalır. Fırça ile boyamanın kesme gerilimi yüzünden, gümüş nanotel ağı birbine bitişik tel-tel ekleme ve dolayısıyla pürüzsüz bir yüzeye sahip olur. Böylece bu

teknik ile düşük yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey direnci elde edilebilir. Fakat fırça ile boyama tekniğinde yüksek miktarda atık malzeme olması yüksek maliyete sebep olur. Söz konusu teknik kullanılarak en yüksek performansa sahip saydam iletken elektrot 14 Ω/□ yüzey direnci ve % 82 optik geçirgenlik ile elde edilmiştir [145, 157].



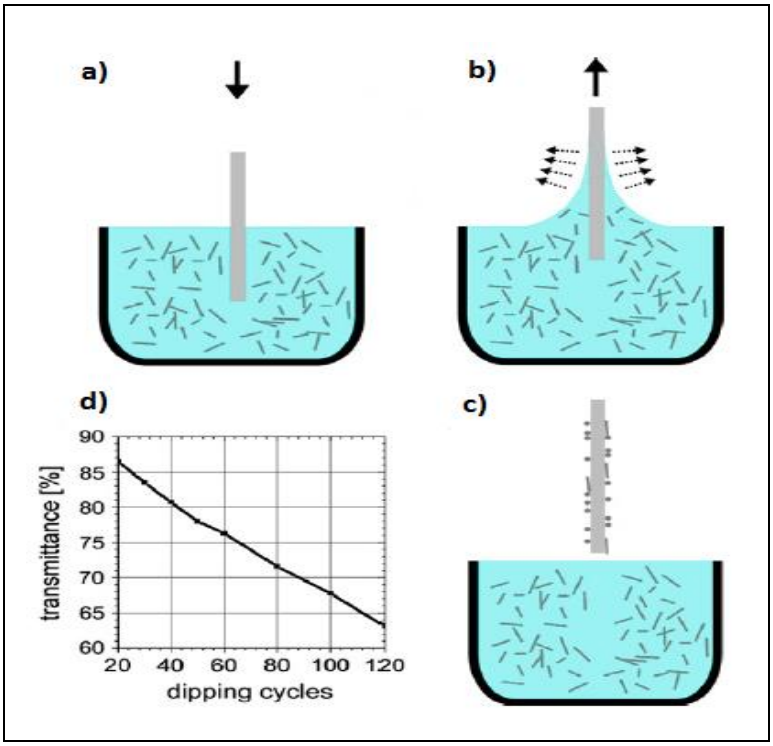
Şekil 2.27: a) Gümüş nanotellerin PET üzerine fırça ile boyama işleminin görüntüsü, b) Fırça darbe sayısına göre AgNWs filmin AFM görüntüsü ve c) yüzey direncini gösteren grafik.

2.3.5.3.10. Daldırma ile Kaplama Tekniği

En basit ve yaygın yöntemlerden birisi olan daldırma ile kaplama yöntemi alt katmanın kaplama solüsyonuna belli bir süre ile ve belli bir hızda daldırılıp çıkartılmasıyla gerçekleştirilir. Kaplanan yüzey aynı yöntemle solvent ile yıkandıktan sonra, solvent uçurularak ince film elde edilir. Daldırma ile kaplama yöntemi Şekil 2.28 a-c)'de şematik

olarak gösterilmektedir. Kurutma işleminden sonra kaplanmak istenen materyal altkatman üzerinde kalır. Film kalınlığı kaplama süresi, çekme hızı, daldırma sayısı ile kontrol edilebilir [3]. Şekil 2.28 d)'deki grafikten anlaşıldığı gibi daldırma sayısı arttıkça optik geçirgenlik düşmektedir. Solüsyon konsantrasyonu filmin özelliklerini kontrol etmede önemli olan diğer bir faktördür.

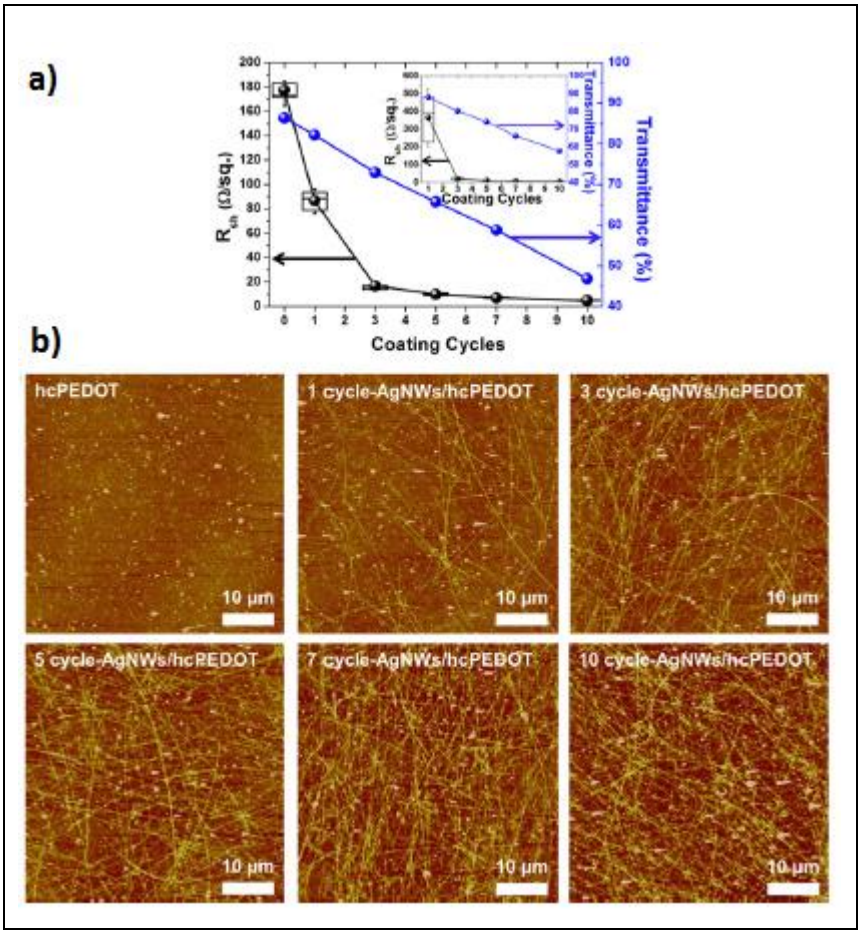
Daldırma ile kaplama yönteminin önemli bir dezavantajı, topaklanmaya sebep olarak yüzey pürüzlülüğünü arttırmasıdır. Daha önce yapılan bir çalışmada daldırma ile kaplama tekniği kullanılarak cam alt katman üzerine kaplanan gümüş nanotel elektrot ile 10 Ω/□ yüzey direnci, % 83 ışık geçirgenliği elde edilmiştir [147]. Başka bir çalışmada ise tavlamadan sonra 15 Ω/□ yüzey direnci, % 85 optik geçirgenlik elde edilmiştir [159]. Her iki çalışmada, daldırma ile kaplama yönteminin sebep olduğu yüzey pürüzlülüğünü azaltarak homojen bir yüzey elde etmek için gümüş nanotel film üzerine uygun kalınlıkta PEDOT:PSS kaplanmıştır. Daldırma ile kaplama yöntemi kullanılarak, yüzey pürüzlülüğünün azaltılması şartıyla, optik ve elektriksel olarak ITO ile kıyaslanabilir özelliklere sahip elektrot üretmek mümkündür.



Şekil 2.28: a, b, c) Daldırma ile kaplama yönteminin şematik gösterimi, d) Kaplama sayısına göre optik geçirgenliği gösteren grafik

2.3.5.3.11. Döndürme ile Kaplama Tekniği

Döndürme ile kaplama tekniği homojen film elde etmek için ucuz ve hızlı bir yöntemdir. Bu teknikte materyalin, kaplanacak alt katmanın merkezine damlatıldıktan sonra yüksek hızda döndürülerek oluşan merkezkaç kuvveti ile yayılması sağlanır. Film kalınlığı dönme hızı, zamanı ve solüsyonun konsantrasyonu ile değiştirilebilir. Bu yöntemin dezavantajı, daldırma ile kaplama yöntemi ile kıyaslandığında çok miktarda atık materyale sebep olmasıdır. Fakat daha homojen film elde etme imkanı sağlar. Daldırma ile kaplama yöntemine benzer olarak bu yöntemde de tavlama gereklidir. Şekil 2.29 a)'daki grafikte görüldüğü gibi kaplama sayısı arttırıldığında AgNWs/hcPEDOT (yüksek iletkenlikli PEDOT) filmin optik geçirgenliği ve yüzey direnci azalmaktadır. Şekil 2.29 b)'deki AFM görüntülerinde de kaplama sayısı arttıkça tel yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada döndürerek kaplama yöntemi ile 1000 rpm dönme hızı kullanılarak % 89 optik geçirgenliğe, 9.7 Ω/□ yüzey direncine sahip film elde edilmiştir. Döndürme hızı arttırıldıkça film yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak yüzey direnci azalırken ve optik geçirgenliğin arttığı ispatlanmıştır [144]. Başka bir çalışmada 2000 rpm dönme hızı, 40 s dönme süresi ile döndürme ile kaplam işlemi 10 kez tekrarlanmıştır. Kaplama işleminden sonra 150 ˚C'de 10 dk tavlama işlemi yapılarak gümüş nanotel saydam iletken film elde edilmiştir. Kaplama işlemi bir kez yapıldığında 365.4 Ω/□ yüzey direnci, % 88 optik geçirgenlik elde edilirken, kaplama sayısı 10'a çıkarıldığında yüzey direncinin 4.89 Ω/□, optik geçirgenliğin % 57.69 değerine düştüğü görülmüştür [149]. Bu yöntemle kaplama sayısı, döndürme hızı ve süresi optimize edilerek istenilen özelliklerde gümüş nanotel film elde etmek mümkündür.

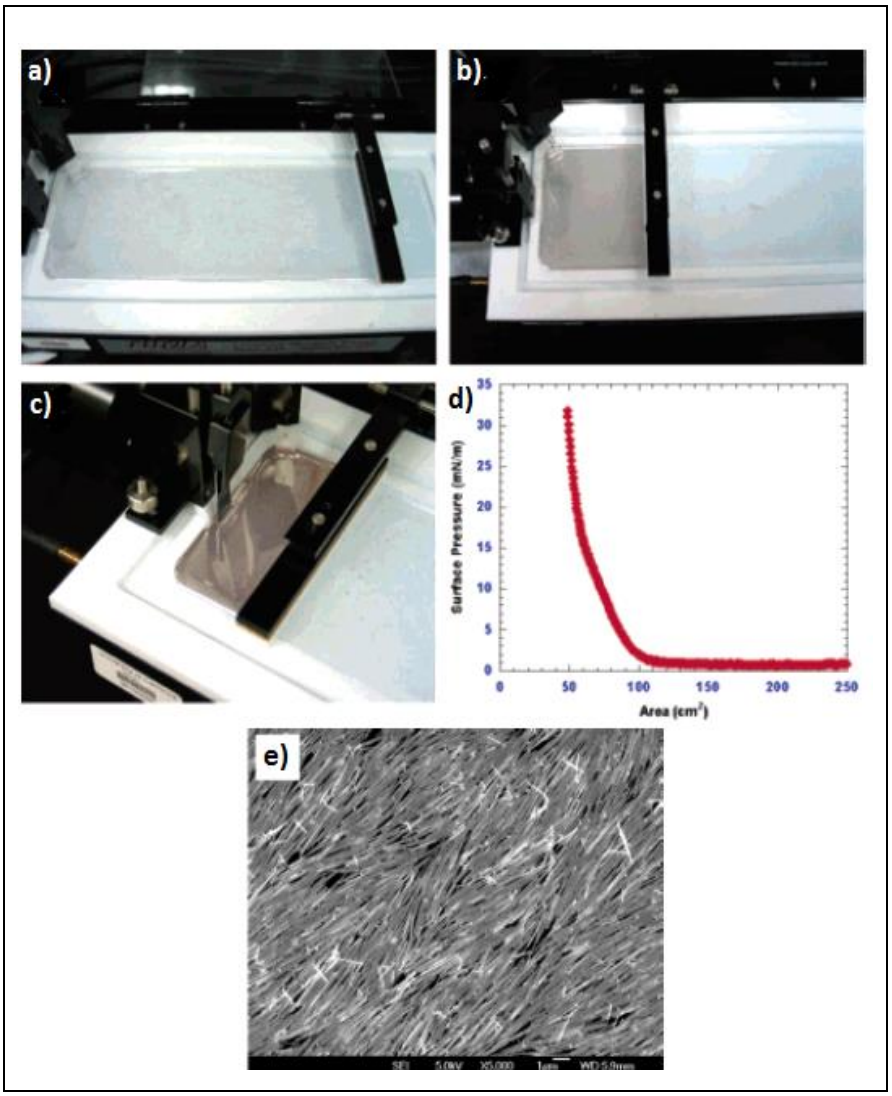


Şekil 2.29: AgNWs/hcPEDOT elektrodun kaplama sayısına göre a) yüzey direnci-optik geçirgenlik grafiği, b) AFM görüntüsü.

2.3.5.3.12. Langmuir-Blodgett Kaplama Tekniği

L-B kaplama tekniği gümüş nanotellerin birbirine paralel ve yakın olarak hizalanmış biçimde kaplanması için en uygun yöntemlerden birisidir. L-B tekniğinde kaplamanın gerçekleştirilebilmesi için gümüş nanotellerin yüzeyinde bulunan PVP ligandı, tiyol ile değiştirilerek tel yüzeyi hidrofobik hale getirilir. Bu durum topaklanmayı engelleyerek gümüş nanotellerin sıralı ve homojen olarak kaplanmasını sağlar. Ayrıca gümüş nanotellerin birbirine yakın halde kaplanması aradaki boşlukları azaltır ve böylece sızıntı akımın oluşmasını önler. Bu nedenle L-B tekniği homojen gümüş nanotel film üretimine olanak sağlayarak yüksek optoelektronik özellikte film üretimi için ideal bir yöntemdir. Şekil 2.30 a-c)'de görüldüğü gibi su yüzey basıncı 0 olduğu zaman gümüş nanoteller rastgele olarak dağılmıştır ve buna bağlı olarak su yüzeyi saydam olarak görünmektedir.

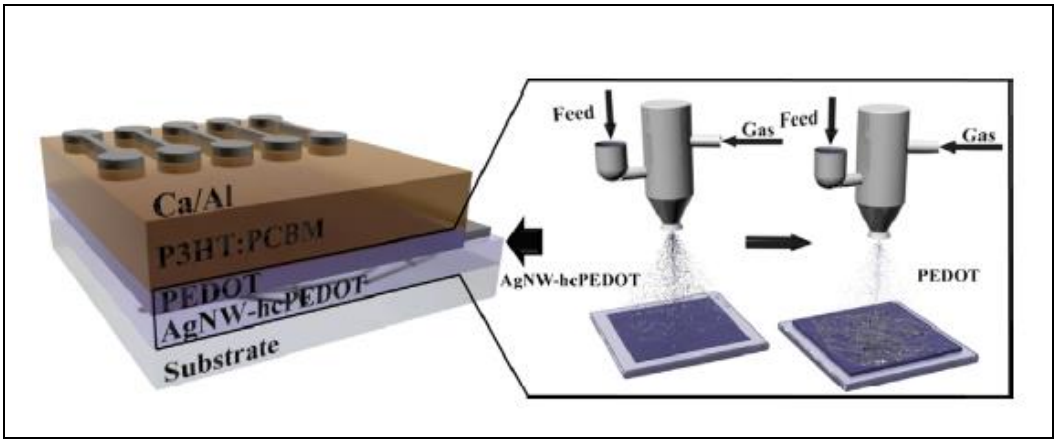
Yüzey basıncı arttırıldığında gümüş nanoteller sıklaşarak su yüzeyi daha koyu renkte görünür. Şekil 2.30 d)'deki grafikte su yüzey basıncı arttırıldığında su yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak Şekil 2.30 e)'de SEM görüntüsünden görüldüğü gibi daha sıkı gümüş nanotel ağı oluştuğu görülmektedir. Ag nanoparçacıkların L-B tekniğiyle kaplanmasında kritik yüzey basıncı 14 mN/m olarak belirlenmiştir [160]. Ayrıca L-B kaplama tekniği yoğun ve çok katmanlı gümüş nanotel film üretmek için katman-katman kaplamaya olanak sağlar [146].



Şekil 2.30: a, b, c) Farklı basınçlarda uygulanan Langmuir-Blodgett tekniğinin gösterimi, Langmuir-Blodgett tekniği ile kaplanmış AgNWs filmin d) alanının yüzey basıncına göre grafiği, e) SEM görüntüsü.

2.3.5.3.13. Sprey Kaplama Tekniği

Sprey ile kaplama, sıkıştırılmış hava yardımıyla solüsyonun ince damlacıklar halinde yüzey üzerine püskürtülmesiyle gerçekleştirilir [3]. Sprey kaplama işlemi Şekil 2.31'da şematik olarak gösterilmektedir. Bu yöntem genellikle diğer yöntemlere göre daha homojen bir kaplama oluşturmaya yatkındır [153]. Akış hızı, püskürtme basıncı, püskürtme uzaklığı ve alt katman sıcaklığı gibi çeşitli parametreler kontrol edilebilir. Bunlar arasında en önemli parametre püskürtme basıncıdır. Püskürtme basıncı ayarlanarak kaplama daha küçük damlacıklarla gerçekleştirilebilir, bu da daha homojen bir ağ elde etmeyi sağlar [3]. Ayrıca bu yaklaşım rulo kaplama tekniği ile oldukça uyumlu olduğu için düşük maliyetli, esnek ve basılabilir organik güneş pili üretmek mümkündür [153]. Sprey kaplama yöntemiyle en yüksek performansa sahip saydam iletken elektrot; 200 nm çapında, 110 µm boyunda uzun ve kalın nanoteller ile elde edilmiştir. Nanotel solüsyonu, PET üzerine 0.06 ml/s hızı ve 0.4 MPa püskürtme basıncı ile kaplanarak 20.2 Ω/□ yüzey direnci, % 94.7 optik geçirgenlik değerlerine ulaşılmıştır [161].

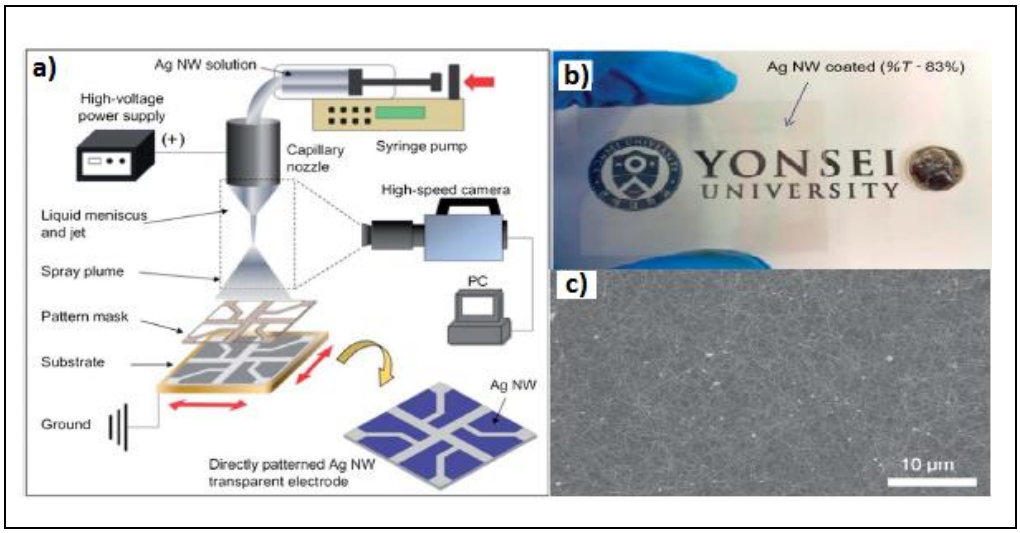


Şekil 2.31: AgNWs-hcPEDOT elektrodun sprey kaplama yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi.

2.3.5.3.14. Elektrohidrodinamik Sprey Kaplama Tekniği

Elektrohidrodinamik (EHD) sprey kaplama tekniği sprey kaplama tekniğinin bir çeşididir ve ince film üretiminde uygulanan son tekniklerden birisidir. Oda sıcaklığında,

geniş alanlara uygulanabilmesi açısından kolay bir yöntemdir. Şekil 2.32 a)'da EHD sprey kaplama tekniğinin şematik görüntüsü gösterilmektedir. Bu teknik için en önemli parametre damlacık boyutudur. Damlacık boyutu ile topaklanma ve dolayısıyla filmin homojenliği kontrol edilebilir. Geleneksel sprey kaplama teknikleri ile karşılaştırıldığında EHD sprey kaplama tekniği, yüksek derecede elektrik yüklü damlacıklar arasındaki itmeden dolayı belirgin bir topaklanma olmadan daha iyi damlacıklar üretebilir. Ayrıca EHD sprey kaplama tekniği küçük materyallerin bir altkatman üzerine kaplanmasında geleneksel sprey kaplama tekniklerine göre daha yüksek verim sağlar. Yapılan bir çalışmada sprey kaplama parametreleri solüsyonun akış hızı 25 µl min^{-1}, uç ile altkatman arasında ki uzaklık 10 mm, uygulanacak elektriksel potansiyel ~ 3.3 kV ve zemin hızı 10 mm s^{-1} olacak şekilde optimize edildikten sonra cam üzerine kaplanan gümüş nanotel filmin 11 Ω/□ yüzey direnci ve % 80 optik geçirgenliği ile yüksek performansa sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.32 b) ve c)'de PET üzerine kaplanan gümüş nanotel filmin resmi ve SEM görüntüsü incelendiğinde % 83 optik geçirgenlik ile geniş alanlı (7 cm×6 cm), homojen, topaklanma sergilemeyen bir film elde edildiği görülmektedir. Bu durum daha küçük damlacıkların oluşmasına ve materyalin kaplanması için gerekli olan buharlaşmanın büyük damlacıklara göre daha kısa sürede tamamlanmasına dolayısıyla topaklanmanın azalmasına bağlıdır [148].



Şekil 2.32: a) Elektrohidrodinamik sprey kaplama yönteminin şematik gösterimi, PET üzerine sprey kaplama yöntemi ile kaplanmış AgNWs filmin b) görüntüsü ve c) SEM görüntüsü.

2.3.6. Hibrit Elektrotlar

2.3.6.1. Gümüş Nanotel/Grafen Hibrit Elektrotlar

Gümüş nanotel elektrotlar sahip oldukları gelişmiş elektriksel, optik, mekanik özelliklerin yanısıra daha önceki bölümde de bahsedildiği gibi bazı devavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlardan oksidasyon, yüksek yüzey pürüzlülüğü ve nanoteller arasındaki eklem direnci gümüş nanotel elektrotların yüzey direncini arttıran faktörlerdir. Nanotellerin üst üste geldikleri noktada meydana gelen eklem direnci, sızıntı akıma sebep olur ve yüzey direncini artırarak iletkenliği azaltır. Sızıntı akım oluşturarak yüzey direncini arttıran bir diğer faktör de gümüş nanoteller arasındaki boşluklardır. Yüzey direncini azaltmak için termal tavlama, yüksek mekanik basınç uygulama ve kimyasal tavlama gibi teknikler kullanılmaktadır. Fakat bu teknikler esnek alt katmanlar ve dolayısıyla esneyebilen cihaz uygulamaları için uygun değildir. Bu problemlerle başa çıkabilmek için elektrot yapımında gümüş nanoteller; grafen, CNTs, SnO, ITO, Au nanoparçacık gibi nanomateryaller ile birlikte kullanılmaktadır [162-165]. Bu nanomateryallerden grafen sıradışı özelliklerinden dolayı en iyi aday olarak gösterilmektedir. Elektrot uygulamalarında gümüş nanotel ve grafenin birlikte kullanılması dezavantajları ortadan kaldırmanın etkili bir yoludur. Grafen iyi bir gaz bariyedir ve bu özelliği ile nanotellerin okside olmasını engeller. Ayrıca grafen levhalar, ağ içinde birbiriyle bağlantısı olmayan gümüş nanoteller arasında iletkenlik yolu sağlayarak elektronların geçişini kolaylaştırır ve böylece yüzey direncini düşürür. Diğer taraftan grafen filmler; çok sayıda tanecik sınırına, kusurlara, kırışık ve dalgalı bir yapıya sahip oldukları için düşük iletkenlik gösterirler. Gümüş nanoteller de grafen levhalar arasında iletkenlik yolu sağlayarak iletkenliğe katkıda bulunur [166]. Bu nedenle Tablo 2.6'da görüldüğü gibi Grafen/AgNWs hibrit yapı diğer hibrit yapılara göre daha iyi elektriksel ve optik özellik gösterir. Saydam iletken filmlerin optoelektronik performanslarını gösteren FOM değeri, en yüksek Grafen/AgNWs hibrit yapı ile elde edilmiştir. Grafen/AgNWs hibrit yapı (FOM:248), ITO filmlerin optoelektronik performanslarından daha yüksek bir performans (FOM:148.5) sergiler [167].

Tablo 2.6: Solüsyon Tabanlı Grafen/AgNWs Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

Hibrit Yapı	Kaplama Tekniği	İndirgeme Yöntemi	T (%)	Rs (Ω/□)	FOM	Referans
AgNW/rGO	Döndürme/Daldırma	-	92	17.3	255	[168]
AgNW-Grafen	Döndürme/Transfer	-	90	14	248	[169]
GO-AgNW	Daldırma/Daldırma	HI asit	85	71	31	[170]
GO/AgNW	Daldırma/Daldırma	-	86	150	60	[171]
GO/AgNW/GO	Döndürme/Döndürme/ Döndürme	$NaBH_4$	-	-	-	[172]
GO/AgNW	(L-B)/Döndürme	N_2H_4	72	13	81	[173]
AgNW/GO	Daldırma/Daldırma	N_2H_4	72	27	39	[140]
GO/AgNW	Daldırma/Damlatma	N_2H_4	75	4	304	[174]
GO-AgNW	Daldırma	$NaNH_4$	80	86	18	[175]
rGO-AgNW	Vakum filtreme-Transfer	Termal	80	27	59	[176]
GO-AgNW	Vakum filtreme-Transfer	N_2H_4	80	15	106	[177]

2.3.6.2. Karbon Nanotüp/Grafen Hibrit Elektrotlar

GO levhaları arasında bulunan yüksek eklem direncine sahip çok sayıda eklem sebebiyle GO levhaların iletkenlikleri sınırlıdır. rGO filmlerin yüzey dirençleri geniş yüzey alanlı GO levha kullanılarak levhalar arası tuzaklama bariyerlerinin azaltılmasıyla minimize edilebilir. İletkenliği yüksek, 1 boyutlu nanomateryallerin GO levhalar arasında nanodoldurucu olarak kullanılması yüzey direncini azaltmanın diğer bir etkili yoludur. Bu amaç doğrulsunda tek duvarlı karbon nanotüpler ($SWCNT_s$) yaygın olarak kullanılmaktadır. $SWNT_s$, optik geçirgenliği fazla düşürmeden GO levhalar arasında iletken bir köprü oluşturarak 3 boyutlu bir ağ oluşturur. Tablo 2.7'de görüldüğü gibi GO/CNTs hibrit film; spin kaplama, sprey kaplama, elektrostatik kendiliğinden yapılanma ve L-B kaplama yöntemleriyle üretilmektedir. Bu teknikler arasında en iyi optoelektronik sonuç altın klörür ($AuCl_3$) katkılamanın etkisiyle sprey kaplama yöntemi ile elde edilmiştir. Elektrostatik kendiliğinden yapılanma yöntemi çok düşük FOM değeriyle ve

endüstriyel olarak ölçeklendirilebilir film üretimine imkan sağlayamaması nedeniyle GO/CNTs film için uygun bir yöntem değildir. L-B yöntemi ise hibrit film için çok yüksek optoelektronik özellik sağlayamamasına rağmen film parametrelerini kontrol edebilmesi açısından GO/CNTs hibrit film için gelecek vaadeden bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.

Tablo 2.7: rGO/CNTs Hibrit Saydam İletken Elektrotların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

rGO/CNTs Film Kaplama Tekniği	İndirgeme yöntemi	T (%)	Rs (Ω/□)	FOM	Referans
L-B Kaplama	Termal tavlama	77	183.5	7.35	[178]
Elektrostatik Kendiliğinden Yapılanma	Termal tavlama	93	$1.51x10^5$	0.03	[104]
		81	8000	0.21	[179]
Döndürme ile kaplama	Termal tavlama	81.3	631	2.73	[180]
Sprey kaplama	Termal tavlama	90	73	47.7	[181]

2.3.6.2. Gümüş Nanotel/Karbon Nanotüp Hibrit Elekrotlar

Karbon nanotüp filmlerin iletkenliklerini geliştirmek için metal nanotel olarak yüksek iletkenliklerinden dolayı genellikle gümüş nanoteller kullanılır. AgNWs/CNTs hibrit yapı içinde AgNW–AgNW, AgNW–SWNT ve SWNT–SWNT olmak üzere üç tip kontak noktası vardır. Üç tip kontak, elektriksel iletkenliğe katkıda bulunarak yüzey direncinin azalmasını sağlar. Ayrıca bir hibrit filmde gümüş nanotellerin karbon nanotüpler ile birlikte kullanılması, gelen ışığın ve gümüş nanotellerden saçılan ışığın karbon nanotüpler tarafından absorbe edilmesiyle bulanıklık faktörü değerinin düşmesini sağlar. Yapılan bir çalışmada AgNWs/CNTs hibrit yapıda filmin bulanıklık faktörü

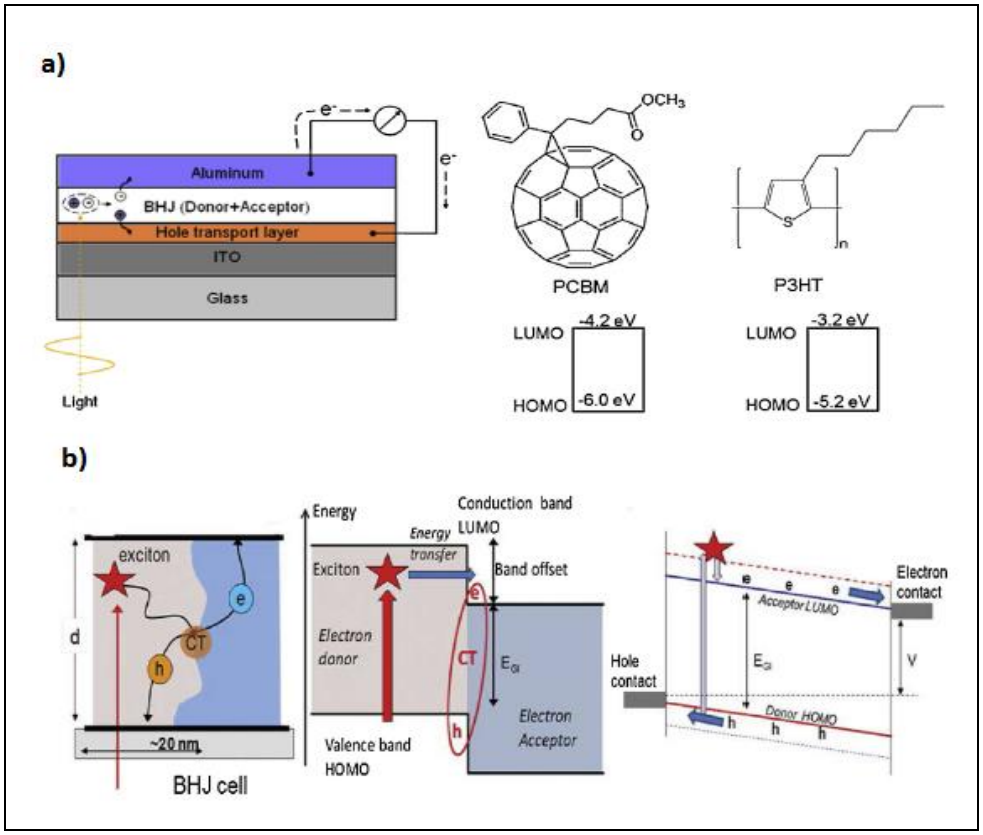
değerinin % 2.05 değerinden % 1.6 değerine kadar düşmesiyle % 90 optik geçirgenlik ve 120 Ω/□ yüzey direnci elde edilmiştir [162].

2.4. Grafen ve Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrotların Uygulama Alanları

2.4.1. Fotovoltaik Uygulamaları

2.4.1.1. Fotovoltaik Cihazın Çalışma Prensibi

OPV hücreler düşük maliyetleri, esneyebilen yapıları, hafif ağırlıkları ve fotovoltaik cihazların toplu üretimine olanak sağlamaları gibi özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca son yıllarda OPV hücreleri ile % 10 değerini aşan PCE değeri elde edilmiştir [147, 159]. OPV cihazların verimleri, saydam iletken elektrotların fotonları hücre içine iletme ve aynı zamanda düşük dirençli elektriksel akımı taşıma yeteneklerine bağlıdır. OPV cihazların ışığı soğuran aktif katmanları elektron veren p tip ve elektron alan n tip materyalden oluşur. OPV cihazlarda genellikle p tip materyal olarak poli (3-hekziltiyofen) (P3HT), n tip materyal olarak [6,6]-fenil-C61 bütirik asit metil ester (PCBM) kullanılır. Bir OPV cihazın yapısı; p-n aktif katmanın, ITO anot elektrot ve Al gibi bir metal katot elektrodun arasına yerleştirilmesiyle oluşturulur. Cihaz performansını optimize etmek için Şekil 2.33 a)'da görüldüğü gibi p tip ve n tip materyal birbiriyle karıştırılarak "hacim heteroeklem" olarak adlandırılan yüksek yüzey alanlı eklemlerin oluşturduğu aktif katman meydana getirilir. Şekil 2.33 b)'de görüldüğü gibi aktif katmana ulaşan ışık, p tip materyaldeki elektronları materyalin en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) seviyesinden en düşük dolu moleküler orbital (LUMO) seviyesine uyararak HOMO seviyesinde bir boşluk oluşmasına sebep olur. Bu uyarılma ile zayıf bağlı serbest yükler p tip materyalin LUMO seviseyinden n tip materyalin LUMO seviyesine geçerek elektronun katot elektroda geçişi gerçekleşir [166]. Bu sayede devrede akımın akması sağlanır ve foton enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümü tamamlanır.



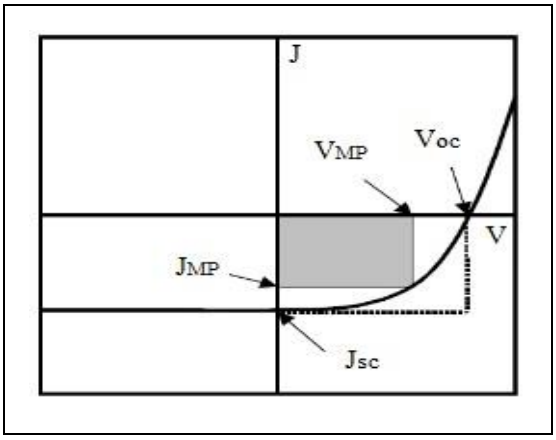
Şekil 2.33: a) Hacim heteroeklem güneş pilinin şematik gösterimi, PCBM:P3HT'nin moleküler yapısı, HOMO-LUMO enerji seviyelerinin gösterimi, b) Uygulanan voltaj altında akım iletiminin şematik gösterimi.

Bir güneş pilinin verimini belirlemek için kullanılan bir kaç önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar; kısa devre akımı (J_{SC}), açık devre voltajı (V_{OC}), maksimum güç (P_{max}) ve dolum faktörü (FF)'dür. Bu parametreler Şekil 2.34'de bir güneş pilinin J-V karakteristiği üzerinde nokta ile gösterilmektedir. Y ekseni ile eğrinin kesişimi J_{SC}, kısa devre akımı olarak tanımlanmıştır. Güneş pilinin maksimum akım değeri olan Isc, dış voltaj kaynağı bağlantısı olmaksızın verilen bir aydınlatma gücü altında elde edilebilir. X ekseni ile eğrinin kesişimi V_{OC}, açık devre voltajı olarak tanımlanmıştır. V_{OC}, bir güneş pilinin elde edilen maksimum voltajıdır ve aydınlatılan bir güneş pilinin voltmetreye bağlanması ile ölçülebilir. J_{MP} ve V_{MP} güneş pilinin maksimum çıkış gücü noktasındaki akım ve voltaj değerleridir. Güneş pilinin maksimum güç noktası P_{max}; J_{SC} ve V_{OC} arasındaki tüm noktalarda akım ve voltajın çarpımının ($P_{max}=J_{MP}\times V_{MP}$) en büyük değerine eşittir. P_{max}, J_{SC} ve V_{OC} değerleri kullanılarak FF hesaplanabilir.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{MP}V_{MP}}{J_{sc}V_{oc}} \tag{2.16}$$

FF; J_{sc}, V_{oc} ve maksimum güç noktası tarafından verilen dikdörtgenin oranları olarak tanımlanır. FF, güneş pilinin J-V karakteristiğinin ölçümünü de verir. FF'nin teorik limiti 0.25 ile 1 arasındadır. Pratikte FF, engelleyici bir kontak elektrotların üzerinde şekillendiği zaman 0.25'in altına bile düşebilir. Genel olarak güneş pilinin verimi, daha büyük FF için daha büyüktür. 1'e yaklasan FF ideal değerinde güneş pili 0 ile V_{oc} arasındaki tüm voltaj değerlerinde sabit maksimum akıma sahiptir. Güneş pilinin toplam verimi, güç dönüşüm verimliliği olarak isimlendirilir. Güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği, maksimum güç noktasındaki elektriksel gücün optik güce oranı olarak tanımlanır [182].

$$PCE = \frac{P_{elektrik}}{P_{ışık}} = \frac{FFV_{oc}J_{sc}}{P_{ışık}} \tag{2.17}$$

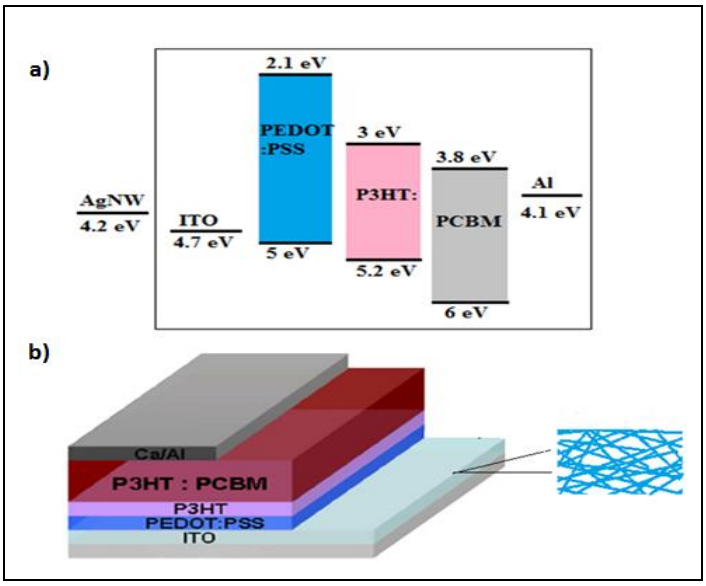


Şekil 2.34: Güneş pilinin aydınlatma altında J-V karakteristiği.

2.4.1.2. Gümüş Nanotel Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları

Gümüş nanotel elektrotlar organik güneş pilleri, ince film güneş pilleri ve Si/PEDOT:PSS hibrit güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce de bahsedildiği gibi gümüş nanotel elektrotlar yüksek optik geçirgenlikleri, düşük yüzey

dirençleri, düşük maliyetleri, geniş alanlı üretime olanak sağlayabilmeleri gibi özelliklerinden dolayı yüksek performansa sahip OPV cihaz üretiminde öncelikli olarak tercih edilmektedir. Esneyebilir cihaz uygulamalarında kullanılabilmeleri bir diğer tercih sebebidir. Bir güneş pilinde elektrot ve boşluk ileten katman arasındaki enerji seviyelerinin uyumu cihazın performansını önemli derecede etkileyen bir faktördür. Şekil 2.35 a)'da görüldüğü gibi anod elektrodun iş fonksiyonu boşluk ileten katmanın değerlik bandından yüksek olmalı ve iyi eşleşmelidir. Gümüş nanotellerin iş fonksiyonu 4.48 eV değeri ile ITO elektrotun iş fonksiyonuna (4.7 eV) çok yakındır. Bu nedenle gümüş nanoteller, OPV cihazlarda anot elektrot uygulamaları için diğer materyallere göre daha uygundur [14]. Yapısı Şekil 2.35 b)'de gösterilen AgNWs anot tabanlı organik güneş pilleri, referans cihaz olarak üretilen ITO anot tabanlı organik güneş pillerine göre daha düşük PCE değerine sahiptir. Bu durum AgNWs/PEDOT:PSS ve Al katot elektrot arasındaki iş fonksiyonu farkının ITO ve Al elektrot arasındaki iş fonksiyonu farkından daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum AgNWs tabanlı cihazın V_{oc} değerinin ITO tabanlı cihazın V_{oc} değerinden daha düşük olmasına yol açarak cihaz verimini düşürür. Bu durum ara katman kullanımıyla iş fonksiyonu modifiye edilerek çözülmektedir [152].



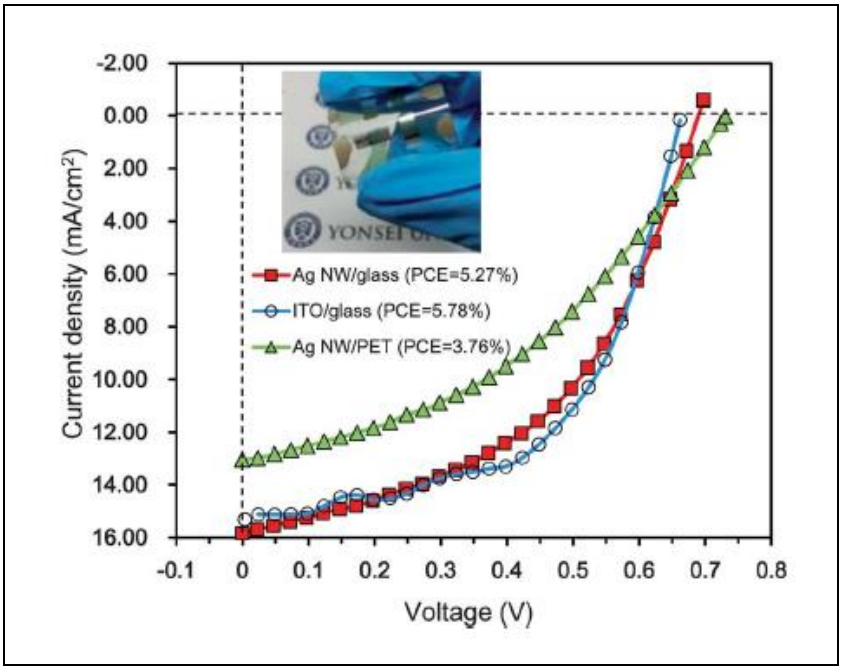
Şekil 2.35: a) Organik cihaz bileşenlerinin enerji seviye diyagramı ve iş fonksiyonları, b) AgNWs anot tabanlı hacim heteroeklem polimer güneş pili yapısının şematik gösterimi.

Gümüş nanotel elektrotlar sahip oldukları en önemli dezavantaj olan yüksek yüzey pürüzlülükleri nedeniyle cihaz içinde kısa devre ya da sızıntı akıma sebep olarak kullanıldıkları cihazın verimini düşürür. Pürüzlülüğü oluşturan gümüş nanoteller arasındaki boşluklar, özellikle boşluk boyutu yük taşıyıcı difüzyon boyutundan büyükse, gümüş nanotellerin yük iletimini engelleyerek iletkenliği azaltır. Ara katman kullanımı kullanılan elektrodun iş fonsyonunu ayarlamanın dışında yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için de kullanılmaktadır. Kullanılan ara katman gümüş nanotellerin arasındaki boşlukları doldurarak kısa devre yolu ve yük birleşiminin oluşmasını engelleyerek cihaz verimini geliştirir [183]. Daha önce de bahsedildiği gibi gümüş nanotel elektrotların yüzey pürüzlülüğünü düşürmek için ara katman kullanımının dışında, boşluk ileten katman kalınlığının optimize edilmesi, mekanik baskılama, termal tavlama, polimer kaplama gibi bir çok yöntem uygulanmaktadır.

Kullanılan yöntemlerin cihaz performansına katkısını bir kaç çalışmayla özetlemek gerekirse: yapılan bir çalışmada PEDOT:PSS ara katman kullanılarak Cam/PEDOT:PSS/AgNWs/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al yapıda OPV cihaz üretilmiştir. Gümüş nanotellerin PEDOT:PSS içine gömülmesiyle yüzey pürüzlülüğü azaltılmış ve % 3.2 değerinde PCE elde edilmiştir [158]. Başka bir çalışmada AgNWs katmanın yüzeyi 125 nm kalınlığında PEDOT:PSS boşluk ileten katman kullanılmasıyla lamine edilerek % 4.2 pil verimi elde edilmiştir [183]. Diğer bir yöntemde AgNWs-polimetakrilat kompozit elektrot hazırlanarak yüzey pürüzlülüğü azaltılmış ve % 3.28 PCE değerine sahip polimer güneş pili elde edilmiştir [184]. Zhu ve grubu TiO_2 ara katman kullanarak oluşturduğu PEDOT:PSS/TiO_2/AgNWs yapıda, TiO_2 ile gümüş nanoteller arasındaki bağlantıyı sağlarken PEDOT:PSS ile yapışkanlığı zayıf olan gümüş nanotellerin altkatmana yapışkanlığını geliştirerek filmin iletkenliğini ve cihaz verimini (% 3.4) geliştirmeyi başarmıştır [154].

Seçilen kaplama tekniği gümüş nanotellerin yüzey pürüzlülüğünü ve gümüş nanotel elektrodun kullanıldığı cihazın elektronik performansını etkileyen en önemli faktördür. Gümüş nanotel kaplama teknikleri arasında, yüzey pürüzlülüğünü azaltan yöntemlerin uygulanmadığı durumda, damlatma ve daldırma ile kaplama yöntemi topaklanmaya sebep olduğu için yüksek yüzey pürüzlülüğü ile sonuçlanır. Boya ile kaplama yöntemi ise birbirine paralel, belli bir yönelimde rastgele olmayan kaplamaya olanak sağladığı için

daha düşük yüzey pürüzlülüğü ve yüzey direnci ile sonuçlanır. Bir diğer ideal kaplama yöntemi ise sprey kaplama yöntemi ve özellikle EHD sprey kaplama yöntemidir. Daha öce de bahsedildiği gibi bu yöntemle küçük damlacıklar halinde kaplama yapıldığı için topaklanma engellenerek, yapılan bir çalışmada yüzey pürüzlülüğü düşük (15 Ω/□), optik geçirgenliği yüksek (% 80) cam/AgNWs elektrot elde edilmiştir. Üretilen AgNWs film anot elektrot olarak kullanılarak OPV cihaz üretilmiştir. Üretilen OPV cihaz ile Şekil 2.36'da gösterilen J-V grafiğinden anlaşıldığı gibi ITO elektrot tabanlı OPV cihaz verimine (% 5.78) yakın % 5.27 değerinde yüksek verime ulaşılmıştır [148]. Tablo 2.8'de görüldüğü gibi bu tekniklerle üretilmiş AgNWs elektrotların kullanıldığı OPV cihazlar daha yüksek PCE değeri sergilemektedirler.



Şekil 2.36: cam/AgNWs, cam/ITO/, PET/AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazların J-V grafiği.

Tablo 2.8: AgNWs Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

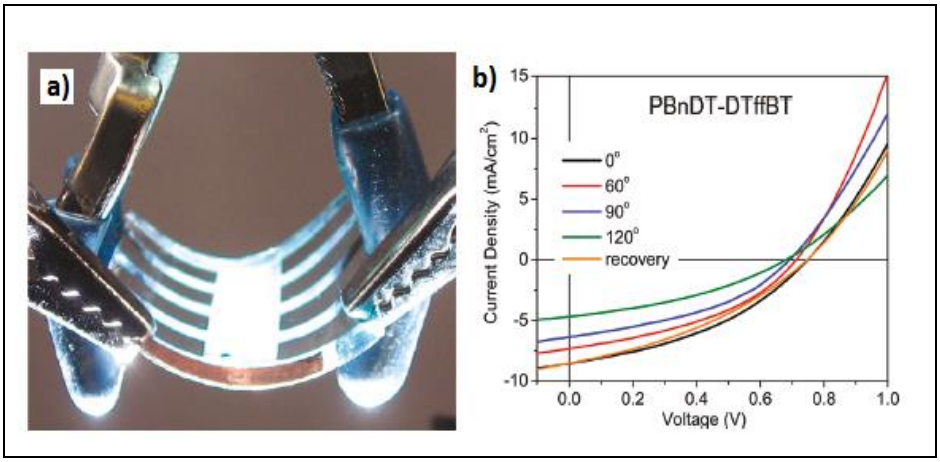
Kaplama Tekniği	Cihaz Yapısı	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Referans
Daldırma ile Kaplama	Cam/AgNW/BF-DPB/ZnPc:C60/C60/BPhen/Al	0.56	7.1	58.8	2.31	[159]
	Cam/AgNW/BF-DPB/ZnPc:C60/C60/nC60/t-Ag	0.49	8.5	50.6	2.1	[147]
Sprey Kaplama	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	2.8	[152]
	PET/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	2.5	
	Cam/AgNW-hcPEDOT:PSS/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.535	6.893	58.68	2.65	[153]
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.57	9.3	66.5	3.0	[154]
	Cam/AgNW/TiO_2/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.56	9.5	63.4	3.4	
	Cam/Ag NWs/PEDOT:PSS/BnDT-DTffBT:PCBM/Ca/Al	0.91	11.20	0.58	5.80	[152]
EHD Sprey Kaplama	Cam/ITO/PEDOT:PSS/ PBDTTT-C:PCBM/LiF/Al	0.66	15.37	56.9	5.78	[148]
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/ PBDTTT-C:PCBM/LiF/Al	0.69	15.84	48.2	5.27	
	PET/AgNW/PEDOT:PSS/PBDTTT-C:PCBM/LİF/Al	0.72	13.04	40.1	3.76	
Döndürme ile Kaplama	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.607	8.82	65.76	3.523	[136]
	CPI/AgNW/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.551	6.69	26.73	0.986	
	CPI/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.585	7.12	62.96	2.622	
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	2.0	[144]
	Cam/ITO/hcPEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.616	8.889	57.59	3.155	[149]
	Cam/AgNWs/hcPEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.592	7.772	58.69	2.699	
	Cam/Ag NWs/PEDOT:PSS/PTB7-F20:$PC_{71}BM$/LiF/Al	0.67	14.40	60	5.80	[185]
Daldırma ile Kaplama	PET/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.58	5.54	56.7	1.83	[186]
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	-	7.52	51	2.27	[125]
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al	0.6	8.37	39	1.98	
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.52	9.60	67	3.34	[184]
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.52	9.71	65	3.28	
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	4.2	[183]
	Cam/PEDOT:PSS/AgNW/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.62	10.40	65	4.2	
	PET/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	3.4	
	PET/PEDOT:PSS/AgNW/P3HT:PCBM/Ca/Al	-	-	-	3.8	
Boyama ile Kaplama	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.604	8.63	64.02	3.33	[157]
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.58	8.933	61.46	3.23	
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al	0.592	8.48	56.07	2.817	[145]
	Cam/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al	0.574	7.276	49.20	2.055	
	Cam/ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.6	9.39	62	3.55	[158]
	Cam/PEDOT:PSS/AgNW/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca/Al	0.57	8.98	62	3.199	

Gümüş nanotel elektrotlar kullanılarak esneyebilen OPV cihazlar da elde edilmektedir. Tablo 2.9'de görüldüğü gibi EHD sprey kaplama yöntemiyle hazırlanan PET/AgNWs elektrot ile % 3.76 verime sahip PET/AgNWs/PEDOT:PSS/PBDTTT-C:PCBM/Al yapıda OPV üretilmiştir. Referans cihaz olarak hazırlanan ITO tabanlı OPV cihaz 15 defa bükülme testine maruz bırakıldığında bozulurken PET/AgNWs tabanlı OPV cihazın 500 defa bükülme testinden sonra bile aynı verimi koruduğu belirlenmiştir [148].

Tablo 2.9: PET/ITO ve PET/AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Bükülme Testi Performansları.

TCE	Bükülme Sayısı	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
PET/ITO	15	-	-	-	-
PET/AgNWs	500	0.72	13.04	40.1	3.76

Farklı bir çalışmada sprey kaplama tekniğiyle hazırlanan PET/AgNWs tabanlı OPV cihazın 120° bükülme durumunda bile 7.2 mm eğim yarıçapı ile % 2.3 PCE değerini koruduğu belirlenmiştir. Şekil 2.37 a)'da PET/AgNWs filmin bükülme altında görüntüsü gösterilmektedir. 120 ° bükülme açısına kadar OPV cihazın veriminde değişim olmadığı Şekil 2.37 b)'deki J-V grafiğinden anlaşılmaktadır. Diğer taraftan PET/ITO tabanlı OPV cihaz, aynı bükülme altında 9.5 eğim yarıçapı ile açık devre durumu sergileyerek ITO'nun kırılgan yapısından dolayı esneyebilen cihaz uygulamaları için uygun olmadığını göstermiştir [152].



Şekil 2.37: PET/AgNWs filmin bükülme testi altında görüntüsü, b) Bükülme durumunda OPV cihazın J-V grafiği.

2.4.1.3. Grafen Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları

Yüksek kalitede grafen elektrot üretmek CVD yöntem ile mümkündür. Fakat üretim sırasında meydana gelen örgü kusurları, tanecik sınırları ve fonksiyonelleştirme sonucu meydana gelen oksidatif kaynaklı tuzaklar grafende yüksek yüzey direncine sebep olur. Sonikasyon ve GO'nun indirgenmesi gibi solüsyon tabanlı yöntemlerle üretilen grafen filmler ise daha fazla kusura sahiptir. Grafenin solüsyon tabanlı üretimi CVD üretimine göre daha düşük maliyetli olmasına rağmen neden olduğu yapısal kusurlar nedeniyle kΩ seviyesinde daha yüksek yüzey direncine sahiptir. Grafen elektrot tabanlı OPV cihazların verimleri grafen elektrotların kΩ aralığındaki yüksek yüzey dirençleri sebebiyle % 1'in altındadır. Tablo 2.10'da da görüldüğü gibi döndürme ile kaplama, vakum filtre gibi solüsyon tabanlı yöntemlerle elde edilen grafen filmlerin anot olarak kullanıldığı OPV cihazların verimleri % 1 değerinin altında kalmıştır. Tablo 2.10'da görüldüğü gibi döndürme ile kaplama yöntemiyle hazırlanan grafen elektrodun kullanıldığı kuartz/grafen/CuPc/C60/BCP/Ag yapıdaki cihazın referans cihaza göre % 0.4 değerinde çok düşük verim sergilemesinin sebebi grafen elektrodun 100-500 kΩ değerindeki yüksek yüzey direncidir [100]. Grafen tabanlı OPV cihaz verimlerinin düşük olmasının diğer sebebi grafen elektrodun hidrofobik özelliği yüzünden homojen PEDOT:PSS katmanı elde edilememesidir [187]

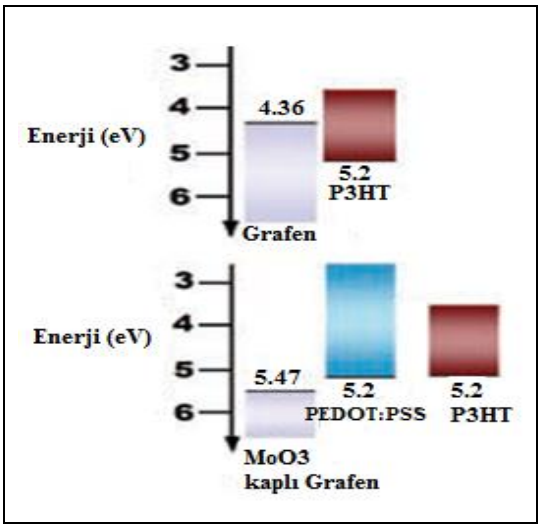
OPV cihaz performansını etkileyen bir diğer faktör daha önce bahsedildiği gibi optik geçirgenliktir. Organik cihazların performansı, elektrot boyunca yük transferi verimine bağlıdır. Buna bağlı olarak kullanılan elektrodun optik geçirgenliği % 65'in altında olduğu zaman cihaz verimi azalır. Yapılan bir çalışmada 4 nm rGO film kalınlığı ile % 88 optik geçirgenlik elde edilmiştir. Fakat kalınlığın azalmasıyla yüzey direncinde (16 kΩ) ani bir yükseliş gözlenmiştir. Bu durum karşısında rGO film kalınlığı, optik geçirgenlik % 65 değerinin altına düşürülmeden, 16 nm'ye yükseltilerek OPV cihaz verimi % 0.78 olacak şekilde optimize edilmiştir. Sonuç olarak OPV cihazda daha yüksek verim elde edilebilmek için ideal optik geçirgenlik düşük yüzey direnci ile birlikte elde edilmelidir [188].

Daha düşük yüzey direncine sahip grafen elektrot elde edilmesi ve kullanıldıkları cihazın veriminin arttırılması, grafen elektrotların iki aşamalı indirgeme işlemine maruz bırakılmasıyla mümkün olmaktadır. Bununla ilgili bir çalışmada vakum filtreleme yöntemiyle kaplandıktan sonra kimyasal olarak indirgeme ve termal tavlama işlemleri ile grafenin yüzey direnci % 80 optik geçirgenlik ile 103 Ω/□ değerine düşürülmüştür. Bu çalışmayla grafen filmin, yalnızca termal yöntemle indirgenen GO filmden daha düşük yüzey direncine sahip olduğu anlaşılmıştır. Daha düşük yüzey direnci, iki aşamalı indirgemenin karbon ağda daha geniş ölçekli sp2 restorasyonu sonucu elde edilmektedir. Kimyasal ve ardından termal olarak dönüştürülen grafen film ile % 1.01 verimde OPV cihaz üretilmiştir [189].

Solüsyon tabanlı grafen elektrotlara göre CVD ile üretilen grafen elektrotların optik ve elektriksel özellikleri daha gelişmiş olduğu için CVD grafen elektrot ile üretilen OPV cihazlar ile daha yüksek verim elde edilmektedir. Fakat herhangi bir katkılama, kimyasal işlem, ara katman uygulanmadan CVD yöntemle üretilen grafen elektrot tabanlı OPV cihazlarla verimde ileri bir gelişme elde edilememiştir. Tablo 2.10'da görüldüğü gibi nitrik asit (HNO_3) uygulanan tek katmanlı grafen elektrotlar ile üretilen OPV cihazlar daha yüksek verim sergilemektedir. HNO_3 uygulamasıyla üç katmanlı grafen filmin yüzey direnci 274 Ω/□'den 119 Ω/□'e düşürülerek elektrodun elektriksel performansı arttırılmıştır. Buna bağlı olarak kullanıldıkları OPV cihazda verim % 2.02'den % 2.86'ya yükselmiştir [190]. Farklı bir çalışmada grafenin HNO_3 ile katkılanmasının dışında, hidrofobik özellikteki grafen üzerine kaplanan su bazlı hidrofilik PEDOT:PSS

materyaline perfluorinated ionomer eklenerek PEDOT:PSS'nin ıslatabilirlik özelliği geliştirilmiş, böylece grafen yüzey üzerine kaplanması kolaylaştırılmıştır. Bu yöntemle daha homojen bir grafen yüzeyi elde edilerek OPV cihaz verimi % 2.83 değerine ulaşmıştır [191].

Grafenin hidrofilitesini geliştirmek için kullanılan diğer bir yöntem grafen yüzeyinin molibden oksit (MoO_3) ile kaplanmasıdır. MoO_3 üzerindeki hidroksil grupları, PEDOT:PSS katmanının grafen üzerinde etkili bir şekilde yayılarak kaplanmasını sağmıştır. Bu yapı ile üretilen OPV cihaz performansında belirgin bir gelişme sağlanmıştır. Ayrıca OPV cihazlarda yüksek verim elde edebilmek için kullanılan anot elektrodun iş fonsyonu ile boşluk ileten katman PEDOT:PSS ve P3HT'nin değerlik band enerjisi arasında iyi bir eşleşme olması gerekir. Fakat grafenin iş fonksiyonu 4.36 eV iken P3HT ve PEDOT:PSS değerlik band enerjisi 5.2 eV'tur. Boşluk iletiminin etkili bir şekilde sağlanması için grafen elektrot, yüksek iş fonsyonuna sahip MoO_3 (6.1-6.6 eV) ile kaplanarak grafen elektrodun iş fonksiyonu 5.47 eV değerine yükseltilmiştir. Şekil 2.38'de MoO_3 kaplanmamış grafenin iş fonsyonu değerinin P3HT'nin değerlik bandı enerjisine göre yukarıda kaldığı, MoO_3 kaplama ile bu değerin 5.47 değerine çekilerek P3HT değerlik bandı enerjisi ile daha iyi eşleşme sağlandığı görülmektedir. Enerji denkliği ile boşluk iletimine engel olan bariyer ortadan kalkmıştır ve % 2.5 değerinde OPV cihaz verimi elde edilmiştir [112].



Şekil 2.38: Grafen/P3HT ve MoO_3/Grafen//PEDOT:PSS/P3HT yapılarının enerji diyagramı.

Tablo 2.10: Grafen Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

Kaplama Tekniği	Cihaz Yapısı	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Referans
Döndürme ile Kaplama	Kuartz/Grafen/CuPc/C60/BCP/Ag	0.48	2.1	34	0,4	[100]
	Kuartz/Grafen/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Ag	0.36	0.38	25	0.29	[101]
	Kuartz/Grafen/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/LiF/Al	0.46	1.18	24.58	0.13	[187]
Vakum Filtre	Cam/Grafen/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Al	-	-	-	0.1	[192]
	Cam/Grafen/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Al	0.67	4.18	36	1.01	[189]
Transfer	PET:rGO:PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/TiO2/Al	0.56	4.39	32	0.78	[188]
CVD	Cam/MLG/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Ca/Al	0.52	6.906	32.6	1.17	[113]
	Cam/MLG(HNO3)/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Ca/Al	0.60	8.26	57.5	2.86	[190]
	Cam/MLG/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/TiOx/Al	0.60	9.03	48	2.6	[111]
	Kuartz/MLG/PEDOT:PSS /DBP/ C60 /BCP/Al	0.88	5.69	60	3.01	[95]
	Cam/FLG(PBASE)/PEDOT:PSS/P3 HT:PCBM/LiF/Al	0.55	6.05	51.3	1.71	[193]
	PET/Grafen/PEDOT:PSS/CuPc/C60 /BCP/Al	0.48	4.73	52	1.18	[110]
	Kuartz/MLG($AuCl_3$)/PEDOT:PSS/ CuPc/C60/BCP/Ag	0.43	9.15	42	1.63	[194]
	PET/MLG(HNO_3)/PEDOT:PSS/P3 HT:PCBM/LİF/Al	0.54	8.69	59.7	2.83	[191]
	Cam/MLG(HNO_3)/MoO_3+PEDOT: PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	0.59	8	51	2.5	[112]

2.4.2. Dokunmatik Ekran Uygulamaları

Elektrotların dokunmatik ekran uygulamaları için görünür bölgede optik geçirgenlikleri % 85'in üzerinde, yüzey dirençleri ise 500 Ω/□ değerinin altında olmalıdır [195]. Dokunmatik ekranlarda ışık cihazın ön elektrodundan yayılır, bu nedenle elektrodun oldukça saydam ve bulanıklık faktörü değerinin düşük olması gerekir. Solüsyon tabanlı gümüş nanotel elektrotlar, bulanıklık faktörü değeri % 2'den daha düşük olacak şekilde üretilebildikleri için dokunmatik ekran üretimi için uygundur. Gümüş nanotel tabanlı elektrotlar son zamanlarda dirençli tip panel uygulamalarında kullanılmaktadır [127]. Ayrıca gümüş nanotel tabanlı dokunmatik ekranlar seri üretim

açısından grafene göre daha yüksek potansiyele sahiptir ve esneyebilir özelliklerinden dolayı esneyebilir dokunmatik ekranlarda kullanılabilirler. CVD grafen elektrotların da maliyeti düşürüldüğü takdirde önümüzdeki yıllar içinde grafen elektrot tabanlı esneyebilir, dokunmatik ekran akıllı telefonlar ticari olarak uygun ve farkedilir duruma gelecektir [195].

2.4.3. Organik Işık Yayan Diyod Uygulamaları

Organik ışık yayan diyod (OLED)'larin ışık yayabilmeleri için aktif katmanları boyunca iletilen bir elektriksel akıma ihtiyaçları vardır. Bu nedenle bu cihazlarda yük taşıyıcı iletimi önemli bir faktördür [127]. OLED'ler, bir anot ve katot elektrot arasına sıkıştırılmış polimer ya da organik küçük moleküllerden oluşan ince filmlerden üretilen bir yapıdır. Elektrotlara voltaj uygulandığı zaman katottan elektronlar, anottan boşluklar diğer tarafa hareket ederek emisyon katmanında birleşirler. OLED'in ışık yayması, elektron ve boşlukların birleşerek bir eksiton oluşturması ve dışarıya bir foton saçılmasıyla gerçekleşir [166]. Bu nedenle sadece aktif katman değil ara katmanlar arasındaki yüzeyler arası özellikler ve elektrotların özellikleri de önemlidir.

Metalik nanotel tabanlı elektrotlar iyi elektroluminesans özelliklerinden dolayı OLED'lerde kullanılmaktadır. Özellikle gümüş nanotel/polimer kompozit elektrotlar büyük bükülme açısına sahip polimer ışık yayan diyotlara (PLED) entegre edilmektedir. Ayrıca OPV cihazlarda olduğu gibi gümüş nanotel elektrot tabanlı OLED'ler, ITO tabanlılar ile kıyaslandığında az oranda daha yüksek güç verimi sergilemektedir. Gümüş nanotel elektrot ile elde edilen daha yüksek güç verimi salınan ışığın, gümüş nanoteller tarafından etkili olarak saçılmasından kaynaklanmaktadır [196].

OLED uygulamalarında saydam iletken elektrot olarak yaygın biçimde kullanılan ITO, organik katmanların içine nüfuz ederek cihaz performansını bozduğu için aslında çok ideal bir materyal değildir. Grafen, görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenliği, yük mobilitesi ve kimyasal kararlılığı ile OLED'ler için daha uygun bir elektrot materyalidir. Grafen, çoğu kimyasal ile reaksyona girmediği için OLED içine nüfuz etmez ve cihazın bozulmasına sebep olmaz. Yapılan bir çalışmada termal olarak tavlanmış, 800 Ω/□ yüzey direnci, % 82 optik geçirgenliğe sahip rGO elektrot kullanılarak

üretilen OLED, 11.7 V altında 300 cd/m^2 lüminesans sergilemiştir. Referans olarak üretilen ITO elektrot tabanlı OLED ise 9.9 V ile aynı lüminesans değerini (300 cd/m^2) göstermiştir [79]. Farklı bir çalışmada CVD yöntemiyle üretilen grafen; HNO_3, $AuCI_3$ ile katkılanarak yüzey direnci 30 Ω/□ değerine kadar düşürülmüştür. Üretilen CVD-grafen, OLED cihazında anot elektrot olarak kullanılarak yüksek parlaklıkta 3000 cd/m^2 beyaz ışık yayılımıyla 80 lm/W güç verimi elde edilmiştir [197].

2.4.4. Saydam Isıtıcı Uygulamaları

Çalışma prensibleri Joule yasasına bağlı olan saydam ısıtıcılar elektriksel enerjiyi termal enerjiye çeviren cihazlardır. Saydam elektrot boyunca elektriksel akımın geçmesi sonucu Joule ısınması meydana gelir. Isınma sıcaklığını 2.1. bağıntısı ile ifade edilen güç belirler.

$$P = V^2/R \tag{2.18}$$

Bağıntıda R ısınan materyalin direncini, V uygulanan voltajı ifade eder. R değeri, en yüksek T değerini elde etmek için ve P değerini maksimize etmek için minimum olmalıdır. Bu gereklilik düşük R değerine sahip materyallerin seçimini gerektirir. Bu nedenle gümüş nanoteller saydam ısıtıcılar için düşük elektriksel dirençleri sebebiyle uygun materyallerdir [198]. Son yapılan çalışmalardan birinde gümüş nanoteller üç boyutlu karmaşık yüzeyler üzerine süpersonik sprey kaplama yöntemi ile kaplanarak saydam, esnek ısıtıcı üretimi başarılmıştır. Süpersonik kaplama etkisi ile gümüş nanoteller birbiri içine geçerek yüzey direnci belirgin bir şekilde azalmıştır. Üretilen saydam ısıtıcının 8 V voltaj altında 160 °C ısınma sıcaklığı ile lifli yapısını koruyarak % 95 ışık geçirgenliği ile 15 Ω/□ yüzey direncine sahip olduğu belirlenmiştir [199]. Grafen filmler yüksek termal iletkenliğe sahip oldukları için saydam ısıtıcı üretiminde gümüş nanotel filmlerden sonra tercih edilen diğer materyallerdir. Yüksek termal iletkenlik homojen sıcaklık dağılımı ile birlikte hızlı ısınmaya sebep olduğu için grafen, saydam ısıtıcılar için uygun bir materyaldir [166].

2.5. Gümüş Nanotel/Grafen Hibrit Elektrotların Fotovoltaik Uygulamaları

Solüsyon tabanlı AgNWs/Grafen hibrit yapıda saydam iletken elektrot üzerine çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen hibrit elektrotların OPV cihaz uygulama çalışmaları çok az sayıdadır. AgNWs/Grafen hibrit elektrotlar döndürme/daldırma, daldırma/daldırma, döndürme/döndürme gibi farklı solüsyon tabanlı yöntemlerle üretilip ITO ile kıyaslanabilir özellikler sergilemiştir. Üretilen elektrotlardan AgNWs/rGO hibrit elektrot OPV cihazda anot elektrot olarak kullanılarak % 1.03 değerinde PCE elde edilmiştir [168]. Daha önce de bahsedildiği gibi yapılan tez çalışmasında düşük maliyetlerinden dolayı daha çok solüsyon tabanlı kaplama teknikleri üzerinde durulmuştur. CVD yöntem ile solüsyon tabanlı kaplama tekniklerini karşılaştırmak için; döndürme/CVD yöntem ile üretilen AgNWs/Grafen hibrit elektrot tabanlı OPV cihaz incelendiğinde, % 3.03 değerinde çok daha yüksek bir PCE değerinin elde edildiği görülmektedir [139]. Aradaki yüksek verim farkı CVD yöntemiyle üretilen grafen filmin solüsyon yöntemiyle üretilen grafen filmden daha yüksek optik ve elektriksel özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.11: AgNWs/Grafen Hibrit Saydam İletken Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Elektriksel ve Optik Özellikleri.

Hibrit Yapı	Kaplama Tekniği	Cihaz Yapısı	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)	Referans
AgNWs /rGO	Döndürme/ Daldırma	AgNWs/rGO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	0.49	6.38	32.9	1.03	[168]
AgNWs /Grafen	Döndürme/ CVD	AgNWs/Grafen/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MoO_3 /Ag	0.61	9.94	54.4	3.30	[139]

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

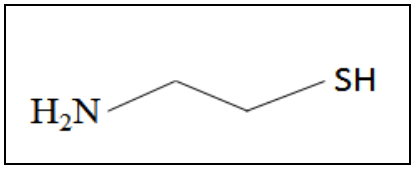
Yapılan çalışmanın amacı OPV cihazlarda anot elektrot olarak yaygın şekilde kullanılan ITO elektrodun alternatiflerini üretmektir. Bu amaç doğrultusunda GO ve AgNWs materyalleri katman-katman kaplama yöntemiyle kaplanarak saydam, iletken GO/AgNWs film üretilmiştir. GO/AgNWs hibrit film indirgenerek elde edilen Grafen/AgNWs hibrit elektrot, ITO ile kıyaslanabilir elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik sergilemiştir. Katman-katman kaplama işleminin gerçekleştirilebilmesi için ilk önce gümüş nanotellerin yüzeyi amin grubu ($-NH_2$) ile modifiye edilerek amin fonksiyonlu gümüş nanotel (AgNWs-NH_2) elde edilmiştir. AgNWs-NH_2'nin GO yüzeyine kaplanması, iki materyal arasındaki güçlü elektrostatik etkileşim sayesinde gerçekleşmiştir. Hibrit filmin elde edilmesi için kullanılan katman-katman kaplama yöntemi solüsyon tabanlı nanomateryalleri kaplamak için kullanılan uygun bir metottur ve film kalınlığını, iletkenliğini, optik geçirgenliğini kontrol etmeye olanak sağlar. Çalışmada GO ve gümüş nanotellerin katman-katman kaplama yöntemiyle kaplanması için sırasıyla döndürerek kaplama ve daldırma yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın sonunda 1-,2-,3-çift katman Grafen/AgNWs hibrit elektrot elde edilmiştir. Bu elektrotlardan 2-çift katman Grafen/AgNWs elektrot, anot elektrot olarak OPV cihaz yapımında kullanılarak Cam/Grafen/AgNWs/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda cihaz üretilmiştir. Grafen/AgNWs elektrot tabanlı cihaz verimi, ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıdaki ITO elektrot tabanlı cihaz verimi ile karşılaştırılarak üretilen hibrit elektrodun performansı araştırılmıştır.

3.1.1. Materyal

GO sentezi için grafit pulu (~150 µm), sülfirik asit (H_2SO_4, % 95–98), fosforik asit (H_3PO_4, % 85), potasyum permanganat ($KMnO_4$), hidrojen peroksit (H_2O_2, % 30)

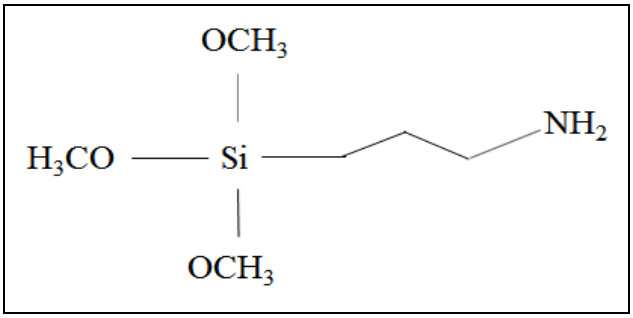
kullanılmıştır. Gümüş nanotellerin yüzey modifikasyonu için cysteamine hydrochloride ($HSCH_2CH_2NH_2$), cam yüzey modifikasyonu için ise (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTES) kullanılmıştır. GO indirgeme işlemi için sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kullanılmıştır. Solvent olarak ethanol, methanol ve izopropil alkol (IPA) kullanılmıştır. AgNWs (çap:50 nm, boy: 5-10 µm) IPA içinde (20 mg/ml) çözünmüş halde ACS Materials firmasından satın alınmıştır.

- Cysteamine hydrochloride ($HSCH_2CH_2NH_2$)



Şekil 3.1: Cysteamine hydrochloride ($HSCH_2CH_2NH_2$)'nin kimyasal yapısı.

- (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTES)



Şekil 3.2: APTES'in kimyasal yapısı.

3.1.2. Geliştirilmiş Hummers Metod ile Grafitten Grafen Oksit Levha Elde Edilmesi

GO sentezi geliştirilmiş Hummers metod kullanılarak gerçekleştirilmiştir [200]. 3 gr grafit pulu, 9:1 oranındaki H_2SO_4:H_3PO_4 (450:50 ml) asit karışımına eklenmiş ve karıştırılarak grafitin asit içerisinde dağılması sağlanmıştır. Grafit, asit içerisinde homojen bir şekilde dağıtıldıktan sonra, 18 g $KMnO_4$ bu karışım içerisine yavaşça eklenmiş ve elde edilen son karışım 50°C'de 24 h boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan

sonra, karışım oda sıcaklığında soğutulmuştur. Soğuyan karışım 360 g buz içerisine dökülmüş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Oksidasyon işlemini sonlandırmak için 7 ml % 30'luk H_2O_2 bu karışımın içerisine ilave edilmiş ve buz banyosu içerisinde 4 h boyunca karıştırılmıştır. Ortamdan asit karışımını uzaklaştırmak için solüsyon santrifüj edilmiş ve asit karışımı atılmıştır. Elde edilen katı malzeme sırasıyla saf su, % 30'luk HCl ve etanol ile yıkanmıştır. Her yıkama sırasında santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen katı malzeme 50°C'de vakum etüvde 12 h boyunca kurutulmuştur ve GO levha elde edilmiştir.

3.1.3. Gümüş Nanotel Yüzeylerinin Amin Grupları ile Modifiye Edilmesi

Gümüş nanotellerin elektrostatik etkileşimden faydalanarak GO yüzeyine kaplanabilmeleri için yüzey yüklerinin pozitif olması gerekmektedir. Bu nedenle gümüş nanotellerin yüzeyi -NH_2 ile modifiye edilerek pozitif yüklü AgNWs-NH_2 elde edilmiştir. AgNWs-NH_2 iyileştirilmiş yönteme göre hazırlanmıştır [175]. IPA içinde bulunan 10 mg miktarındaki gümüş nanoteller santrifüj edilerek ayrıldıktan sonra 50 ml ethanol içinde dağıtılmıştır. Daha sonra 30 mg cysteamine hydrochloride gümüş nanotel solüsyonuna eklendikten sonra 24 h süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sona erdiğinde, karışım santrifüj edilerek reaksiyona girmeyen cysteamine hydrochloride uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün N,N- dimetilformamid (DMF) ve diyonize su ile santrifüj edildikten sonra su içerisinde homojen olarak dağılması sağlanmıştır.

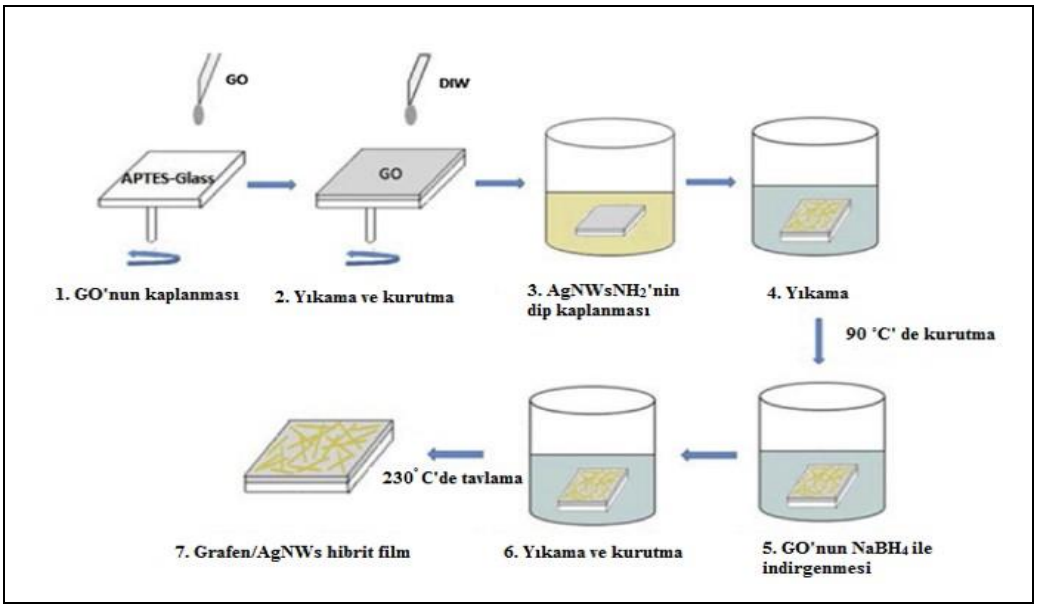
3.1.4. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması

Kaplamalarda kullanılacak olan cam altlıklar sırasıyla aseton ve etanol ile ultrasonik banyo içerisinde temizlendikten sonra azot gazı yardımıyla kurutulmuştur. Kurutulan altlıklar oksijen gazı kullanılarak RF (radyo frekans) plazma işlemine (30 W, 0.2 mbar, 30 s) tabi tutulmuş ve yüzeylerinde negatif yüklü hidroksil (-OH) fonksiyonel grupların oluşması sağlanmıştır. Oksijen plazma ile yüzeyi aktif hale getirilen altlıklar, methanol içinde ağırlıkça % 3'lük olacak şekilde hazırlanmış APTES solüsyonu içine 3 h süre ile daldırılmıştır. Son olarak altkatmanlar, yüzeylerinde APTES moleküllerinin çapraz

bağlanmasını sağlamak için 100 °C'de 1 h süreyle tavlandıktan sonra yüzeyleri APTES ile modifiye edilmiş cam altlıklar elde edilmiştir.

3.1.5. Grafen Oksit Levhalar ve Gümüş Nanotellerin Katman-Katman Kaplanması

GO/AgNWs hibrit film üretmek için katman-katman kaplama yöntemi kullanılmıştır. Konsantrasyonu 1 mg/ml olacak şekilde hazırlanan GO solüsyonundan 150 µl, APTES ile fonsyonelleştirilmiş cam yüzey üzerine döndürme ile kaplama yöntemiyle (2500 rpm, 25 s) kaplandıktan sonra diyonize su ile yıkanmış ve 50 °C'de 30 dk süreyle kurutulmuştur. Daha sonra GO kaplı altkatman 0.5 mg/ml konsantrasyondaki AgNWs-NH_2 solüsyonu içine 20 dk süreyle daldırılarak kaplandıktan sonra diyonize su ile yıkanmış ve 50 °C'de 30 dk süreyle kurutulmuştur. GO ve AgNWs kaplama işlemi tekrar edilerek 2-,3-çift katmanlı olmak üzere çok katmanlı filmler elde edilmiştir. Hazırlanan GO/AgNWs hibrit film 150 mM $NaBH_4$ içine 2 h süreyle daldırılarak ingirgeme işlemi gerçekleştirildikten sonra film 230 °C'de 30 dk tavlanarak Grafen/AgNWs film elde edilmiştir. Katman-katman kaplama işlemi ile Grafen/AgNWs film üretimi şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: GO ve AgNWs-NH_2'nin katman-katman kaplanmasının ve Grafen/AgNWs film üretiminin şematik gösterimi.

3.1.6. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi

ITO elektrot tabanlı referans cihaz için ITO kaplı cam sırasıyla diyonize su, aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik titreştirici yardımıyla yıkanmıştır. Daha sonraki işlemler hem ITO hem de Grafen/AgNWs tabanlı saydam iletken elektrot için uygulanmıştır. Her iki saydam iletken elektrot üzerine vanadyum oksit solüsyonu (vanadyum (V) triisopropoksit:IPA = 1:60 [% hacimce]) döndürme ile kaplama yöntemiyle 6000 rpm hızında 40 s süreyle kaplanarak boşluk ileten katman oluşturulmuştur. Daha sonra saydam iletken elektrotlar nitrojen dolu glove box içine alınarak diklorobenzen:difenileter solvent karışımı (97:3 [% hacimce]) içinde çözünerek hazırlanmış P3HT:PCBM (1:0.8 [% ağırlıkça]) solüsyonu, vanadyum oksit (V_2O_5) boşluk ileten katman üzerine döndürme yöntemiyle kaplanarak aktif katman oluşturulmuştur. Termal tavlama yapılmadan, 100 nm kalınlığında alüminyum elektrot aktif katman üzerine 10^{-6} torr basınç altında termal buharlaştırma sistemiyle kaplanarak Cam/ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al ve Cam/Grafen/AgNWs/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda iki çeşit OPV cihaz üretilmiştir.

3.2. Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

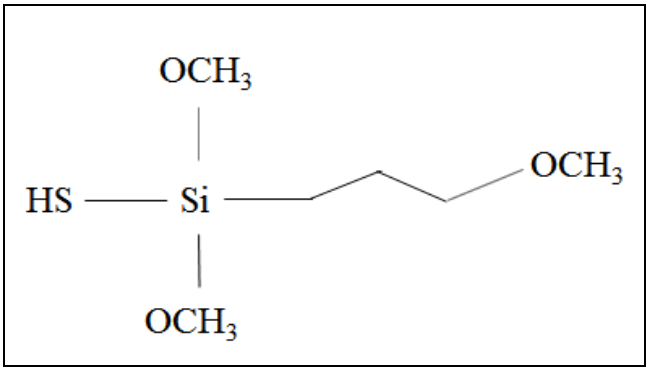
Yapılan çalışmada negatif yüzey yüküne sahip AgNWs (PVP) ve AgNWs (COOH) solüsyonunun cam yüzeyine kendiliğinden yapılanma yöntemiyle kaplanabilmesi için cam yüzeyleri APTES ve (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTES) ile modifiye edilmiştir. Modifikasyondan sonra kendiliğinden yapılanma yöntemi ile APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP) ve APTES-AgNWs (COOH) olmak üzere üç çeşit elektrot üretilmiştir. AgNWs (PVP) ve AgNWs (COOH) materyalleri APTES ile modifiye edilmiş cam yüzeye iyonik olarak bağlanırken, AgNWs (PVP) materyali MPTES ile modifiye edilmiş yüzeye kovalent olarak bağlanmıştır. Gümüş nanotellerin cam yüzeye kendiliğinden yapılanma yöntemiyle kaplanması iyonik ve kovalent bağlanmayla gerçekleşmiştir. Gümüş nanotellerin kendiliğinden yapılanma yöntemiyle kaplanması, daldırma ile kaplama yöntemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplama 1,5 ve 24 h arasında farklı süreler ile yapılarak ideal kaplama süresi belirlenmiştir. Kendiliğinden

yapılanma yöntemi; film iletkenliği, optik geçirgenlik ve kalınlığı kontrol etme olanağı sağladığı için ideal bir kaplama yöntemidir. Üretilen üç çeşit elektrodun elektriksel ve optik karakterizasyonları yapılarak ITO ile kıyaslanabilir performansa sahip oldukları belirlenmiştir. Üretilen elektrotlardan APTES-AgNWs (PVP) elektrot, OPV cihazda anot elektrot olarak kullanılarak Cam/AgNWs/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda cihaz üretilmiştir. AgNWs elektrot tabanlı cihaz verimi, ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıdaki ITO elektrot tabanlı cihaz verimi ile karşılaştırılarak üretilen elektrodun performansı araştırılmıştır.

3.2.1. Materyal

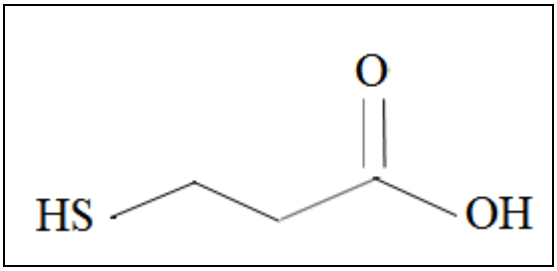
Çalışmada cam altlıkların yüzey modifikasyonu için APTES ve MPTES, AgNWs yüzey modifikasyonu için 3-Merkapto propiyonik asit (3-MPA) (% 99)) kimyasalları kullanılmıştır. Ag NWs (çap:50 nm, boy:5-10 µm) IPA içinde (20 mg/ml) çözünmüş halde ACS Materials firmasından satın alınmıştır. Solvent olarak ise DMF (% 99.8), methanol ve IPA kullanılmıştır.

- (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTES)



Şekil 3.4: MPTES'in kimyasal yapısı.

- 3-Merkapto propiyonik asit



Şekil 3.5: 3-Merkapto propiyonik asit'in kimyasal yapısı.

3.2.2. Gümüş Nanotel Yüzeylerinin Karboksilik Asit Grupları ile Modifiye Edilmesi

Gümüş nanotellerin karboksilik asit grupları (COOH) ile fonksiyonelleştirme işlemi, iyileştirilmiş yöntemde kullanılan cysteamine hydrochloride yerine 3-MPA kullanılarak yapılmıştır. IPA içindeki 10 mg gümüş nanoteller santrifüj edilerek ayrılmış ve 50 ml DMF içinde çözüldükten sonra elde edilen solüsyona 30 mg 3-MPA eklenerek 24 h süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen AgNWs (COOH), santrifüj işlemiyle ayrıldıktan sonra diyonize su içinde çözülerek son ürün elde edilmiştir.

3.2.3. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması

Yapılan çalışmada kullanılan cam altlıkların yüzeyi APTES ya da MPTES ile modifiye edilmiştir. MPTES ile modifikasyon işlemi daha önceki bölümde anlatıldığı gibi fakat APTES yerine MPTES kullanılarak yapılmıştır. Modifikasyon sonucunda APTES ve MPTES ile modifiye edilmiş cam altlıklar elde edilmiştir.

3.2.4. Gümüş Nanotellerin Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Tek Katman Kaplanması

Gümüş nanoteller ile tek katmanlı saydam iletken elektrot üretimi daldırarak kaplama yardımıyla kendiliğinden yapılanma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. APTES ile modifiye edilmiş cam altlık AgNWs(PVP) (0.5 mg/ml, IPA) ya da AgNWs(COOH) (0.5

mg/ml, DI su) solüsyonu içine, MPTES ile modifiye edilmiş cam altlık ise AgNWs (PVP) (0.5 mg/ml, IPA) solüsyonu içine 1,5 ve 24 h arası süreyle daldırılmıştır. Elde edilen AgNWs filmler 230 °C'de 15 dk süreyle tavlanarak üretim işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi

ITO elektrot tabanlı referans cihaz için ITO kaplı cam sırasıyla diyonize su, aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik titreştirici yardımıyla yıkanmıştır. Daha sonraki işlemler hem ITO hem de AgNWs tabanlı saydam iletken elektrotlar için uygulanmıştır. Her iki saydam iletken elektrot üzerine vanadyum oksit solüsyonu (vanadyum (V) triisopropoksit:IPA = 1:60 [% hacimce]) döndürerek kaplama yöntemi ile 6000 rpm hızında 40 s süreyle kaplanarak boşluk ileten katman oluşturulmuştur. Daha sonra saydam iletken elektrotlar nitrojen dolu glove box içine alınarak diklorobenzen:difenileter solvent karışımı (97:3 [% hacimce]) içinde çözünerek hazırlanmış P3HT:PCBM (1:0.8 [% ağırlıkça]) solüsyonu V_2O_5 boşluk ileten katman üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanarak aktif katman oluşturulmuştur. 100 °C'de 10 dk termal tavlama yapıldıktan sonra 100 nm kalınlığında aliminyum elektrot, aktif katman üzerine 10^{-6} torr basınç altında termal buharlaştırma sistemiyle kaplandıktan sonra referans cihaz olarak Cam/ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda ve Cam/AgNWs/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda OPV cihazlar üretilmiştir.

3.3. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

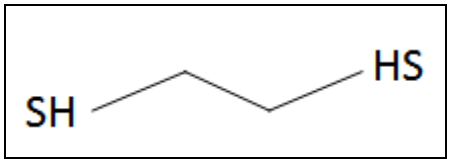
Gümüş nanoteller katman-katman kaplanarak 1-,2-,3-katman AgNWs film üretilmiştir. Katman-katman kaplama yöntemi daldırma ile kaplama yöntemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. IPA içinde yüzey yükü negatif olan AgNWs (PVP) materyali ilk önce yüzeyi APTES ile modifiye edilmiş cam yüzey üzerine kaplanmıştır. Gümüş nanotellerin daldırma yöntemi ile katman-katman kaplanması 1,3-propanditiyol molekülü ile gerçekleştirilmiştir. Farklı kaplama sürelerinde üretilen 1-,2-,3-katman AgNWs filmlerin elektriksel ve optik karakterizasyonları yapılarak ideal kaplama süresi belirlenmiştir.

Optik ve elektriksel açıdan en yüksek performansa sahip 3h kaplama süresi ile üretilen 3-katman AgNWs elektrot OPV cihaz yapımında anot elektrot olarak kullanılmıştır. Üretilen AgNWs/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıdaki cihaz verimi, ITO elektrot tabanlı ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al yapıdaki cihaz verimi ile kıyaslanarak katman-katman kaplama yöntemi ile üretilmiş AgNWs elektrodun performansı araştırılmıştır.

3.3.1. Materyal

Çalışmada cam altlıkların yüzey modifikasyonu için MPTES, bağlayıcı molekül olarak mM 1,3-Propanditiyol kullanılmıştır. AgNWs (çap:50 nm, boy: 5-10 µm) IPA içinde (20 mg/ml) çözünmüş halde ACS materials firmasından satın alınmıştır. Solvent olarak IPA kullanılmıştır.

- 1,3-Propanditiyol



Şekil 3.6: 1,3-Propanditiyol'ün kimyasal yapısı.

3.3.2. Cam Altlıkların Kaplama Öncesi Hazırlanması

Yapılan çalışmada kullanılan cam altlıkların yüzeyi MPTES ile modifiye edilmiştir. MPTES ile modifikasyon işlemi daha önceki bölümde anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.3.3. Gümüş Nanotellerin Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Kaplanması

Katman-katman kaplama yöntemi için bir önceki bölümde kendiliğinden yapılanma yöntemiyle elde edilen MPTES-AgNWs (PVP) (0.5 mg/ml, IPA) filmlerden optik ve elektriksel özellikleri açısından 3h ve 12h kaplama süresiyle hazırlanmış filmler tercih edilmiştir. MPTES-AgNWs (PVP)-3h and MPTES-AgNWs (PVP)-12h filmler tekrar

hazırlanıp 50 ºC'de 30 dk kurutulduktan sonra sırasıyla 3h ve 12h süreyle 100 mM 1,3-Propanditiyol solüsyonu (20 ml, IPA) içine daldırılmıştır. Daha sonra filmler IPA ile yıkanmış ve 50 °C'de 30 dk süreyle kurutulmuştur. Bu işlem 3-katman film elde edilene kadar tekrar edilmiştir. İşlem sonunda elde edilen 3-katman AgNWs filmler ortamında 230 °C'de 15 dk tavlanarak üretim işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi

ITO elektrot tabanlı referans cihaz için ITO kaplı cam sırasıyla diyonize su, aseton ve izopropil alkol ile ultrasonik titreştirici yardımıyla yıkanmıştır. Daha sonra ki işlemler hem ITO hem de AgNWs tabanlı saydam iletken elektrotlar için uygulanmıştır. Her iki saydam iletken elektrot üzerine boşluk iletek katman olarak PEDOT: PSS spin kaplama yöntemi ile 3000 rpm hızında 60 s süreyle kaplandıktan sonra filmler 140 °C'de tavlanmıştır. Optimizasyon işlemi için birbirinden farklı 4 cihaz üretilmiştir. ITO-OPVve AgNWs-OPV_1 cihazları PEDOT:PSS'ye seyreltme işlemi yapılmadan sırasıyla ITO ve AgNWs elektrotlar üzerine kaplanarak üretilmiştir. AgNWs-OPV_2 ve AgNWs-OPV_3 cihazları ise PEDOT:PSS % 5 ve % 10 oranında IPA içinde seyreltildikten sonra AgNWs elektrot üzerine kaplanarak üretilmiştir. Aktif katman olarak kullanılan P3HT:PCBM (1:1 [ağırlıkça %]) karışımı 1,2 dichlorobenzen içinde bir gece 50 ºC'de karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen P3HT:PCBM karışımı PEDOT:PSS katmanı üzerine spin kaplama yöntemiyle 1100 rpm döndürme hızında 60 s süreyle kaplandıktan sonra film 150 ºC'de 30 dk tavlanmıştır. Son olarak Al elektrot (100 nm) P3HT:PCBM katman üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanarak OPV cihazlar elde edilmiştir.

3.4. Saydam İletken Elektrot ve Organik Fotovoltaik Cihaz Karakterizasyonu

GO levhaların kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR, Spectrum One, Perkin Elmer), yapısal analizi XRD (AXS, Bruker), GO levhaların yapısal değişikliği Raman Spektrometresi (Renishaw) tarafından 100-3200 cm^{-1} aralığında 514 nm argon iyon lazer kullanılarak araştırılmıştır. AgNWs-NH_2 ve AgNWs (COOH)'nin yüzey yapısı X-ray Fotoelektron Spektrometresi ile (XPS, K-Alpha,

Thermo) analiz edilmiştir. AgNWs (PVP), Ag NWs-NH_2, AgNWs (COOH)'nin yüzey yükleri zeta potansiyel analiz cihazı (Nano ZS, Malvern Instruments, UK) ile belirlenmiştir. Saydam iletken elektrotların yüzey morfolojisi optik mikroskop (ECLIPSE L150, Nikon), AFM (Bruker Dimension Icon) ve FE-SEM (JEOL 63335F JSM) yardımıyla analiz edilmiştir. Saydam iletken elektrotların yüzey direnci dört nokta ölçüm sistemi (RM3000, Jandel) ile optik özellikleri UV-Vis Spektrometre (Lambda 750, Perkin-Elmer, USA) ile ölçülmüştür. OPV cihazın J-V değerleri AM 1.5 G aydınlatma altında (100mW cm^{-2}), glove box nitrojen ortamında ölçülmüştür (Keithley 2401 SourceMeter).

3.5. Elektriksel ve Optik Ölçümler

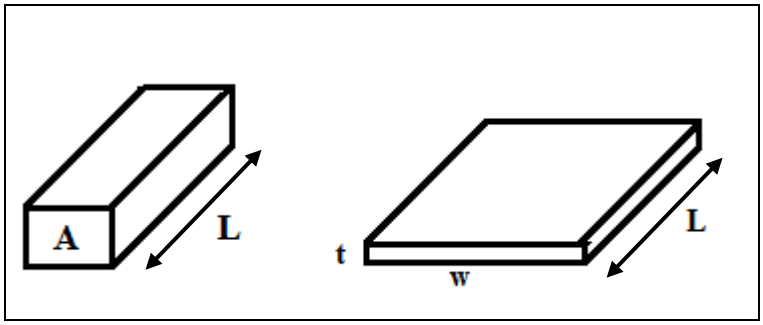
3.5.1. Dört Nokta Ölçüm Sistemi

İletken hacim yapının direnci Ohm kanunu ile ifade edilir. Bağıntı (3.1)'de V voltajı, I akımı, R ise hacim yapının direncini gösterir.

$$V = IR \tag{3.1}$$

Örneğin makroskobik direnci ve Şekil 3.7'de gösterilen geometrik yapısı arasındaki ilişki 3.2 bağıntısıyla açıklanır. Bağıntıda ρ özdirenci, L uzunluğu, A=wt ise örneğin yüzey alanını gösterir.

$$R = \rho\frac{L}{A} = \rho\frac{L}{wt}\ R = \frac{\rho}{t}\frac{L}{w} \tag{3.2}$$

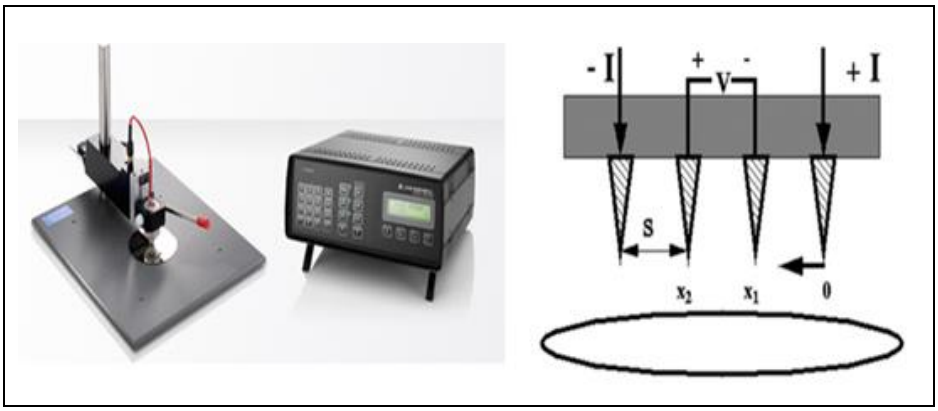


Şekil 3.7: Hacim yapıdaki örneğin geometrik gösterimi.

$$R_s \frac{L}{w} \Rightarrow R_s = \frac{\rho}{t} \tag{3.3}$$

Bağıntı 3.3'de Rs; yüzey direncini ifade eder ve birim alan başına ohm direncini (Ω/□) gösterir.

Çalışmada üretilen saydam iletken filmlerin yüzey direnci Şekil 3.8'de gösterilen dört nokta ölçüm sistemi ile ölçülmüştür. Dört nokta ölçüm sisteminin ölçüm prensibi iki dış prob arasına 1 mA akım uygulandıktan sonra iki iç prob arasındaki voltaj değişiminin (ΔV) ölçülmesine dayanır. Dört nokta ölçüm sisteminin prob materyali tungsten karbür materyalinden üretilmiş, prob yarıçapı ise 0.04 mm olup, problar arası uzaklık (s) 1.6 mm'dir. Dört nokta ölçüm yöntemi yüzey etkilerine bağlıdır ve yalnızca ince filmlere uygulanır. Bu nedenle örneğin geometrik özelliklerini bağıntıya dahil etmek gerekir. İnce filmlerde t << s olduğu durumda akımın yayıldığı alan şekilde gösterildiği gibi bir halka şeklindedir.



Şekil 3.8: Dört nokta ölçüm sistemi.

Bu durumda yüzey alanı $A = 2\pi xt$ şeklindedir. Ve diferansiyel direnç;

$$\Delta R = \rho\ (d_x\ /A) \tag{3.4}$$

şeklindedir. X_1 ve X_2 arasında integral alınırsa R;

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho\ \frac{dx}{2\pi xt} = \int_{s}^{2s} \rho\ \frac{dx}{2\pi xt}\ ln2 \tag{3.5}$$

şeklinde bulunur. Dört nokta ölçüm sisteminde dış iki probtaki akımın süper pozisyon durumundan ötürü $V = R/2I$ şeklindedir. Bu durumda ince film için yüzey direnci:

$$\rho = \frac{\pi t}{ln2}\ \frac{V}{I} \Leftrightarrow R_s = \frac{\rho}{t}\ k\ \left(\frac{V}{I}\right) \tag{3.6}$$

olarak bulunur. Bağıntıda k geometrik faktörü ifade eder ve ince film için $\pi/ln2 = 4.53$ değerindedir. Bu durumda ince filmin yüzey direnci t<<s olduğu durumda (3.7) bağıntısıyla ifade edilir [201].

$$R_s = 4.53\left(\frac{V}{I}\right) \tag{3.7}$$

3.5.2. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi

Spektrometre, elektromanyetik radyasyonun materyal tarafından absorbansı, yayılımı ve kırınımını analiz ederek malzemeyi karakterize eden bir cihazdır. UV-Vis spektrometre Şekil 3.9'da görüldüğü gibi bir ışık kaynağı, ışığı dalgaboylarına ayıran bir monokromotör ve bir dedektörden oluşur. UV-Vis spektrometre hem UV (200-400nm) hem de görünür bölgede (400-700 nm) çalıştığı için iki farklı ışık kaynağı kullanılır. Gelen

ışık demeti monokromotör ile dalga boylarına ayrıldıktan sonra monokromatik ışık numune üzerine gönderilir. Gelen ışığın bir kısmı materyal içinden geçer, bir kısmı soğurulur kalan kısmı da geri yansır. Gelen ışık yoğunluğu I_0, soğurulan ışık I_a, geçen ışık I ve yansıyan ışık I_r yoğunluğunun toplamına eşittir.

$$I_0 = I_r + I_a + I \tag{3.8}$$

Yansıyan ışığın etkisi refesans örnek kullanılarak ortadan kaldırılır. Bu durumda gelen ışık yoğunluğu bağıntı (3.9)' daki gibi olur.

$$I_0 = I_t + I_a \tag{3.9}$$

UV-Vis spektrometre, geçen ışığın yoğunluğunu ölçtükten sonra onu gelen ışık yoğunluğu ile karşılaştırarak numunenin optik geçirgenliğini $T = I/I_0$ belirler. Beer-Lambert yasasına göre T, bağıntı (3.10) şeklinde ifade edilir. α absorbans katsayısını, d film kalınlığını gösterir.

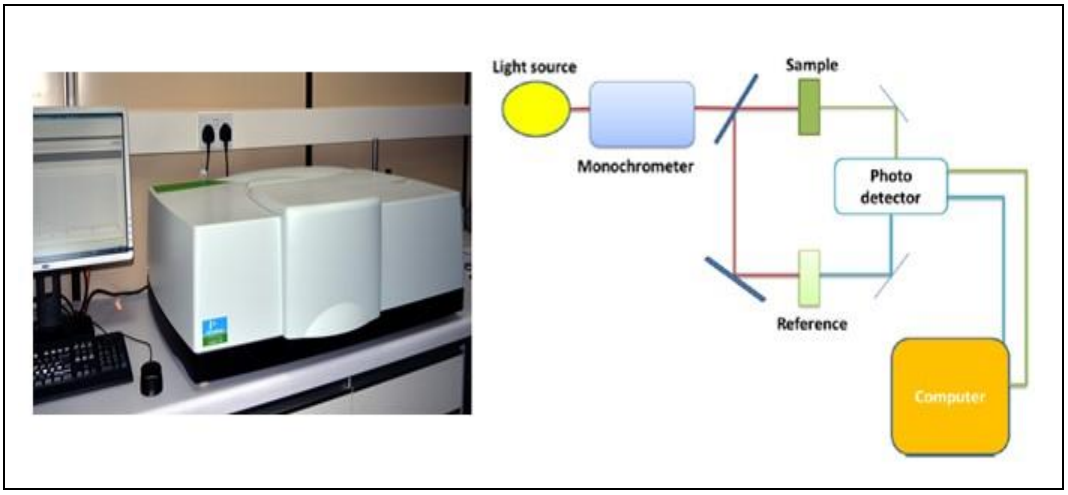
$$I = I_0\, e^{-\alpha d} \Rightarrow \mathrm{T}{=}e^{-\alpha d} \tag{3.10}$$

Absorbans (A) ise 3.11 bağıntısıyla tanımlanır.

$$A = -lnT \tag{3.11}$$

Optik geçirgenlik, absorbans ve yansıma arasında ki ilişki ise 3.12 bağıntısıyla ifade edilir.

$$T + R + A = \%\ 100 \tag{3.12}$$



Şekil 3.9: UV-Vis Spektrometre ve şematik görüntüsü.

3.6. Cam Altlık Yüzey Modifikasyonu

3.6.1. Oksijen Plazma Sistemi

Çalışmada cam yüzeylerin modifikasyonu Şekil 3.10'da gösterilen oksijen plazma sistemi ile yapılmıştır. Oksijen plazma aşındırma düşük basınçlı plazma sistemi kullanılarak gerçekleştirilir. Oksijen gazı vakum odası içine gönderilir ve düşük güçte radyo dalgaları ile oksijen molelüllerinin iyonize olarak plazmanın oluşması sağlanır. Oksijen gazı cam, plastik, teflon gibi metal olmayan materyallerin yüzeyini temizlemek için yaygın olarak kullanılır. O_2 plazma numune yüzeyini temizler ve yüzeyin hidrofilik özellik kazanmasını sağlar.

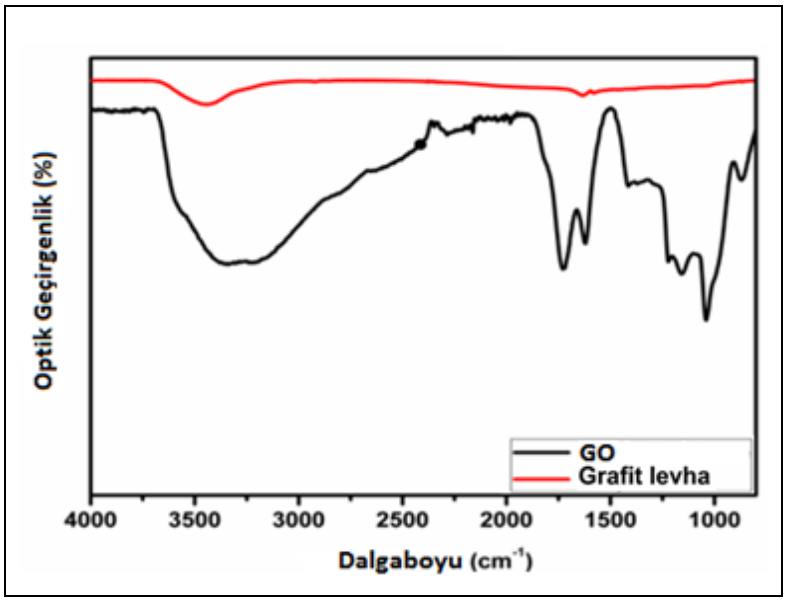
Şekil 3.10: Oksijen plazma sistemi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

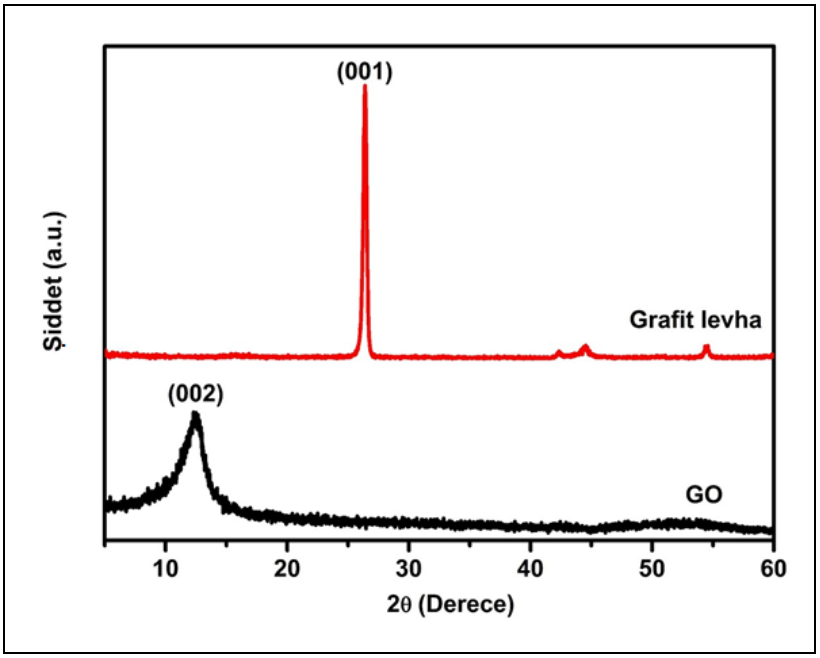
4.1.1. Grafen Oksit Levha Sentezi ve Karakterizasyonu

Geliştirilmiş Hummer's metodu ile sentezlenen GO karakterizasyonu FT-IR, XRD, Raman spektroskopisi ve SEM tarafından yapılmıştır. Şekil 4.1'de gösterilen FT-IR spektrumu incelendiğinde grafite ait herhangi önemli bir pik gözlenmezken, oksidasyon sonucunda oluşan GO'nun spektrumunda hidroksil (-OH) gruplarına ait pik 3400 cm^{-1} civarında, karboksilik asitlerdeki karbonil gruplarına (C=O) ait pik 1720 cm^{-1} civarında, aromatik halkadaki C=C gruplarına ait pik 1630 cm^{-1} civarında ve epoksi gruplarına ait C-O piki 1052 cm^{-1} civarında görülmüştür. FT-IR spektrumundan elde edilen tüm bu bilgiler modifikasyonların başarılı bir şekilde yapıldığını göstermiştir.



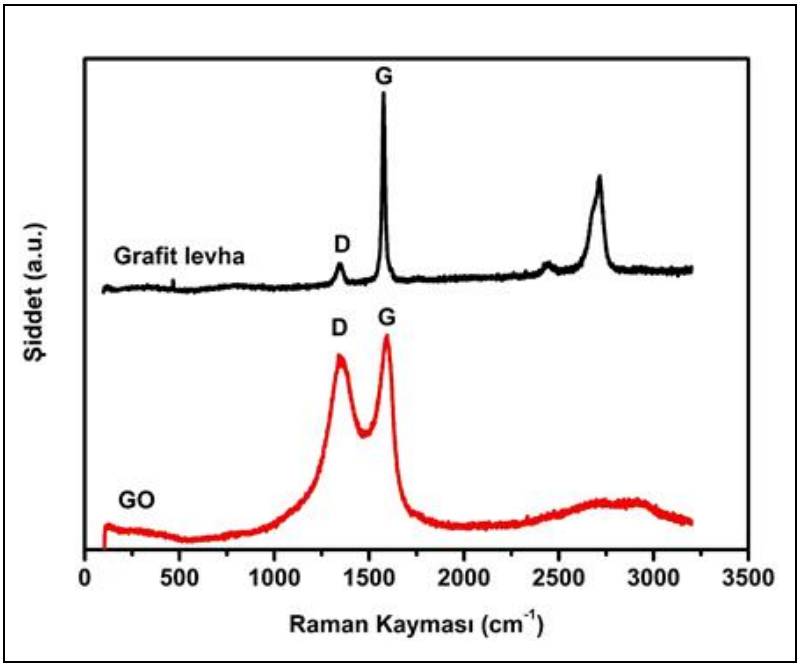
Şekil 4.1: Grafit ve GO'nun FT-IR spektrumu.

Şekil 4.2'de ise grafit ve GO'ya ait XRD spektrumu gösterilmiştir. Grafite ait olan spektrumda 2θ yaklaşık 26°'de bulunan keskin pik grafitik yapıyı doğrulamıştır. Oksidasyondan sonra 26°'deki pik ortadan kaybolup yerine yaklaşık 11°'de 001 piki ortaya çıkmıştır. Bu pik oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını kanıtlamış olup grafitik yapıdaki bütün grafen tabakalarının ayrıldığını göstermiştir.



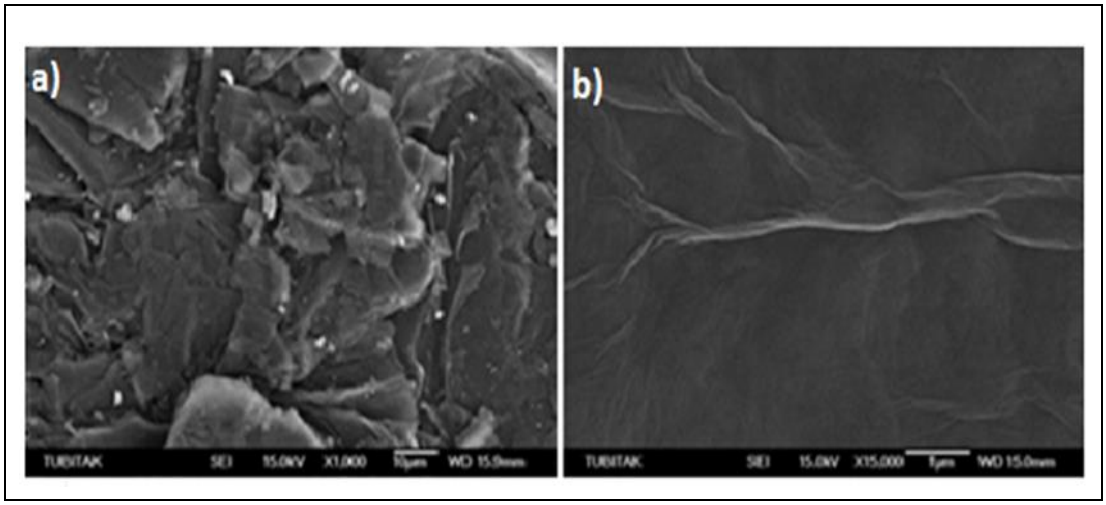
Şekil 4.2: Grafit ve GO'nun XRD spektrumu.

Grafit ve GO'ya ait Raman spektrumu Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Grafitin spektrumunda sp2 karbon titreşiminden kaynaklanan G ve D pikleri sırasıyla 1580 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} civarında ortaya çıkmaktadır. G piki, halka ve zincirlerdeki sp2 karbon çiftlerinin bağ geriliminden kaynaklanan Brillounin noktasındaki optik E2g fononlarıyla ilgilidir [201]. GO'nun raman spektrumunda, oksidasyon sonrası yapıda meydana gelen bazı bozukluklardan dolayı grafitin spektrumunda 1350 cm^{-1}'de görülen zayıf D bandı yerine, kuvvetli bir D bandı görülmüştür. Grafite ait olan 2D bandı ise GO'da gözlenmemiştir.



Şekil 4.3: Grafit ve GO'nun raman spektrumu.

GO ve grafitin yüzey morfolojisi FE-SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 4.4 a)'daki SEM görüntüsünde grafitin katmanlı bir yapıda olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.4 b)'deki SEM görüntüsünde ise GO'nun oksidasyon sonrası, kırışık bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Oksidasyon işlemiyle grafit yapının ayrışarak GO levhaların oluştuğu anlaşılmaktadır.

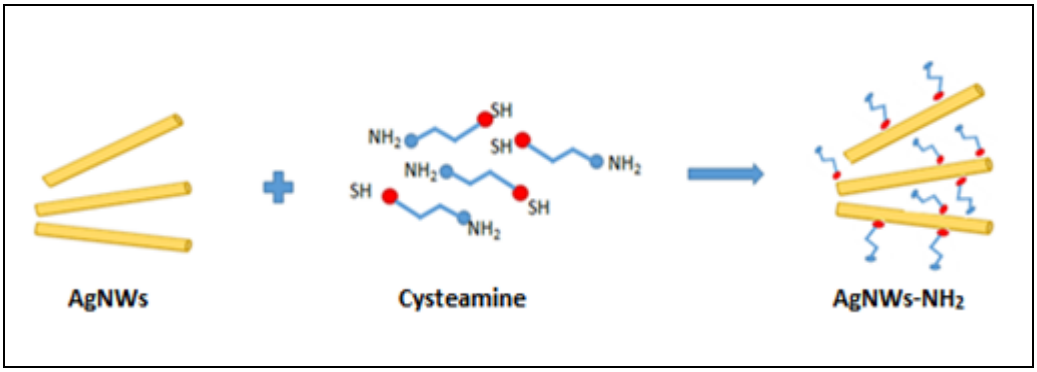


Şekil 4.4: a) Grafit ve b) GO'nun SEM görüntüsü.

GO'nun diyonize su içinde yüzey yükleri ve kararlılığı zeta potansiyel ölçümü ile analiz edilmiştir. pH değerine bağlı olmaksızın GO'nun yüzey yükü, sahip olduğu oksijen içeren gruplar sebebiyle yüksek derecede negatiftir. Fakat GO'nun su içinde en iyi dağılımı pH 10 değerinde -40.8 mV değerinde zeta potansiyeli ile elde edilmiştir.

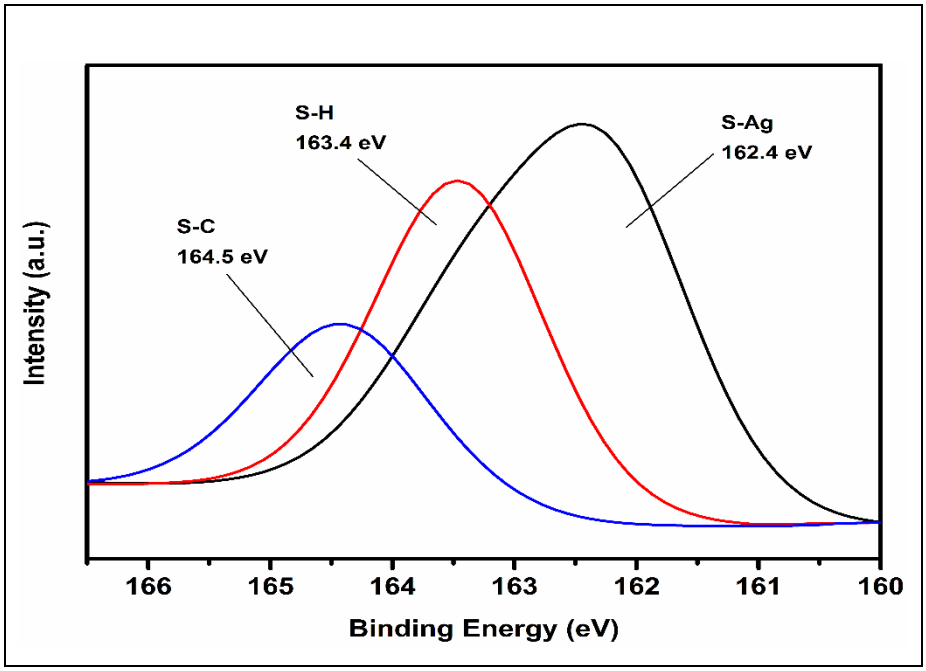
4.1.2. Gümüş Nanotellerin Amin Grupları ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Pozitif yüklü gümüş nanoteller, cysteamine hydrochloride kullanılarak amin molekülü ile ligand değişimi yapılarak elde edilmiştir. Şekil 4.5'de gösterildiği gibi yüzey modifikasyonu işleminde cysteamine'nin tiyol grubu gümüş nanotellerin yüzeyinde bulunan gümüş (Ag) atomları ile reaksyona girer ve amin ile yüzeyi modifiye edilmiş gümüş nanoteller (AgNWs-NH_2) elde edilmiş olur.



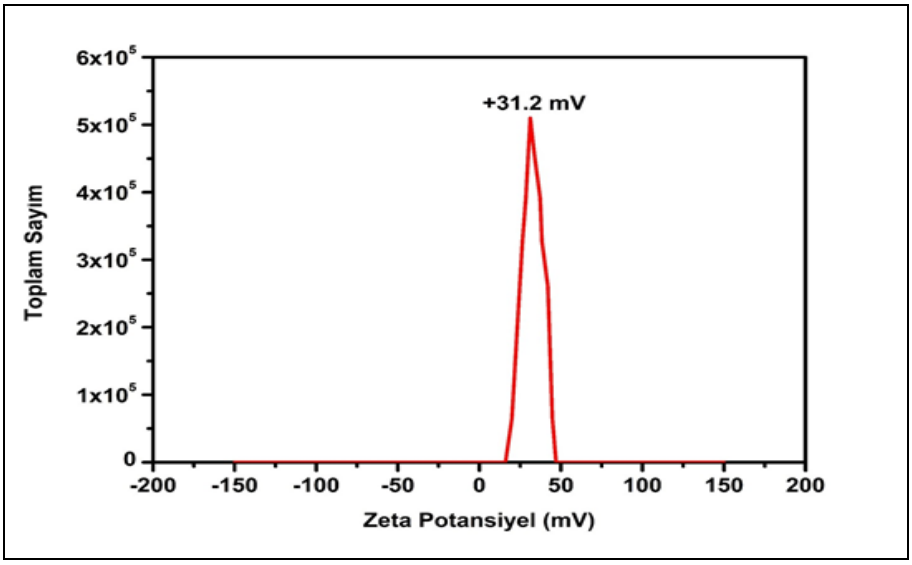
Şekil 4.5: Gümüş nanotellerin cysteamine hydrochloride ile yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi.

Modifikasyon işleminden sonra gümüş nanotellerin yüzey karakterizasyonu XPS analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.6'da gösterilen XPS spektrumu incelendiğinde 162.4, 163.4 ve 164.5 eV değerinde görülen pikler sırasıyla Ag ve cysteamine hydrochloride arasında ki S-Ag bağına, reaksyona girmemiş cysteamine hydrochloride'ye ait S-H bağına ve cysteamine hydrochloride'ye ait S-C bağına aittir. XPS sonuçları gümüş nanotellerin cysteamine hydrochloride ile modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir [202, 203].



Şekil 4.6: AgNWs-NH_2'nin XPS s2P spektrumu.

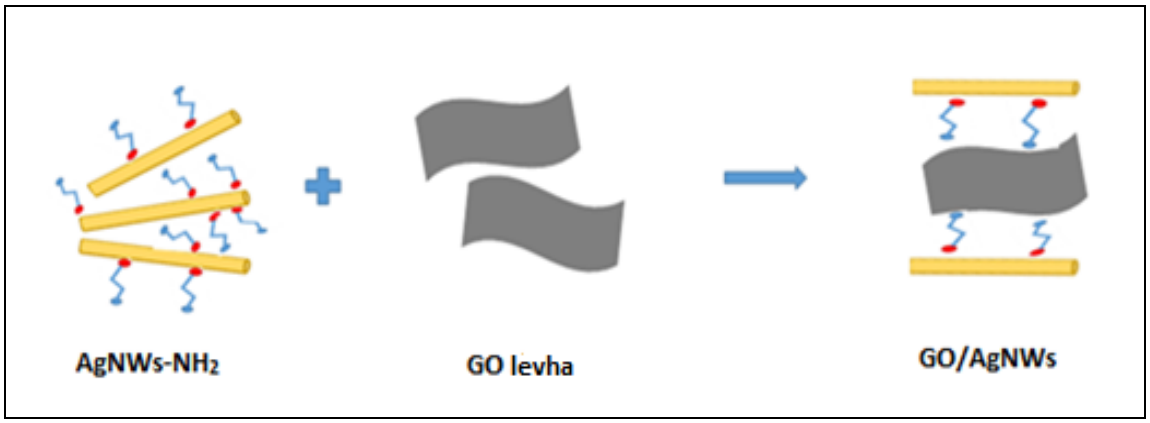
AgNWs-NH_2'nin diyonize su içinde yüzey yükleri ve kararlılığı zeta potansiyel ölçümü ile analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda Şekil 4.7'de görüldüğü gibi AgNWs-NH_2'nin diyonize su içinde yüzey yükü +31.2 mV olarak ölçülmüştür. Bu değer AgNWs-NH_2'nin su içinde yüzey yüklerinin pozitif olduğunu göstermektedir. Bu da gümüş nanotellerin yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini gösterir. Parçacıklar, yüzey yükleri yüksek derecede negatif ve ya pozitif zeta potansiyele (<30 mV ya da >30 yukarıda) sahip oldukları zaman yeterli derecede birbirlerini itme davranışı göstererek kararlı bir solüsyon oluşmasını sağlarlar [204]. Yüzeyi modifiye edilmiş AgNWs-NH_2 su içinde yeterli derecede pozitif yüzey yüküne sahip olduğu için solüsyon kararlı davranış göstermiştir.



Şekil 4.7: AgNWs-NH_2'nin zeta potansiyel ölçümünü gösteren grafik.

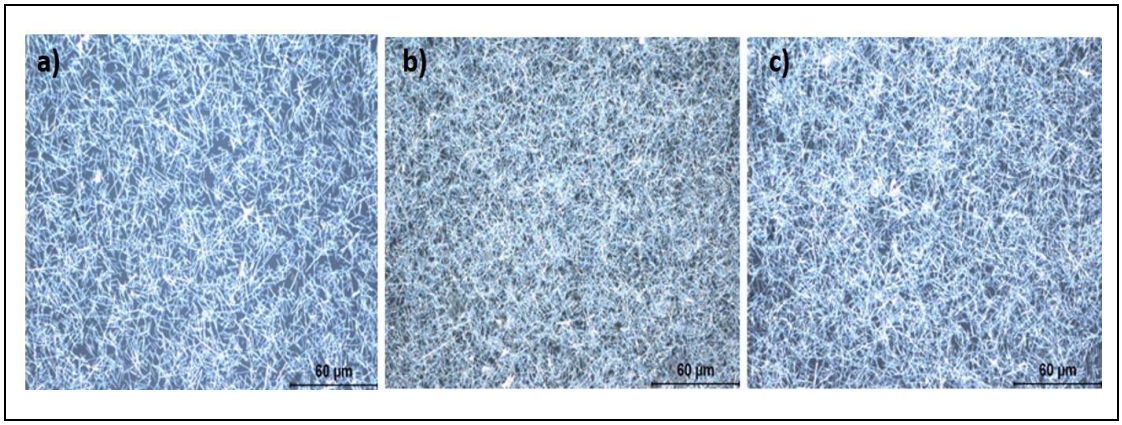
4.1.3. Grafen Oksit/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Optik Karakterizasyonu

GO ve pozitif yüklü AgNWs-NH_2 katman-katman kaplama yöntemiyle sırasıyla kaplanarak 3-çift katmana kadar GO/AgNWs film elde edilmiştir. Şekil 4.8'de şematik olarak gösterildiği gibi GO ve AgNWs katmanlarının arka arkaya katman-katman kaplanması, GO üzerindeki negatif yüklü hidroksil grupları (COOH) ile AgNWs-NH_2 yüzeyindeki amin (NH_2) gruplarının iyonik olarak bağlanmasıyla gerçekleşmiştir.



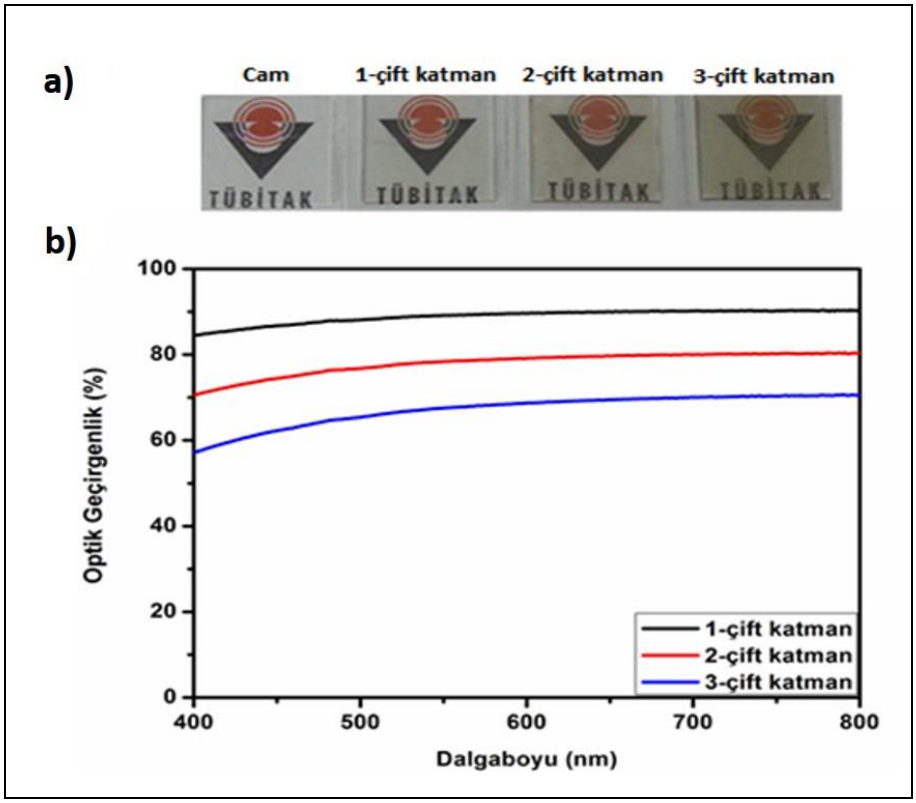
Şekil 4.8: AgNWs-NH_2'nin GO levhaları ile iyonik bağ yapmasının şematik gösterimi.

GO/AgNWs hibrit film optik karakterizasyonu için optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.9 a-c)'deki 1-,2-,3-çift katman GO/AgNWs fimlerin morfolojisi incelendiğinde katman sayısı arttıkça cam üzerindeki gümüş nanotellerin yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Bu durum katman-katman kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.9 a) incelendiğinde 1-çift katman filmde bile gümüş nanotellerin yoğunluğunun yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca katman-katman kaplama sayısı arttıkça kaplanan gümüş nanotellerin yoğunluğuna bağlı olarak gümüş nanoteller arasındaki boşlukların da azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9: a) 1-çift katman, b) 2-çift katman, c) 3-çift katman GO/AgNWs filmlerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 4.10 a)'da ise GO/AgNWs çok katmanlı filmlerin makro resimleri gösterilmektedir. Filmlerin katman sayılarına bağlı olarak yoğunlukları arttıkça renkleri de koyu sarıya dönmektedir. Ayrıca 3-çift katman kaplamadan sonra filmin hala saydam olduğu dikkat çekmektedir. Filmlerin optik karakterizasyonları optik geçirgenlik ölçümleri ile de yapılmıştır. 1-,2-,3-çift katman GO/AgNWs filmlerin optik geçirgenlik grafiği Şekil 4.10 b)'de görülmektedir. Her bir GO ve AgNWs katman, optik geçirgenlikte sırasıyla % 2,3 ve % 8,6 oranında düşüşe yol açmıştır. Bunun sonucu olarak 1-,2-,3-çift katman saydam iletken elektrotların optik geçirgenlikleri sırasıyla % 89.1, % 78.3 ve % 67.5 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar GO ve AgNWs katmanların başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir.



Şekil 4.10: Çok katmanlı GO/Ag NWs hibrit filmlerin a) makro görüntüleri ve b) optik geçirgenliklerini gösteren grafik.

4.1.4. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Elektriksel Karakterizasyonu

Tablo 4.1, indirgeme işleminden sonra elde edilen Grafen/AgNWs filmlerin optik geçirgenlikleri ve yüzey dirençlerini göstermektedir. 1-,2-,3-çift katman GO/AgNWs filmlerin yüzey dirençleri sırasıyla 601 kΩ/□, 537 kΩ/□ ve 520 kΩ/□ olarak ölçülmüştür. Çok katmanlı filmin üst katmanı GO olduğu zaman yüzey direnci kΩ/□'den MΩ/□'e yükselmektedir. Bu durum GO'nun karbonil, epoksi ve karboksilik asit gibi zengin oksijen içeren gruplara sahip olması sebebiyle gümüş nanotellere oranla daha düşük iletkenliğe sahip olmasının bir sonucudur. GO/AgNWs filmlerin indirgenmesiyle özellikle hidroksil, epoksi ve carboksilik asit olmak üzere GO'nun içerdiği oksijen içeren gruplar ortadan kalkmaktadır [205]. Bu da film yüzey direncinin aniden düşmesine yol açmaktadır. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi indirgeme sonucu elde edilen 2-,3-çift katman Grafen/AgNWs filmlerin yüzey dirençlerinin sırasıyla 20 Ω/□, 5,7 Ω/□ değerlerine

düştüğü görülmektedir. Yapılan çalışmada hibrit filmin iletkenliğine hem gümüş nanotellerin hem de grafenin katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Grafen birbirlerine değmeyen gümüş nanoteller arasında iletken bir köprü görevi görür ve aynı zamanda bağlayıcı molekül olarak davranarak üst üste gelen gümüş nanotellerin daha yakın kontak kurmalarını sağlar. Diğer taraftan gümüş nanoteller, Grafen/AgNWs film içinde iletkenlik yolu olarak davranır. Hem grafenin hem de gümüş nanotellerin iletkenliğe katkıda bulunmaları daha iyi elektriksel iletkenlik ile sonuçlanır.

GO'nun kimyasal indirgeme işlemi için bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar arasında $NaBH_4$ ile indirgeme en basit ve etkili yöntemlerden birisidir [206]. Dolayısla çalışmada GO'nun yeniden yapılandırılması için $NaBH_4$ ile indirgeme tercih edilmiştir. $NaBH_4$'ün molaritesi ve indirgeme zamanı, etkili indirgeme işlemi için en önemli iki parametredir ve yüzey direncini büyük oranda etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada 15 mM $NaBH_4$ uygulandığı zaman filmin yüzey direncinin hala yüksek değerde olduğu belirlenmiştir [83]. Çünkü düşük molar konsantrasyonda bor oksit kompleksleri oluşur ve bu kompleksler GO'nun fonksiyonel gruplarıyla reaksyona girerek katmanlar arasında az miktarda açılma meydana getirir. Yüksek konsantrasyonlarda ise GO'nun fonksiyonel grupları ile birlikte bor oksit kompleksleri de ortadan kalkar. Çalışmada GO'nun indirgenmesi için 150 mM konsantrasyonda $NaBH_4$ kullanılması, katmanlar arası mesafenin azalarak düşük yüzey direnci elde edilmesine yol açmıştır. İndirgeme süresinin ise uzun olması $NaBH_4$'ün kendi kendine oksidasyonuna sebep olduğu için, bu süre 2 saat ile sınırlandırılarak etkili bir indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgeme işleminden sonra elde edilen Grafen/AgNWs filmlere termal tavlama işlemi uygulanmıştır. Termal tavlama gümüş nanotellerin eklem yerlerinden birbiri içine geçmesini sağlarak eklem direncini düşürür ve böylece yüzey direncinin daha da düşmesini sağlar [207]. Buna bağlı olarak indirgeme işlemi sonunda elde edilen 2-,3-çift katman saydam iletken elektrotların yüzey dirençleri 230 °C'de 30 dk tavlandıktan sonra 6,5 Ω/□, 4 Ω/□ değerlerine düşmüştür. Tablo 4.1 incelendiğinde Grafen/AgNWs filmlerin optik geçirgenliklerinin GO/AgNWs filmlerin optik geçirgenliklerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. GO filmin indirgenmesi karbon yapı içinde ki π-elektron sisteminin kısmi olarak yeniden yapılandırılmasına ve böylece daha yüksek optik soğurma meydana gelmesine yol açar [208]. Bu nedenle Grafen/AgNWs filmlerin optik geçirgenlikleri daha düşüktür.

Tablo 4.1: Grafen/AgNWs Hibrit Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci ve Optik Geçirgenlikleri.

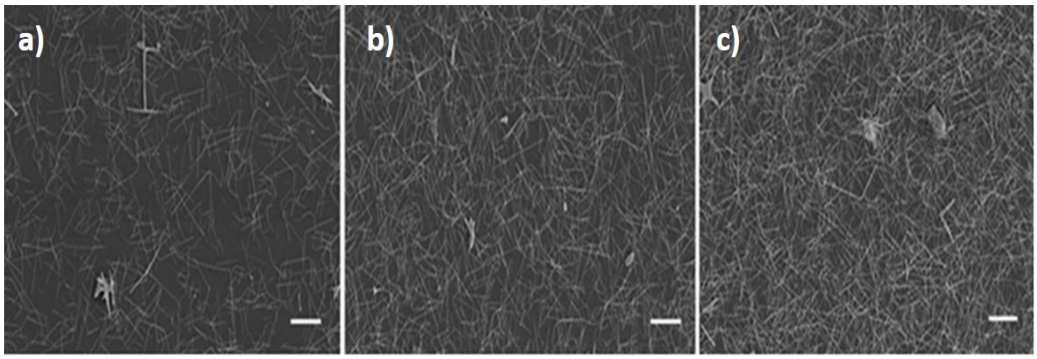
Grafen/AgNWs TCE	Rs (Ω/□)	T (%)
Saf GO	-	97.7
1-bilayer GO/AgNWs	601000	89.1
2-bilayer GO/AgNWs	537000	78.3
2-bilayer G/AgNWs	20	76.1
2-bilayer G/AgNWs (tavlama.) [a]	6.5	78.2
3-bilayer GO/AgNWs	520000	67.5
3-bilayer G/AgNWs	5.7	65.3
3-bilayer G/AgNWs (tavlama.) [a]	4	67.3
[a] tavlama.: Termal olarak tavlanmış		

Üretilen saydam iletken elektrotların optoelektronik performansı FOM bağıntısı ile hesaplanmıştır. FOM bağıntısı daha önce de bahsedildiği gibi elektriksel ve optik iletkenliğin oranını göstermektedir. FOM değeri FOM= $Z_0/2Rs\ (T^{-1/2}-1)$ bağıntısına göre hesaplanmaktadır. 2- ve 3-çift katman saydam iletken elektrotların FOM değerleri sırasıyla 218 ve 214 olarak bulunmuştur. ITO elektrodun FOM değeri (145,5) ile kıyaslandığında üretilen hibrit elektrotların FOM değerlerinin daha yüksek olduğu ve ITO'nun alternatifi olarak kullanılabilecekleri anlaşılmaktadır.

4.1.5. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrotların Yüzey Morfolojisi

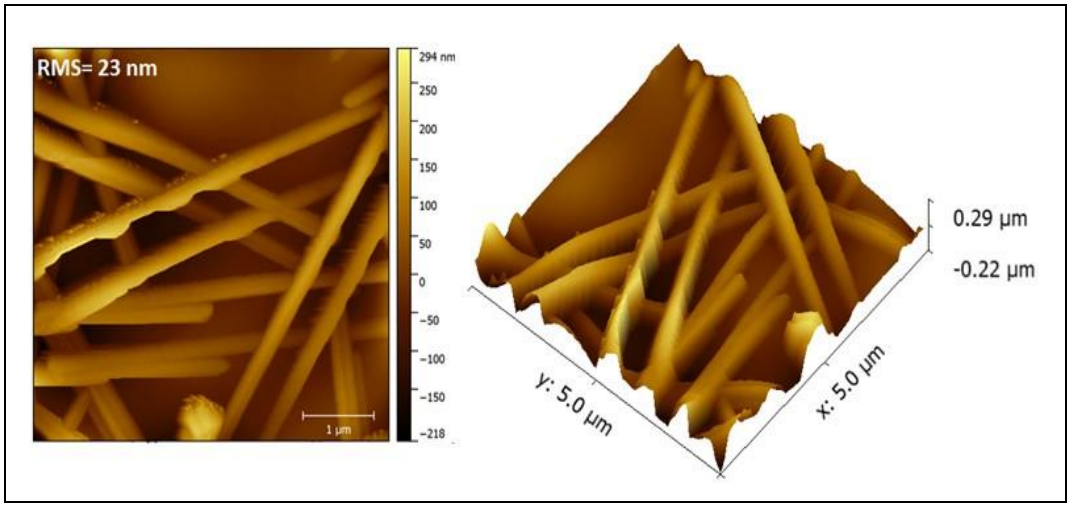
GO/AgNWs hibrit filmlerin yüzey morfolojisi katman sayısına bağlı olarak SEM ile analiz edilmiştir. GO'nun yüzey üzerine tamamen kaplanıp kaplanmadığını anlamak SEM analizi ile mümkün değildir. Fakat Şekil 4.11 a)'daki 1-çift katman GO/AgNWs filme ait SEM görüntüsü incelendiğinde gümüş nanotellerin GO yüzeyini tamamen kaplamadığı ve nanoteller arasında boşluklar olduğu görülmektedir. Bu durumdan ötürü GO'nun cam

yüzeyini tamamen kaplamadığı anlaşılmaktadır. 1-çift katman GO/AgNWs filmde, gümüş nanoteller arasında bulunan boşluklara rağmen iletkenlik yolu oluşmuştur fakat boşlukların olması filmde yüksek yüzey direncine sebep olmuştur. Şekil 4.11 b-c)'deki SEM görüntüsü incelendiğinde GO katman sayısı arttıkça buna bağlı olarak gümüş nanotellerin yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Ve bu durum filmde düşük yüzey direnci ile sonuçlanmıştır.



Şekil 4.11: a) 1-çift katman, b) 2-çift katman, c) 3-çift katman GO/AgNWs filmlerin SEM görüntüleri.

Hibrit filmlerin ileri morfolojik karakterizasyonu AFM analizi ile yapılmıştır. Şekil 4.12'de 2-çift katman Grafen/AgNWs filmin 2 ve 3 boyutlu AFM analizi ile 23 nm civarında yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerine sahip, ~ 300 nm kalınlığa sahip film elde edildiği belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda anlatılacağı üzere tek katmanlı AgNWs film 41.01 nm RMS değerine sahiptir. 2-çift katman Grafen/AgNWs filmde ise grafen katmanın katkısıyla daha homojen bir yüzey elde elde edilmiştir. Yüzey direncinin, grafen katman sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğündeki azalmaya bağlı olarak azaldığı anlaşılmaktadır. AgNWs ve GO levhalar zıt yüzey yüklerinden dolayı birbirlerine sıkıca yapışmaktadır. GO levhaların, gümüş nanotellerin çevresini sıkıca sarması grafenin esnek ve gerilebilir özelliğinden kaynaklanmaktadır [209]. Bu iki durum gümüş nanoteller arasında sıkı bir bağ oluşturarak yüzey direncinin düşmesini sağlamıştır.

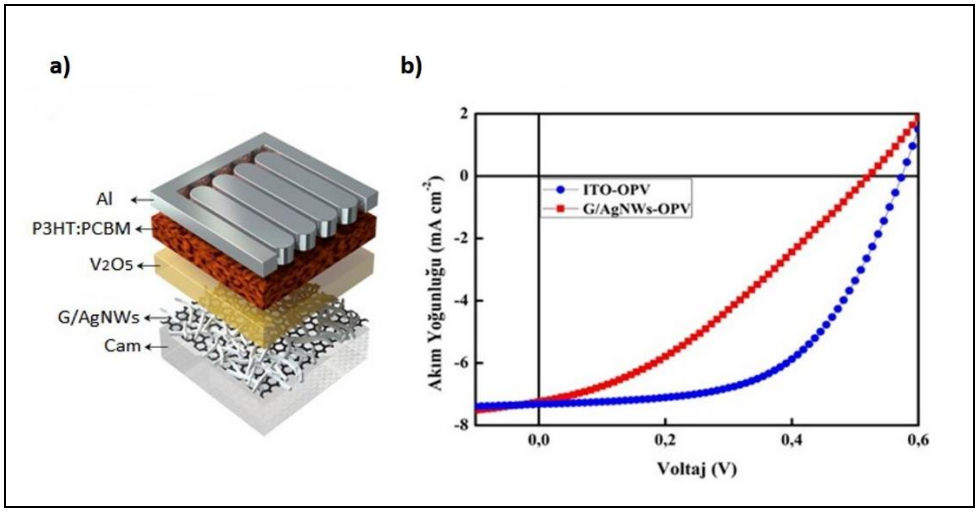


Şekil 4.12: 2-çift katman Grafen/AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüleri.

4.1.6. Grafen/Gümüş Nanotel Hibrit Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi ve Karakterizasyonu

Grafen/AgNWs hibrit film, optoelektronik performansının belirlenebilmesi için anot olarak OPV cihazda kullanılmıştır. Üretilen OPV cihaz Şekil 4.13'de gösterildiği gibi cam/anot/ V_2O_5/aktif katman/Al yapıdadır. Anot ve boşluk ileten katmanın iş fonksiyonlarının doğru eşleşmesi cihazın performansı açısından çok önemlidir. Anot elektrotun iş fonksiyonu, boşluk ileten katmanın değerlik band enerjisinden daha yüksek olmalı ve iyi eşleşmelidir. Grafen ve gümüş nanotelin iş fonksiyonu sırasıyla 4.48 ve 4.20 eV'dur. Grafen ve AgNWs elektrotlar, OPV cihazda 4.7 eV iş fonksiyonuna sahip ITO elektrot yerine kullanılacakları için anot elektrot olarak uygun materyalerdir. OPV cihazda boşluk ileten katman olarak yüksek ıslatabilirlik özelliğinden dolayı V_2O_5 kullanılmıştır. Aktif katman olarak ise P3HT ve PCBM sırasıyla elektron verici ve alıcı materyal olarak kullanılmıştır. Son olarak Al materyal katot elektrot olarak kaplandıktan sonra cam/AgNWs/Grafen/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda OPV cihaz elde edilmiştir. Referans elektrot olarak ise ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al yapıda OPV cihaz üretilmiştir. Tablo 4.2'de özetlendiği gibi ITO anot tabanlı cihazın J_{sc} değeri 7.31 mA cm^{-2}, V_{oc} değeri 0.57 V, FF değeri 0.56 ve PCE değeri % 2.31'dir. Cihaz üretiminde optoelektronik özelliklerinden dolayı anot elektrot olarak 2-çift katman Grafen/AgNWs saydam iletken elektrot kullanılmıştır. 2-çift katman Grafen/AgNWs anot tabanlı cihazın J_{sc} değeri 7.21

mA cm^{-2}, V_{oc} değeri 0.52 V, FF değeri 0.35 ve PCE değeri % 1.30'dur. ITO ve AgNWs anot elektrot tabanlı cihazın yapısı ve J-V grafiği sırasıyla Şekil 4.13 a) ve Şekil 4.13 b)'de gösterilmektedir. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere Grafen/AgNWs elektrot tabanlı cihaz ITO elektrot tabanlı cihazdan daha düşük PCE değeri göstermektedir. Düşük PCE değeri Grafen/AgNWs elektrodun sahip olduğu yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanmaktadır [168]. Grafen/AgNWs tabanlı OPV'nin FF değerinin ITO tabanlı OPV'nin FF değerinden oldukça düşük olması, anot elektrodun ara yüzeyinde elektron geçişini engelleyen bir kontak oluştuğunu gösterir. Oluşan bu bariyer yüzey pürüzlülüğünden kaylanmaktadır ve bu durum cihaz veriminin düşüşü ile sonuçlanmıştır. ITO elektrot hibrit elektroda göre 1.1 nm yüzey pürüzlülüğü ile daha homojen bir yüzeye sahiptir. Bu nedenle ITO elektrot ile üretilen OPV cihaz verimi daha yüksektir. Buna rağmen çalışmada üretilen Grafen/AgNWs elektrot elektriksel ve optik performansından dolayı ITO elektroda alternatif olma konusunda umut vaad etmektedir.



Şekil 4.13: a) AgNWs elektrot tabanlı OPVcihazın yapısı, b) ITO ve Grafen/AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazın J-V grafiği.

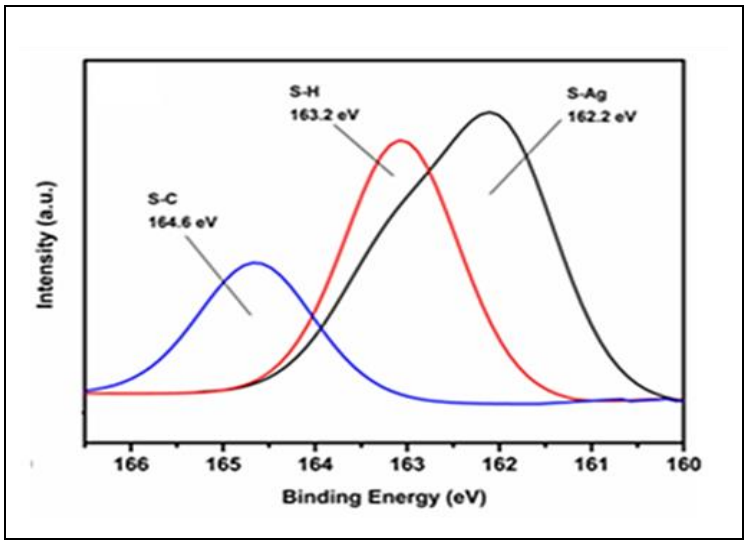
Tablo 4.2: ITO ve Grafen/AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri.

OPV	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
ITO-OPV	7.31	0.57	56	2.31
Grafen/AgNWs-OPV	7.21	0.52	35	1.30

4.2. Kendiliğinden Yapılanma Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

4.2.1. Gümüş Nanotellerin Karboksilik Gruplar ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

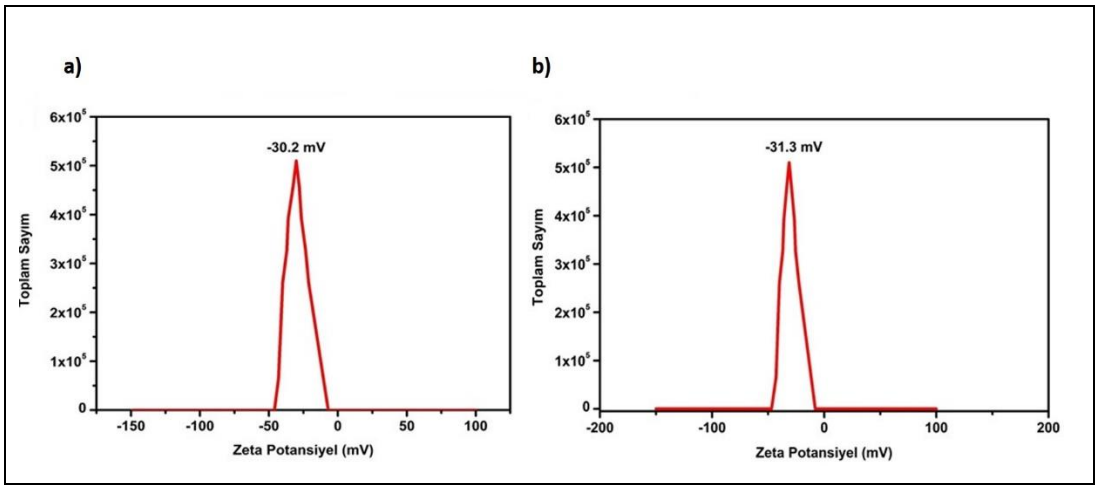
Negatif yüklü gümüş nanotel elde etmek için AgNW yüzeyi 3-MPA ile modifiye edilmiştir. Ag atomları 3-MPA'nın tiyol grupları (-SH) ile reaksyona girerek yüzeyi karboksilik grup ile modifiye edilmiş gümüş nanoteller (AgNWs (COOH)) elde edilmiştir. Modifikasyondan sonra Şekil 4.14'deki AgNWs (COOH)'ye ait XPS grafiğinde görülen 162.2, 163.2 ve 164.6 eV değerindeki pikler sırasıyla 3-MPA ve AgNWs arasındaki S-Ag bağını, 3-MPA'nın reaksyona girmemiş S-H bağını, 3-MPA'nın S-C bağını ifade etmektedir. Bu sonuçlar gümüş nanotellerin COOH ile yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir [203, 210].



Şekil 4.14: AgNWs (COOH)'nin XPS s2P spektrumu.

Çalışmada yüzey modifikasyonu yapılmadan satın alındığı haliyle kullanılan AgNWs (PVP) ve yüzeyi modifiye edilerek elde edilen AgNWs (COOH)'nin sırasıyla IPA ve diyonize su içinde yüzey yükleri ve kararlılıkları zeta potansiyel analizi ile ölçülmüştür. Şekil 4.15 a) ve Şekil 4.15 b)'de görüldüğü gibi AgNWs (PVP) ve AgNWs

(COOH)'nin IPA ve diyonize su içindeki zeta potansiyelleri sırasıyla -30.2 eV ve -31.3 eV olarak ölçülmesi sonucunda yüzey yüklerinin negatif olduğu anlaşılmıştır. Yapılan ölçüm ile AgNWs (PVP) ve AgNWs (COOH) sırasıyla IPA ve su içinde yeterli derecede negatif yüzey yüküne sahip olduğu için kararlı bir çözelti elde edilmiştir.

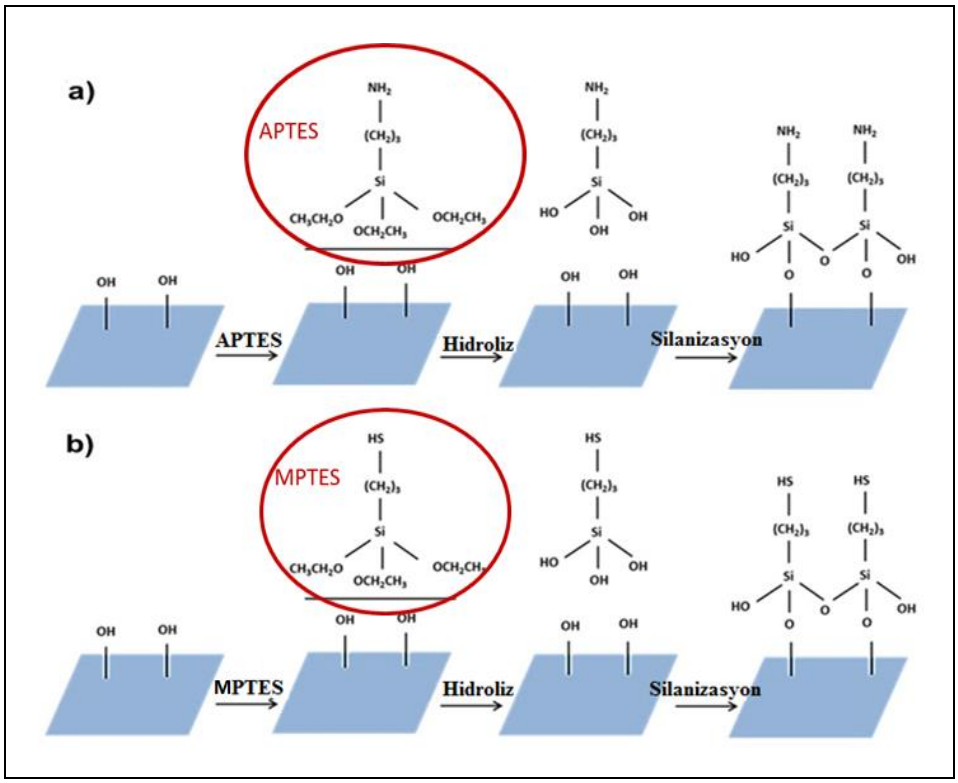


Şekil 4.15: a) AgNWs (PVP), b) AgNWs (COOH)'nin zeta potansiyel ölçümünü gösteren grafik.

4.2.2. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Karakterizasyonu

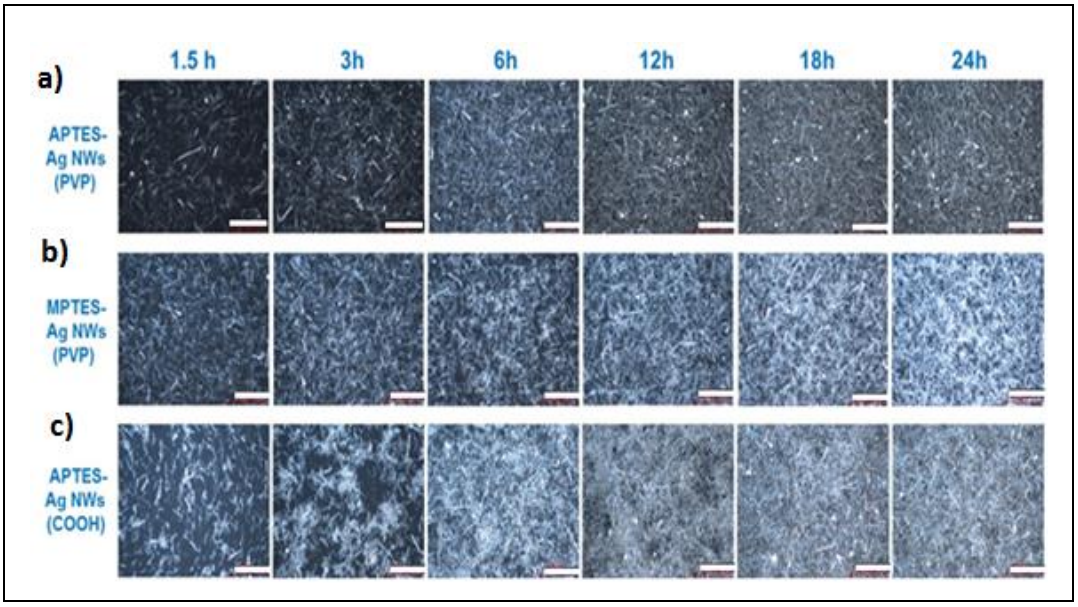
Gümüş nanotellerin kendiliğinden yapılanma yöntemiyle kaplanması cam yüzeylerin APTES ve MPTES ile modifiye edilmesiyle başarılmıştır. Yüzeyin sinyalizasyonu metalik nanoparçacıkların yüzey üzerine hareketsiz durumda kaplanması için kullanılan yaygın bir metottur. Sinyalizasyon işlemi altkatmanın yüzeyi üzerine alkoksisilan bileşikler ile silanol grupların kaplanmasını içerir [211]. Cam yüzeyin sinyalizasyonu için genellikle APTES ve MPTES kullanılır. Cam yüzey ile gümüş nanoteller arasındaki bağlanma APTES ve MPTES'in sırasıyla amin ve tiyol grupları ile metal yüzey arasında güçlü bir etkileşim oluşmasıyla meydana gelir. Şekil 4.16 a)'da gösterildiği gibi APTES'in silanol (Si-OH) grupları cam yüzey ile etkileşime girerken, APTES'in amin ($-NH_2$) grupları AgNWs ile etkileşime girer [210, 212-214]. Benzer şekilde Şekil 4.16 b)'de gösterildiği gibi MPTES'nin silanol (Si-OH) grupları cam yüzey ile etkileşime girerken, MPTES'in tiyol (-SH) grupları AgNWs ile etkileşime girer [210,

215]. AgNWs filmlerin cam üzerine kendiliğinden yapılanma yöntemiyle kaplanması AgNWs ile APTES ya da MPTES ile modifiye edilmiş cam arasında meydana gelen elektrostatik etkileşim ile başarılmıştır. Ayrıca modifiye edilmiş cam yüzeyler kaplama yapılmadan önce, serbest silanol grupların arasındaki polymerizasyonun oluşturduğu çok katmanlı heterojen oluşumu engellemek amacıyla tavlanmıştır [216].



Şekil 4.16: Cam yüzeylerin a) APTES ve b) MPTES ile modifikasyonunun şematik gösterimi.

Kendiliğinden yapılanma yöntemiyle elde edilen APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (COOH) tek katman filmlerin sırasıyla Şekil 4.17 a), Şekil 4.17 b) ve Şekil 4.17 c)'de gösterilen optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde kapalama süresi arttıkça yüzey üzerinde gümüş nanotellerin yoğunluğunun arttığını, bu durumun da kendiliğinden yapılanma ile kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştini göstermektedir. Ayrıca kaplama süresinin artması teller arasındaki boşluk boyutlarının azalmasına yol açmıştır.

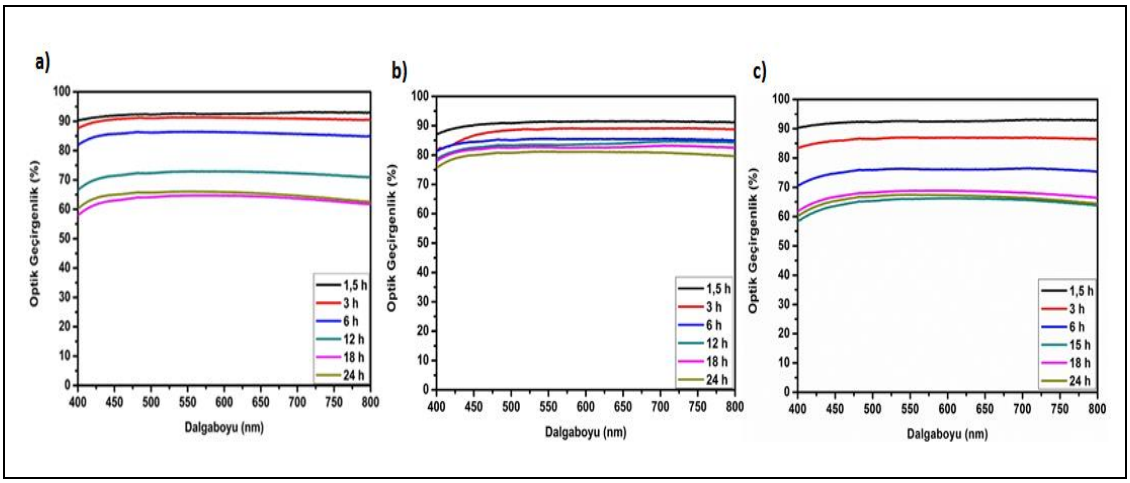


Şekil 4.17: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin kaplama sürelerine göre optik mikroskop görüntüleri. (Ölçek çubuğu: 30 µm).

Şekil 4.18'deki AgNWs film resimleri incelendiğinde daha uzun kaplama süreleri için gümüş nanotellerin, yüzeyi daha yoğun şekilde örttüğü görülmektedir ve bu durum da kendiliğinden yapılanma ile kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Şekil 4.18: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin 1.5, 3, 6, 9, 12, 18, 24 h kaplama süreleri için makro görüntüleri.

Gümüş nanotellerin optik ve makro görüntüleri optik geçirgenlik analizi ile desteklenmiştir. Şekil 4.19'de ki optik geçirgenlik grafiklerinden görüldüğü üzere 24 h kaplama süresinden sonra APTES ile modifiye edilmiş cam üzerinde AgNWs (PVP), AgNWs (COOH), MPTES ile modifiye edilmiş cam üzerinde AgNWs (PVP) filmler sırasıyla % 65, % 66 and % 81 optik geçirgenlik değeri sergilemiştir. APTES ile modifiye edilmiş cam üzerine kaplanan AgNWs (PVP) ve AgNWs (COOH) filmleri, MPTES ile modifiye edilmiş cam üzerine kaplanan AgNWs (PVP) filminden daha yüksek tel yoğunluğuna sahiptir. AgNWs (PVP) ve AgNWs (COOH), APTES'in amin grupları ile daha dirençli bir bağ olan iyonik bağ yaparken; AgNWs (PVP), MPTES'in tiyol gruplarıyla kovalent bağ yapmaktadır. Gümüş nanomateryallerin MPTES ile modifiye edilmiş cam üzerine kaplanması tiyoller aracılığıyla meydana gelen S-Ag kovalent bağlanmasıyla gerçekleştirilir. Bu bağ saf su içinde kuvvetli olmasına rağmen indirgenen ortamda ayrışabilir. Gümüş nanomateryallerin APTES ile modifiye edilmiş cam üzerine kaplanması ise amino-silane aracılığıyla NH_2-Ag iyonik bağının oluşmasıyla meydana gelir. Meydana gelen iyonik bağ indirgenen durumlarda ayrışmaz ve amino-silane bağı ile serbest gümüş nanomateryalin kopması engellenir [212]. Bu nedenle APTES ile modifiye edilmiş cam yüzeyinde daha yoğun gümüş nanotel ağı elde edilmiştir.



Şekil 4.19: a) APTES-AgNWs (PVP), b) MPTES-AgNWs (PVP), c) APTES-AgNWs (COOH) tek katmanlı filmlerin optik geçirgenliklerini gösteren grafik.

4.2.3. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Elektriksel Karakterizasyonu

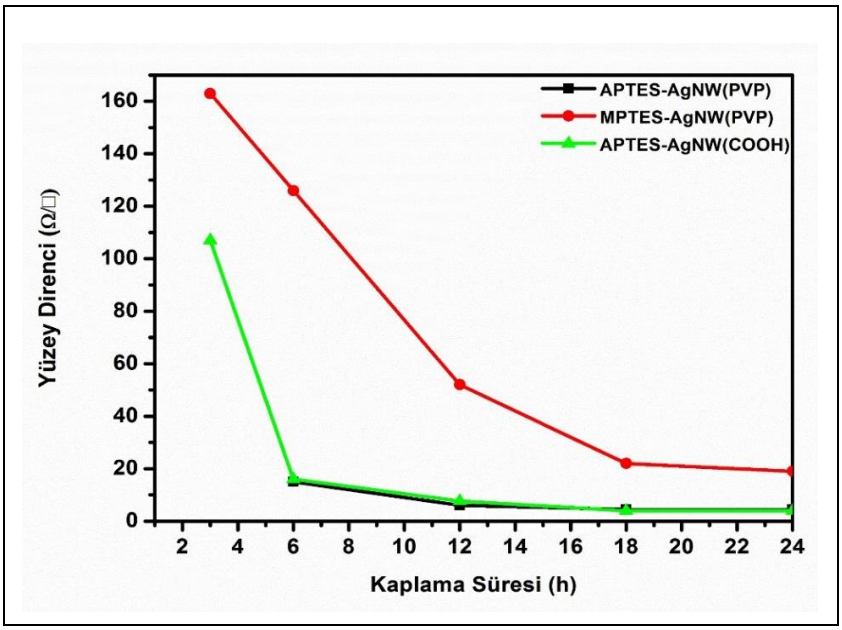
Hazırlanan AgNWs filmlerin yüzey dirençleri kaplama süresinin bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Tablo 4.3 ve Şekil 4.20'dan görüldüğü gibi kaplama süresi arttıkça APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (COOH) filmlerin yüzey dirençleri sırasıyla 9 Ω/□, 80 Ω/□, 261 kΩ/□ değerlerine düşmüştür. Yüzey dirençlerindeki bu düşüş daha yoğun gümüş nanotel ağı oluşmasıyla teller arasındaki boşlukların azalması ve böylece ağ içinde daha fazla iletkenlik yolunun oluşmasının bir sonucudur. Tavlama ile birlikte AgNWs filmlerin yüzey dirençlerinin daha da azaldığı belirlenmiştir. Bu azalma, iletkenliği düşüren PVP ve 3-MPA ligandlarının tavlama ile ortadan kalkması sonucu meydana gelmiştir. APTES-AgNWs (PVP) ve APTES-AgNWs (COOH) filmler, MPTES-AgNWs (PVP) filmden, iyonik bağdan kaynaklanan daha yoğun kaplama sebebiyle daha düşük yüzey direncine sahiptir. Şekil 4.20'dan görüldüğü gibi APTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (COOH) filmlerin, 6 h kaplama süresi sonunda yüzey dirençleri ~15 Ω/□ değerine düşerken, MPTES-AgNWs (PVP) filmin yüzey direnci ancak ~126 Ω/□ değerine düşmüştür. Yapılan çalışmada APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP), and APTES-AgNWs (COOH) filmler için ideal kaplama süresi 18 h olarak belirlenmiştir ve filmlerin 18 h sonunda yüzey dirençleri sırasıyla 4 Ω/□, 19 Ω/□ ve 3.9 Ω/□ değerlerine düşmüştür.

18h kaplama süresi ile üretilen APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (COOH) elektrotların FOM değerleri sırasıyla 204.1, 99.6 ve 221.6 değerlerini göstermektedir. En yüksek FOM değeri APTES-AgNWs (COOH) elektrodu ile elde edilmiştir. APTES-AgNWs (COOH) elektrot 221.6 FOM değeri ile ITO elektrottan (T= % 85, R_S= 15 Ω/□, FOM= 148.5) daha yüksek performans sergilemiştir. FOM değerleri göz önüne alındığında üç elektrotta ITO elektrodun alternatifi olabilecek elektriksel ve optik performansa sahiptir.

Tablo 4.3: Tek katmanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci, Optik Geçirgenlikleri ve FOM Değerleri.

AgNWs TCE	Kaplama Süresi (h)	Rs (Ω/□)	Rs[a] (Ω/□)	T (%)	FOM
APTES-AgNWs (PVP)	1.5	-	-	95.7	-
	3	-	-	91.3	-
	6	18000	15	86.4	165.7
	12	12	6	72.9	183.5
	18	9	4	66.0	204.1
	24	9	4	64.7	193.8
MPTES-AgNWs (PVP)	1.5	-	-	91.5	-
	3	-	163	88.3	18
	6	1000	126	85.5	18.4
	12	120	52	83.5	38.4
	18	80	19	82.7	99.6
	24	80	19	81.2	90.4
APTES-AgNWs (COOH)	1.5	-	-	92.6	-
	3	-	107	87.0	24.4
	6	19000000	16	76.3	81.4
	12	270000	7.6	68.7	120.1
	18	260000	3.9	67.4	221.6
	24	261000	3.9	66.0	209.3

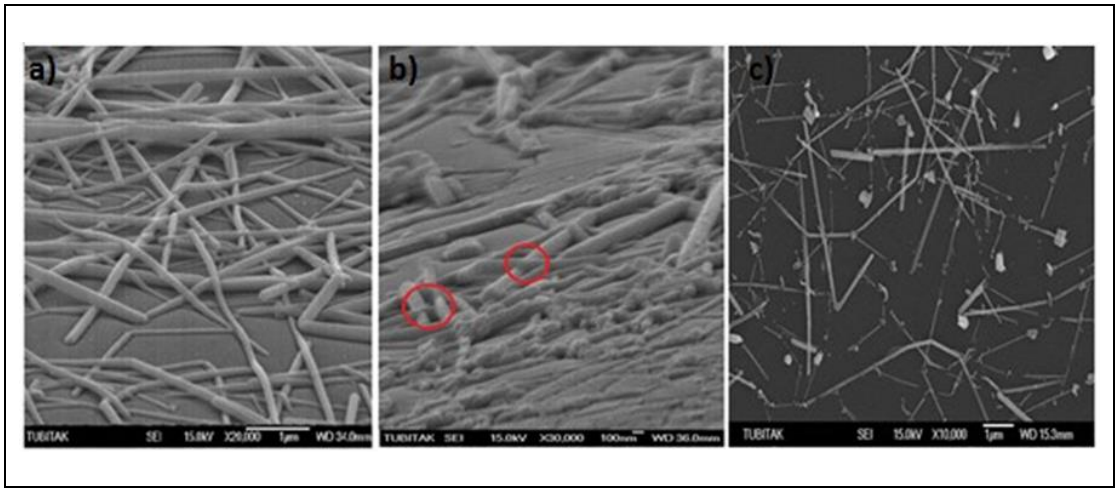
[a]Rs: AgNWs TCEs'nin termal tavalamadan sonra yüzey dirençleri



Şekil 4.20: Tek katmanlı AgNWs filmlerin kaplama süresine göre yüzey direncini gösteren grafik.

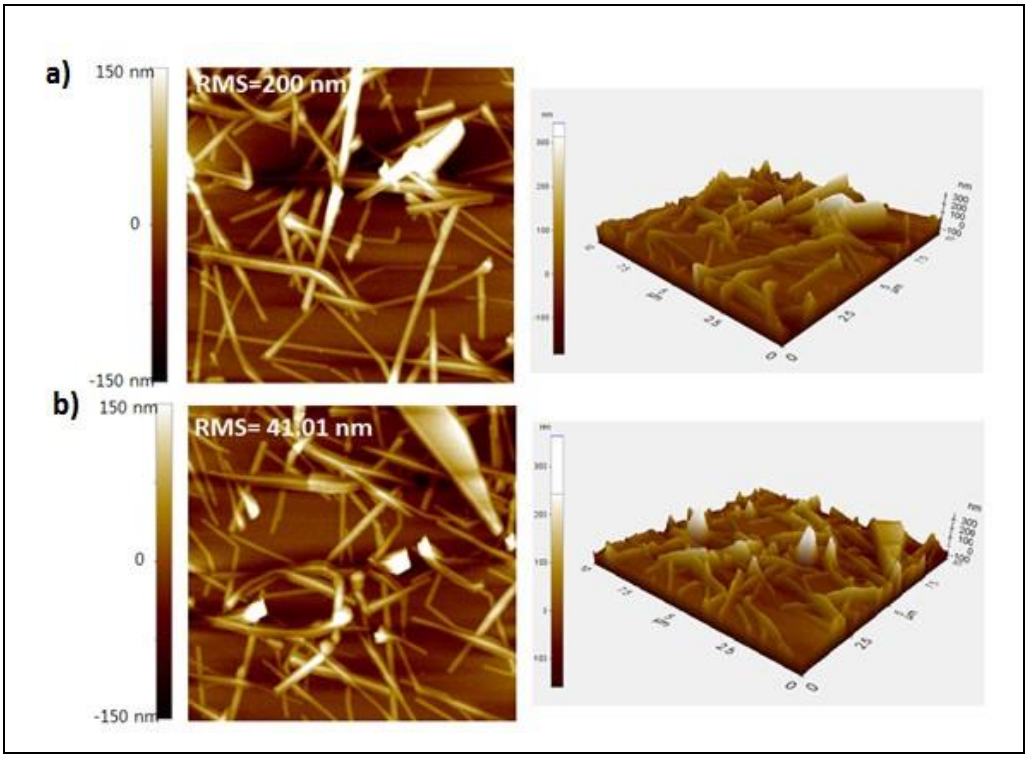
4.2.4. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Yüzey Morfolojisi

Hazırlanan AgNWs filmlerin yüzey morfolojilerine tavlamanın etkisini araştırmak için FE-SEM kullanılmıştır. Şekil 4.21'de 15 dk 230 ºC'de tavlanan filmin SEM görüntüsü incelendiğinde üst üste gelen nanotellerin eklem yerlerinden içi içe geçtiği görülmektedir. Fakat aynı sıcaklıkta 15 dk'dan daha uzun tavlama durumunda gümüş nanotellerin eriyerek koptuğu görülmektedir. Filmler 200 ºC'de 30 dak tavlandığında yine aynı yüzey dirençleri elde edilmiştir. İdeal tavlama koşulları 230 ºC'de 15 dk ya da 200 ºC'de 30 dk'dır.



Şekil 4.21: a) Tavlanmamış, b) 230 ˚C'de 15 dk, c) 230 ˚C'de 30 dk tavlanmış tek katmanlı AgNWs filmlerin SEM görüntüsü.

Güneş pili yapımında kullanılacak olan APTES-AgNWs(PVP)-18h filmin tavlanmadan önce ve tavlandıktan sonra şekil 4.22'de görüldüğü gibi AFM analizi ile yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Tavlanmamış AgNWs filmin RMS değeri 200 nm iken, tavlandıktan sonra bu değer 41.01 nm'ye gerilemiştir. Fakat hala 1.1 nm RMS değerine sahip ITO ile kıyaslandığında yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir. AgNWs filmler düşük yüzey direnci ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olmasına rağmen yüksek yüzey pürüzlülükleri kullanıldıkları cihazın verimini olumsuz yönde etkilemektedir.

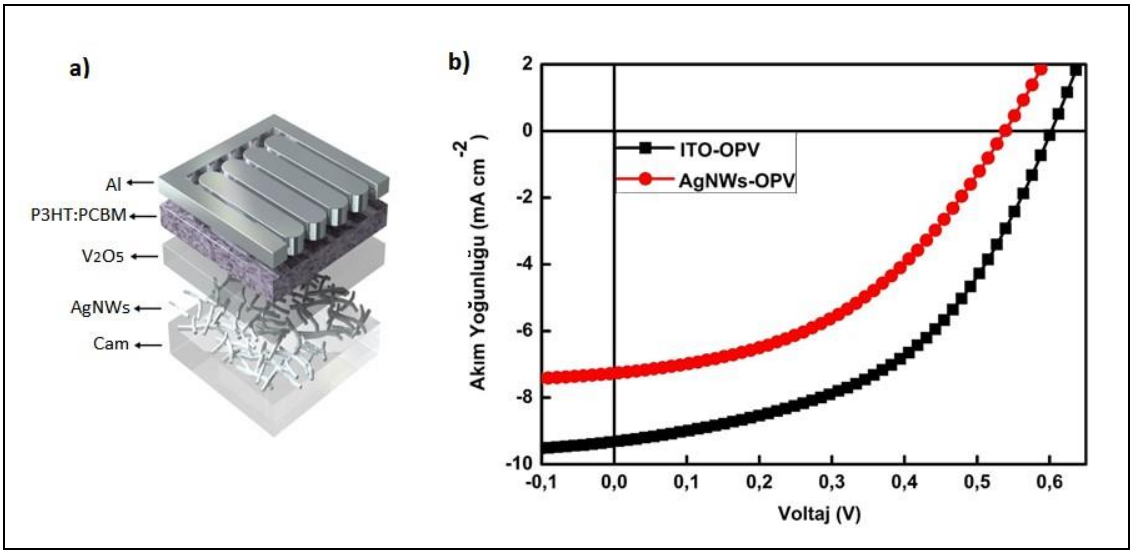


Şekil 4.22: a) Tavlanmamış ve b) Tavlanmış tek katmanlı AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüsü.

4.2.5. Tek Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Cihaz Üretimi ve Karakterizasyonu

Üretilen AgNWs elektrot organik güneş pilinde anot elektrot olarak kullanılarak güneş pilindeki performansı araştırılmıştır. Anot olarak yüksek optik geçirgenliği (% 86.4) ve yeterli yükseklikteki FOM (165.7) değeri nedeniyle APTES-AgNWs (PVP)-6 h elektrot seçilmiştir. Üretilen organik güneş pilinin yapısı camAgNWs/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al, referans olarak üretilen pilin yapısı ITO/V_2O_5/P3HT:PCBM/Al şeklindedir. Organik güneş pillerinde yaygın şekilde boşluk ileten katman olarak kullanılan PEDOT:PSS yüksek boşluk iletimi yeteneğine rağmen AgNWs elektrodun yüzeyini homojen olarak kaplaması için gerekli olan ıslatma yeteneğine sahip değildir. Bu nedenle cihaz yapımında AgNWs elektrot üzerine boşluk ileten katman olarak kaplanan V_2O_5 kullanılmıştır. Aktif katman olarak ise P3HT:PCBM kullanılmıştır. Üretilen ITO ve AgNWs elektrot tabanlı cihaz verimi tüm katmanların kalınlığı kontrol edilerek optimize edilmiştir. Tablo 4.4'de görüldüğü gibi AgNWs

elektrot tabanlı optimize edişmiş cihaz ile 7.23 mA cm^{-2} değerinde J_{sc}, 0.54 V değerinde V_{oc}, 0.44 değerinde FF ve % 1.72 değerinde PCE elde edilmiştir. ITO elektrot tabanlı referans cihaz ile 9.27 mA cm^{-2} değerinde J_{sc}, 0.60 V değerinde V_{oc}, 0.48 değerinde FF ve % 2.70 değerinde PCE elde edilmiştir. Şekil 4.23'de, üretilen cihazın yapısı ve J-V grafiği gösterilmektedir. AgNWs elektrot tabanlı cihaz verimi ITO tabanlı cihaz veriminden yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeni ile çok daha düşük olmasına rağmen AgNWs film, saydam iletken elektrot olarak ITO'nun alternatifi olacak optoelektronik performansa sahiptir.



Şekil 4.23: a) AgNWs elektrot tabanlı OPVcihazın yapısı, b) ITO ve AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazın J-V grafiği.

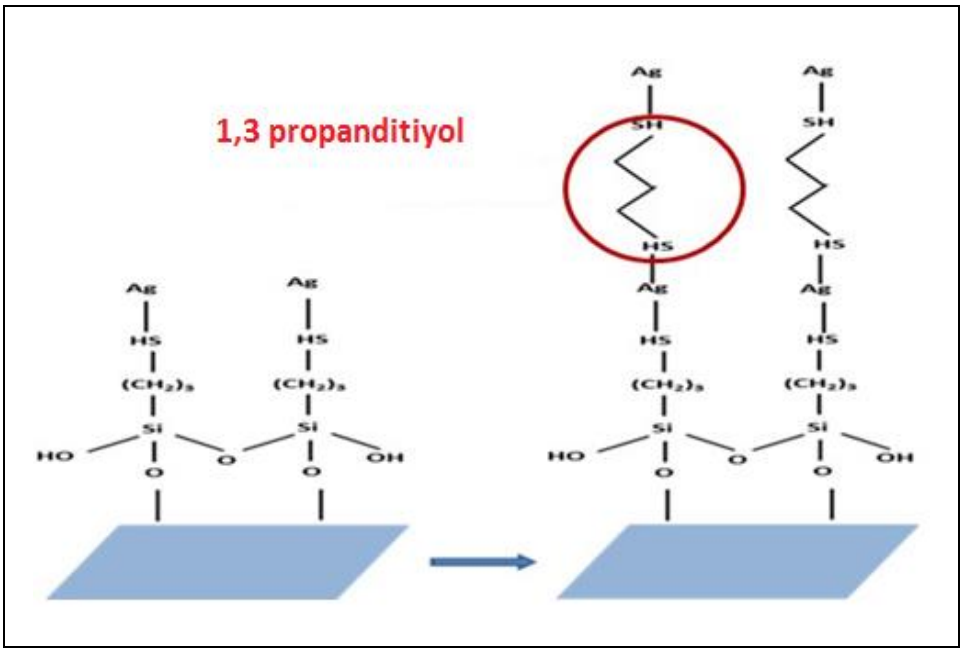
Tablo 4.4: ITO ve AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri.

OPV	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
ITO-OPV	7.31	0.57	56	1.72
AgNWs-OPV	9.27	0.60	48	2.70

4.3. Katman-Katman Kaplama Yöntemiyle Gümüş Nanotel Saydam İletken Elektrot Üretimi ve Organik Fotovoltaik Cihaz Uygulaması

4.3.1. Çok katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Optik Karakterizasyonu

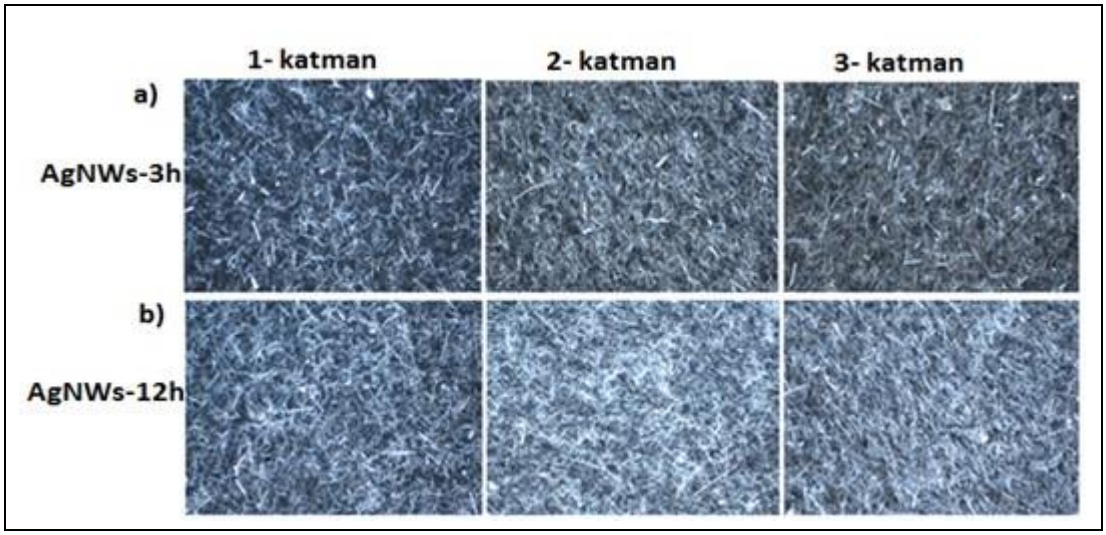
Gümüş nanotellerin katman-katman kaplanması 1,3-propanditiyol molekülü kullanılarak yapılmıştır. Bağlayıcı molekül olarak yaygın şekilde kullanılan tiyol grupları, gümüş nanoparçacıkların yüzeyine bağlanmaları için yüksek afiniteye sahiptirler [217]. Yapılan çalışmada; Şekil 4.24'de gösterildiği gibi 1,3-propanditiyol'ün içerdiği tiyol grupları, gümüş yüzeyine kolayca bağlanarak çok katmanlı AgNWs film elde edilmiştir. 3h ve 12 h kaplama süresi için elde edilen 1-,2-,3- katman AgNWs filmlerin optik karakterizasyonları ilk olarak optik mikroskop ile yapılmıştır.



Şekil 4.24: Gümüş Nanotellerin katman-katman kaplanmasının şematik gösterimi.

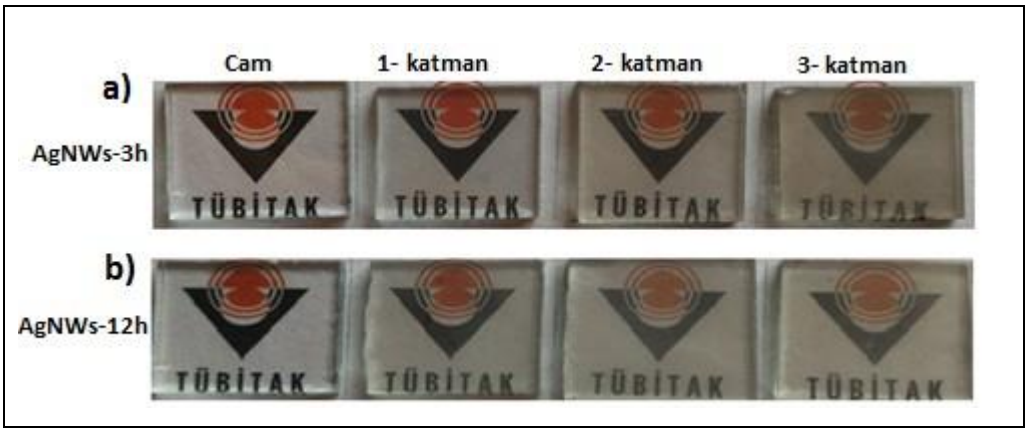
Şekil 4.25'de optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde her iki kaplama süresi için, katman sayısı arttıkça cam yüzeyi üzerindeki gümüş nanotel yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Ayrıca katman sayısı arttıkça teller arasında ki boşluklar da azalmıştır. Bu

iki durum katman-katman kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



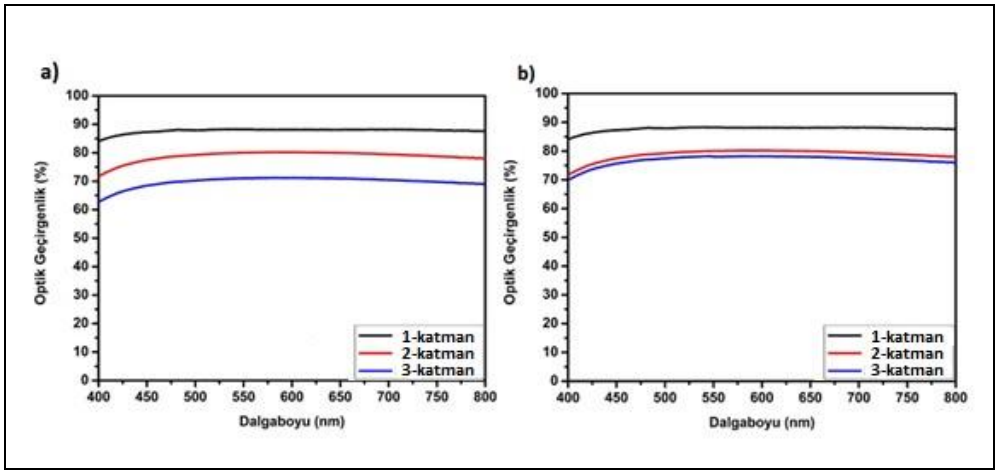
Şekil 4.25: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 4.26'da AgNWs filmlerin makro görüntüleri incelendiğinde katman sayısı arttıkça cam yüzey renginin koyulaştığı dikkati çekmektedir. Makro görüntülerle her iki kaplama süresi için gümüş nanotellerin katman-katman kaplama yönteminin başarılı olduğunu ispatlanmıştır.



Şekil 4.26: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin makro görüntüleri.

Şekil 4.27'de ki optik geçirgenlik grafiklerinden anlaşıldığı gibi 1-,2-,3-katman hazırlanan AgNWs filmlerin optik geçirgenlikleri 3h kaplama süresi için sırasıyla % 88, % 80, % 71 ve 12 h kaplama süresi için sırasıyla % 83, % 72, % 70 olarak bulunmuştur. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi 3 ve 12 h kaplama süresi sonunda 3-katman filmler hemen hemen aynı optik geçirgenliğe sahip olmuşlardır. SEM görüntülerinden de her iki süre sonunda elde edilen 3-katman filmlerin hemen hemen aynı yoğunlukta kaplandığı anlaşılmaktadır. Böylece her bir AgNWs katmanın kaplanması için 3 h sürenin yeterli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.27: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin optik geçirgenliklerini gösteren grafik.

4.3.2. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektroların Elektriksel Karakterizasyonu

Çok katmanlı AgNWs filmlerin elektriksel karakterizasyonu için yüzey dirençleri ölçülmüştür. 3 h kaplama süresi için 1-katman AgNWs film yalıtkan iken; 2-,3-katman AgNWs filmlerin yüzey dirençleri sırasıyla 30 Ω/□, 11 Ω/□'dir. 1-,2-,3-katman AgNWs filmlerin yüzey dirençleri 12h kaplama süresi için sırasıyla 120 Ω/□, 20 Ω/□ ve 19 Ω/□'dir. Katman sayısı arttıkça iletkenlik yolu şekillenerek yüzey direncinin düşmesi sağlanmıştır. Fakat filmlerin yüzey dirençleri PVP ajanı nedeniyle hala yeterince düşük değildir. Daha düşük yüzey direnci elde etmek için AgNWs filmler tavlanmışlardır. Tavlamayla PVP ortadan kalkmış ve Tablo 4.5'de görüldüğü gibi yüzey dirençleri daha da düşük değerlere

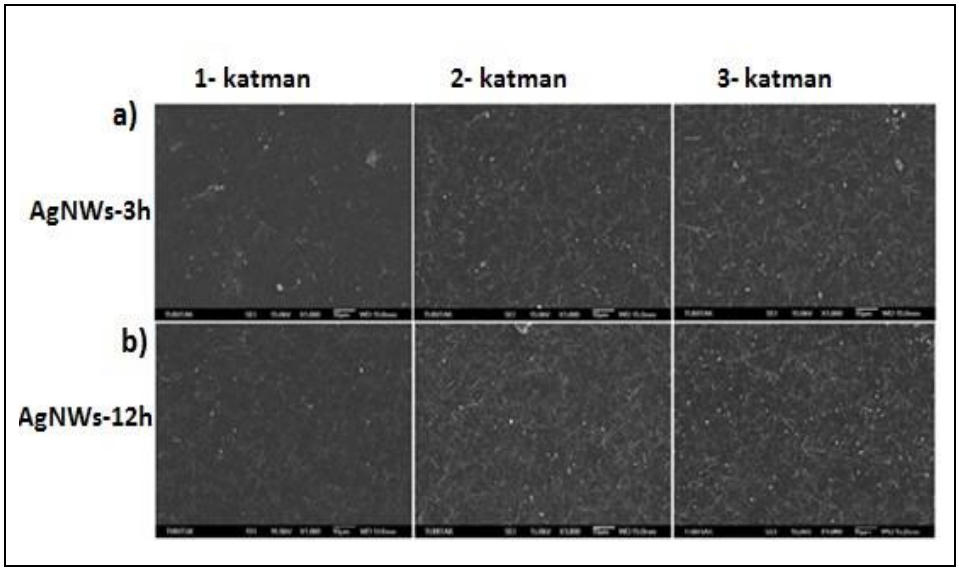
ulaşmıştır. 3h ve 15 h kaplama süresiyla kaplanan 3-katman AgNWs filmler sırasıyla 9 Ω/□, 11 Ω/□ olmak üzere hemen hemen aynı yüzey direncine sahip olmuşlardır. Bunun sebebi Ag atomlarının tiyol ile kolay bağ yapmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.5: Çok Katmanlı AgNWs Saydam İletken Elektrotların Yüzey Direnci, Optik Geçirgenlikleri ve FOM Değerleri.

AgNWs TCE	Kaplama Süresi (h)	Katman Sayısı	Rs (Ω/□)	Rs[a] (Ω/□)	T (%)	FOM
AgNWs (PVP)	3	1	-	163	88	17.52
	3	2	30	19	80	84
	3	3	11	9	71	112.13
AgNWs (PVP)	12	1	120	52	83	37.12
	12	2	20	12	72	88
	12	3	19	11	70	87.77
[a]Rs: AgNWs TCEs'nin termal tavalamadan sonra yüzey dirençleri						

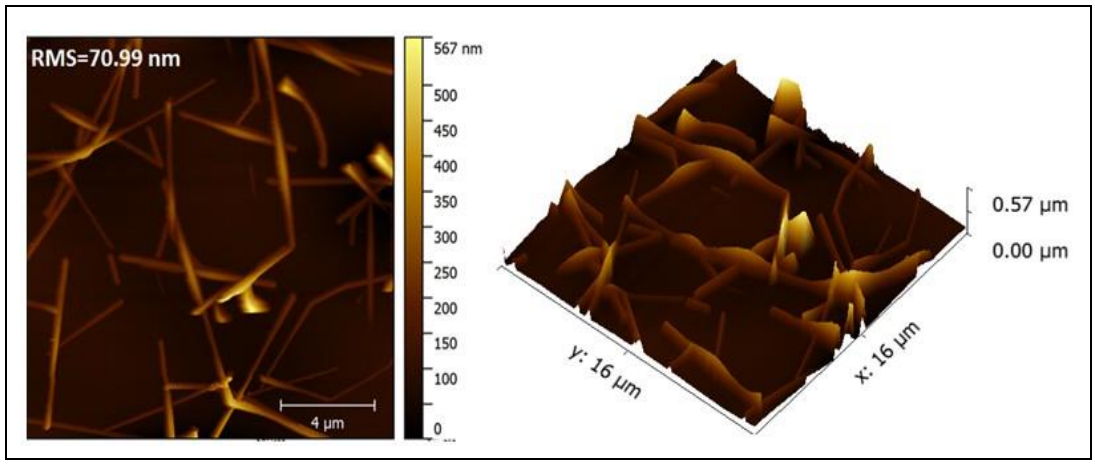
4.3.3. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrotların Yüzey Morfolojisi

Optik mikroskop görüntülerinde olduğu gibi, Şekil 4.28'deki SEM görüntüleri incelendiğinde katman sayısının artmasıyla daha yoğun gümüş nanotel kaplamanın oluştuğu ve boşlukların azaldığı görülmektedir. 3h ve 12 kaplama süresi ile 3-katman AgNWs filmler hemen hemen aynı tel yoğunluğuna sahip olmuşlardır.



Şekil 4.28: a) 3h, b) 12h kaplama süresiyle kaplanan çok katmanlı AgNWs filmlerin SEM görüntüleri.

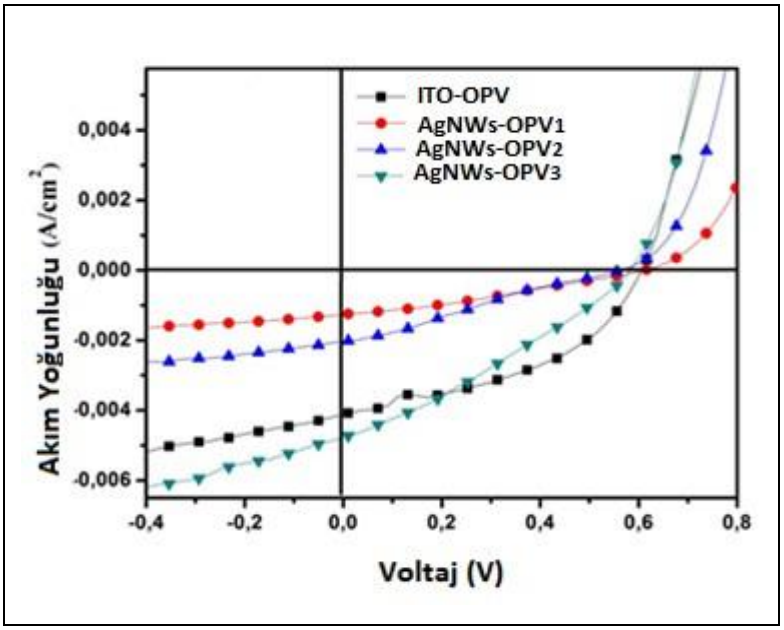
Şekil 4.29'da çok katmanlı AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüleri gösterilmektedir. AFM analizi ile 3-katman AgNWs filmin 70.99 nm RMS değeri ile yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu belirlenmiştir. Yüksek yüzey pürüzlülüğü gümüş nanotellerin katman katman kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Çok katmanlı AgNWs filmler yüzey pürüzlülüğü açısından ITO filmlerin oldukça gerisindedir. Üretilen AgNWs film kalınlığı ise ~ 600 nm civarındadır.



Şekil 4.29: 3-katman AgNWs filmin 2D ve 3D AFM topografi görüntüleri.

4.3.4. Çok Katmanlı Gümüş Nanotel Elektrot Tabanlı Organik Fotovoltaik Üretimi ve Karakterizasyonu

ITO ve çok katmanlı AgNWs tabanlı güneş pillerinin (J-V) grafiği Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Cihaz üretiminde AgNWs elektrot olarak 3h kaplama süresi ile kaplanmış 3-katmanlı AgNWs elektrot kullanılmıştır. Üretilen cihazların V_{oc}, J_{sc}, FF, PCE değerleri Tablo 4.6'da özetlendiği gibidir. ITO tabanlı organik güneş pili (ITO-OPV)'nin J_{sc} değeri 4.08 mA cm-2, V_{oc} değeri 0.62 V, FF değeri 0.45 ve PCE değeri % 1.13'dür. Daha önce de bahsedildiği gibi AgNWs-OPV_1 cihazı, PEDOT:PSS'ye seyreltme işlemi yapılmadan AgNWs katman üzerine kaplanarak üretilmiştir. AgNWs-OPV_2 ve AgNWs-OPV_3 cihazları ise PEDOT:PSS, IPA içinde % 5 ve % 10 oranında seyreltildikten sonra AgNWs elektrot üzerine kaplanarak üretilmiştir. Üretilen cihazların içinde AgNWs-OPV_1, gümüş nanotellerin yüzeyinin hidrofobik özelliği nedeniyle en düşük performansı göstermiştir. Bu duruma, seyreltilmeden kullanılan PEDOT:PSS'nin, yüksek pürüzlülüğe sahip AgNWs filmin yüzeyini tamamen örtememesi sebep olmuştur. Buna karşılık PEDOT:PSS'nin IPA içinde % 10 oranında seyreltilerek kullanıldığı AgNWs-OPV_2 cihazının J_{sc} ve FF değerinde artış görülmüştür. Tüm cihazların fotovoltaik parametreleri incelendiğinde PEDOT:PSS'nin IPA içinde seyreltme oranı iki katına çıktığında J_{sc} değerinin de iki katına çıktığı görülmektedir. Böylece kullanıldığı cihazın (AgNWs-OPV_3) verimi % 1.13 değerine ulaşmıştır. ITO ve AgNWs elektrot tabanlı ITO-OPV ve AgNWs-OPV_3 cihazlarının performansları karşılaştırıldığında AgNWs elektrodun ITO elektrot yerine kullanılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.30: ITO ve AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazların J-V grafiği.

Tablo 4.6: ITO ve AgNWs Elektrot Tabanlı OPV Cihazların Performans Parametreleri.

OPV	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
ITO-OPV	4.08	0.62	45	1.13
AgNWs-OPV_1	1.28	0.59	35	0.26
AgNWs-OPV_2	2.04	0.55	29	0.33
AgNWs-OPV_3	4.92	0.57	36	1.1

5. SONUÇ

Tamamlanan tez çalışmasında ITO'ya alternatif olarak; katman katman kaplanmış Grafen/AgNWs hibrit, kendiliğinden yapılanmış tek katmanlı AgNWs ve katman katman kaplanmış çok katmanlı AgNWs olmak üzere üç farklı tipte saydam iletken elektrot üretilmiştir.

Daldırma tekniği yardımıyla katman katman kaplama yöntemi kullanılarak üretilen 1-,2-,3-çift katman Grafen/AgNWs hibrit elektrotlardan 6.5 Ω/□ yüzey direnci (T= % 78,2) ile en yüksek optoelektronik performans 2-çift katman Grafen/AgNW elektrot ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada 2-çift katman Grafen/AgNWs elektrodun 218 FOM değeriyle, ITO elektrota alternatif olabilecek özelliklerde üretilmesi başarılmıştır. Üretilen 2-çift katman Grafen/AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazı ile % 1.3 değerinde PCE elde edilmesi üretilen hibrit elektrodun ITO'nun alternatifi olabileceğini bir kez daha ispatlamıştır.

Daldırma tekniği yardımıyla kendiliğinden yapılanma yöntemi kullanılarak üretilen APTES-AgNWs (PVP), MPTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (COOH) tabanlı saydam iletken elektrotlardan 3.9 Ω/□ yüzey direnci (T= % 67,4) ile en yüksek optoelektronik performans 18 süreyle kaplanan APTES-AgNWs (COOH) elektrot ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada APTES-AgNWs (COOH) elektrotun 221,6 FOM değeriyle ITO elektrota alternatif olabilecek özelliklerde üretilmesi başarılmıştır. Ayrıca, MPTES-AgNWs (PVP), APTES-AgNWs (PVP) tabanlı saydam iletken elektrotlar ise sırasıyla 99,6 ve 204,1 FOM değerleriyle ITO elektrodun alternatifi olabilecek özelliklerde üretilmiştir. Yüksek optik geçirgenliği ve yeterli yükseklikte FOM değeri nedeniyle OPV uygulaması için, APTES-AgNWs (PVP)-6h elekrot tercih edilmiştir. OPV cihazı ile % 1.72 PCE değeri elde edilmesi, üretilen hibrit elektrodun ITO'nun alternatifi olabileceğini göstermiştir.

Daldırma tekniği yardımıyla katman katman kapalma yöntemi kullanılarak üretilen 1-,2-,3-katman AgNWs hibrit elektrotlardan 9 Ω/□ yüzey direnci (T= % 71) ile en yüksek optoelektronik performans, 3 h süreyle kaplanan 3-katman AgNWs elektrot ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, 3-katman AgNWs elektrotun 112.13 FOM değeriyle ITO elektrota alternatif olabilecek özelliklerde üretilmesi başarılmıştır. Üretilen 3-katman

AgNWs elektrot tabanlı OPV cihazı ile % 1.13 değerinde PCE elde edilmesi üretilen hibrit elektrodun ITO'nun alternatifi olabileceğini bir kez daha ispatlamıştır.

Fakat yapılan çalışmada üretilen saydam iletken elektrotların yüzey pürüzlülüğünün yüksek olması pil veriminin geliştirilmesini engellemiştir. Üretilen elektrotların yüzey özellikleri daha da geliştirilerek kullanıldıkları OPV cihazlarda daha yüksek güç dönüşüm verimi elde etmek mümkündür. Yapılan çalışma ile, yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olmalarına rağmen, ITO elektroda alternatif olabilecek özellliklerde saydam iletken elektrot üretimi ve OPV cihaz uygulaması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Angmo D., Krebs F. C., (2013), "Flexible ITO-Free Polymer Solar Cells", Journal of Applied Polymer Science, 129 (1), 1-14.

[2] Leterrier Y., Médico L., Demarco F., Månson J. A. E., Betz U., Escolà M. F., Kharrazi Olsson M., Atamny F., (2004), "Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays", Thin Solid Films, 460 (1), 156-166.

[3] Basarir F., Irani F. S., Kosemen A., Camic B. T., Oytun F., Tunaboylu B., Shin H. J., Nam K. Y., Choi H., (2017), "Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells", Materials Today Chemistry, 3 (Supplement C), 60-72.

[4] Lee J.-Y., Connor S. T., Cui Y., Peumans P., (2008), "Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes", Nano Letters, 8 (2), 689-692.

[5] De S., Higgins T., Lyons P., Doherty E., Nirmalraj P. N., Blau W., J Boland J., Coleman J., (2009), "Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios", Edition.

[6] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306 (5696), 666.

[7] Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C., (2010), "Graphene Photonics and Optoelectronics", Edition.

[8] Gordon R. G., (2011), "Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS Bulletin, 25 (8), 52-57.

[9] Blom P. W. M., Mihailetchi V. D., Koster L. J. A., Markov D. E., (2007), "Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells", Advanced Materials, 19 (12), 1551-1566.

[10] Yakuphanoglu F., Anand R. S., (2010), "Charge transport properties of an organic solar cell", Synthetic Metals, 160 (21), 2250-2254.

[11] Sukang B., Sang Jin K., Dolly S., Jong-Hyun A., Byung Hee H., (2012), "Towards industrial applications of graphene electrodes", Physica Scripta, 2012 (T146), 014024.

[12] Hamberg I., Granqvist C. G., (1986), “Evaporated Sn-doped In2O3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows”, Journal of Applied Physics, 60 (11), R123-R160.

[13] Hecht D. S., Hu L., Irvin G., (2011), “Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures”, Advanced Materials, 23 (13), 1482-1513.

[14] Tugba Camic B., Oytun F., Hasan Aslan M., Jeong Shin H., Choi H., Basarir F., (2017), “Fabrication of a transparent conducting electrode based on graphene/silver nanowires via layer-by-layer method for organic photovoltaic devices”, Journal of Colloid and Interface Science, 505 (Supplement C), 79-86.

[15] Tadatsugu M., (2005), “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”, Semiconductor Science and Technology, 20 (4), S35.

[16] Minami T., (2008), “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes”, Thin Solid Films, 516 (17), 5822-5828.

[17] Rupprecht G., (1954), “Untersuchungen der elektrischen und lichtelektrischen Leitfähigkeit dünner Indiumoxydschichten”, Zeitschrift für Physik, 139 (5), 504-517.

[18] Kawashima T., Ezure T., Okada K., Matsui H., Goto K., Tanabe N., (2004), “FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164 (1), 199-202.

[19] Bae J. W., Lee S. W., Yeom G. Y., (2007), “Doped-Fluorine on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by Ozone-Assisted Thermal CVD”, Journal of The Electrochemical Society, 154 (1), D34-D37.

[20] Liu H., Avrutin V., Izyumskaya N., Özgür Ü., Morkoç H., (2010), “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices”, Superlattices and Microstructures, 48 (5), 458-484.

[21] Kim H., Gilmore C. M., Horwitz J. S., Piqué A., Murata H., Kushto G. P., Schlaf R., Kafafi Z. H., Chrisey D. B., (2000), “Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices”, Applied Physics Letters, 76 (3), 259-261.

[22] Cairns D. R., Sparacin D. K., Paine D. C., Crawford G. P., (2000), “19.3: Electrical Studies of Mechanically Deformed Indium Tin Oxide Coated Polymer Substrates”, SID Symposium Digest of Technical Papers, 31 (1), 274-277.

[23] Song M., Kim J.-K., Yang S.-Y., Kang J.-W., (2014), “Solution-processed silver nanowires as a transparent conducting electrode for air-stable inverted organic solar cells”, Thin Solid Films, 573 (Supplement C), 14-17.

[24] Ocal T., Yusuf S., Gulnur A., Lutfi O., (2010), “High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen”, Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (5), 055402.

[25] Dürkop T., Getty S. A., Cobas E., Fuhrer M. S., (2004), “Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes”, Nano Letters, 4 (1), 35-39.

[26] Yao Z., Kane C. L., Dekker C., (2000), “High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes”, Physical Review Letters, 84 (13), 2941-2944.

[27] Niu C., (2011), “Carbon nanotube transparent conducting films”, MRS Bulletin, 36 (10), 766-773.

[28] Sinitskii A., Dimiev A., Kosynkin D. V., Tour J. M., (2010), “Graphene Nanoribbon Devices Produced by Oxidative Unzipping of Carbon Nanotubes”, ACS Nano, 4 (9), 5405-5413.

[29] Elschner A., Lövenich W., (2011), “Solution-deposited PEDOT for transparent conductive applications”, MRS Bulletin, 36 (10), 794-798.

[30] Park S., An J., Potts J. R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R. S., (2011), “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide”, Carbon, 49 (9), 3019-3023.

[31] Rao C. N. R., Sood A. K., Voggu R., Subrahmanyam K. S., (2010), “Some Novel Attributes of Graphene”, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (2), 572-580.

[32] Pei S., Cheng H.-M., (2012), “The reduction of graphene oxide”, Carbon, 50 (9), 3210-3228.

[33] Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), “The rise of graphene”, 6, 183.

[34] Schniepp H. C., Kudin K. N., Li J.-L., Prud’homme R. K., Car R., Saville D. A., Aksay I. A., (2008), “Bending Properties of Single Functionalized Graphene Sheets Probed by Atomic Force Microscopy”, ACS Nano, 2 (12), 2577-2584.

[35] Parlak O., Turner A. P. F., Tiwari A., (2015), “pH-induced on/off-switchable graphene bioelectronics”, Journal of Materials Chemistry B, 3 (37), 7434-7439.

[36] Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H. L., (2008), “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, Solid State Communications, 146 (9), 351-355.

[37] Li S.-M., Wang Y.-S., Hsiao S.-T., Liao W.-H., Lin C.-W., Yang S.-Y., Tien H.-W., Ma C.-C. M., Hu C.-C., (2015), "Fabrication of a silver nanowire-reduced graphene oxide-based electrochemical biosensor and its enhanced sensitivity in the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid", Journal of Materials Chemistry C, 3 (36), 9444-9453.

[38] Geim A. K., MacDonald A. H., (2007), "Graphene: Exploring carbon flatland", Physics Today, Medium: X; Size: vpage(s).

[39] Brodie B. C., (1859), "XIII. On the atomic weight of graphite", Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259.

[40] Avouris P., (2010), "Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices", Nano Letters, 10 (11), 4285-4294.

[41] Wilson M., (2006), "Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles", Physics Today, 59 (1), 21-23.

[42] Kuzmenko A. B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D., (2008), "Universal Optical Conductance of Graphite", Physical Review Letters, 100 (11), 117401.

[43] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K., (2008), "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene", Science.

[44] Fang T., Konar A., Xing H., Jena D., (2007), "Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons", Applied Physics Letters, 91 (9), 092109.

[45] Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y., (2008), "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors", ACS Nano, 2 (3), 463-470.

[46] Eda G., Chhowalla M., (2010), "Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics", Advanced Materials, 22 (22), 2392-2415.

[47] Wang S. J., Geng Y., Zheng Q., Kim J.-K., (2010), "Fabrication of highly conducting and transparent graphene films", Carbon, 48 (6), 1815-1823.

[48] Zheng Q., Li Z., Yang J., Kim J.-K., (2014), "Graphene oxide-based transparent conductive films", Progress in Materials Science, 64 (Supplement C), 200-247.

[49] Pang S., Hernandez Y., Feng X., Müllen K., (2011), "Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics", Advanced Materials, 23 (25), 2779-2795.

[50] Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Ri Kim H., Song Y. I., Kim Y.-J., Kim K. S., Özyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B. H., Iijima S., (2010), "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", Nature Nanotechnology, 5, 574.

[51] Balandin A. A., (2011), "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", 10, 569.

[52] Pop E., Varshney V., Roy A. K., (2012), "Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications", MRS Bulletin, 37 (12), 1273-1281.

[53] Schabel M. C., Martins J. L., (1992), "Energetics of interplanar binding in graphite", Physical Review B, 46 (11), 7185-7188.

[54] Lepri S., Livi R., Politi A., (2003), "Thermal conduction in classical low-dimensional lattices", Physics Reports, 377 (1), 1-80.

[55] Basile G., Bernardin C., Olla S., (2006), "Momentum Conserving Model with Anomalous Thermal Conductivity in Low Dimensional Systems", Physical Review Letters, 96 (20), 204303.

[56] Chen S., Wu Q., Mishra C., Kang J., Zhang H., Cho K., Cai W., Balandin A. A., Ruoff R. S., (2012), "Thermal conductivity of isotopically modified graphene", 11, 203.

[57] Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J., (2017), "Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites", Progress in Materials Science, 90 (Supplement C), 75-127.

[58] Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J., (2008), "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", Science, 321 (5887), 385.

[59] Nicholl R. J. T., Conley H. J., Lavrik N. V., Vlassiouk I., Puzyrev Y. S., Sreenivas V. P., Pantelides S. T., Bolotin K. I., (2015), "The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene", 6, 8789.

[60] Ruiz-Vargas C. S., Zhuang H. L., Huang P. Y., van der Zande A. M., Garg S., McEuen P. L., Muller D. A., Hennig R. G., Park J., (2011), "Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes", Nano Letters, 11 (6), 2259-2263.

[61] Jung G., Qin Z., Buehler M. J., (2015), “Molecular mechanics of polycrystalline graphene with enhanced fracture toughness”, Extreme Mechanics Letters, 2 (Supplement C), 52-59.

[62] Zhang P., Ma L., Fan F., Zeng Z., Peng C., Loya P. E., Liu Z., Gong Y., Zhang J., Zhang X., Ajayan P. M., Zhu T., Lou J., (2014), “Fracture toughness of graphene”, 5, 3782.

[63] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoff R. S., (2009), “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, Science, 324 (5932), 1312.

[64] Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y. P., Pei S.-S., (2008), “Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators”, Applied Physics Letters, 93 (11), 113103.

[65] Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B. H., (2009), “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, 457, 706.

[66] Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Kong J., (2009), “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition”, Nano Letters, 9 (1), 30-35.

[67] Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., (2011), “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper”, Journal of Materials Chemistry, 21 (10), 3324-3334.

[68] Fujita K., Banno K., Aryal H. R., Egawa T., (2012), “Graphene layer growth on silicon substrates with nickel film by pulse arc plasma deposition”, Applied Physics Letters, 101 (16), 163109.

[69] Ismach A., Druzgalski C., Penwell S., Schwartzberg A., Zheng M., Javey A., Bokor J., Zhang Y., (2010), “Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces”, Nano Letters, 10 (5), 1542-1548.

[70] Levendorf M. P., Ruiz-Vargas C. S., Garg S., Park J., (2009), “Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors”, Nano Letters, 9 (12), 4479-4483.

[71] Yu X. Z., Hwang C. G., Jozwiak C. M., Köhl A., Schmid A. K., Lanzara A., (2011), “New synthesis method for the growth of epitaxial graphene”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 184 (3), 100-106.

[72] Faugeras C., Nerrière A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E., Berger C., de Heer W. A., (2008), "Few-layer graphene on SiC, pyrolitic graphite, and graphene: A Raman scattering study", Applied Physics Letters, 92 (1), 011914.

[73] Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., de Heer W. A., (2004), "Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics", The Journal of Physical Chemistry B, 108 (52), 19912-19916.

[74] Vallés C., Drummond C., Saadaoui H., Furtado C. A., He M., Roubeau O., Ortolani L., Monthioux M., Pénicaud A., (2008), "Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons", Journal of the American Chemical Society, 130 (47), 15802-15804.

[75] Walt A. d. H., Claire B., (2012), "Epitaxial graphene", Journal of Physics D: Applied Physics, 45 (15), 150301.

[76] Emtsev K. V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G. L., Ley L., McChesney J. L., Ohta T., Reshanov S. A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A. K., Waldmann D., Weber H. B., Seyller T., (2009), "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", 8, 203.

[77] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E., (2010), "Production, properties and potential of graphene", Carbon, 48 (8), 2127-2150.

[78] Liu W., Jackson B. L., Zhu J., Miao C.-Q., Chung C.-H., Park Y. J., Sun K., Woo J., Xie Y.-H., (2010), "Large Scale Pattern Graphene Electrode for High Performance in Transparent Organic Single Crystal Field-Effect Transistors", ACS Nano, 4 (7), 3927-3932.

[79] Wu J., Agrawal M., Becerril H. A., Bao Z., Liu Z., Chen Y., Peumans P., (2010), "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes", ACS Nano, 4 (1), 43-48.

[80] Wu T.-T., Ting J.-M., (2013), "Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films", Surface and Coatings Technology, 231 (Supplement C), 487-491.

[81] Xu G., Malmstr J., #246, Edmonds N., Broderick N., Travas-Sejdic J., Jin J., (2016), "Investigation of the reduction of graphene oxide by lithium triethylborohydride", J. Nanomaterials, 2016, 16-16.

[82] Eda G., Fanchini G., Chhowalla M., (2008), "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", Nat Nano, 3 (5), 270-274.

[83] Shin H.-J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S.-M., Park H. K., Jung I.-S., Jin M. H., Jeong H.-K., Kim J. M., Choi J.-Y., Lee Y. H., (2009), "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance", Advanced Functional Materials, 19 (12), 1987-1992.

[84] Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.-M., (2010), "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids", Carbon, 48 (15), 4466-4474.

[85] Gómez-Navarro C., Weitz R. T., Bittner A. M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K., (2007), "Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets", Nano Letters, 7 (11), 3499-3503.

[86] Gómez-Navarro C., Meyer J. C., Sundaram R. S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U., (2010), "Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide", Nano Letters, 10 (4), 1144-1148.

[87] Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A., (2010), "Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide", Advanced Materials, 22 (40), 4467-4472.

[88] Yamaguchi H., Eda G., Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., (2010), "Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films", ACS Nano, 4 (1), 524-528.

[89] Tung V. C., Allen M. J., Yang Y., Kaner R. B., (2009), "High-throughput solution processing of large-scale graphene", Nat Nano, 4 (1), 25-29.

[90] Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., Cheng H.-M., (2010), "Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films", ACS Nano, 4 (9), 5245-5252.

[91] Pham V. H., Cuong T. V., Hur S. H., Shin E. W., Kim J. S., Chung J. S., Kim E. J., (2010), "Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating", Carbon, 48 (7), 1945-1951.

[92] Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K. A., Celik O., Mastrogiovanni D., Granozzi G., Garfunkel E., Chhowalla M., (2009), "Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films", Advanced Functional Materials, 19 (16), 2577-2583.

[93] Ishikawa R., Ko P. J., Kurokawa Y., Konagai M., Sandhu A., (2012), "Electrophoretic deposition of high quality transparent conductive graphene films on insulating glass substrates", Journal of Physics: Conference Series, 352 (1), 012003.

[94] Zheng Q., Ip W. H., Lin X., Yousefi N., Yeung K. K., Li Z., Kim J.-K., (2011), "Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir–Blodgett Assembly", ACS Nano, 5 (7), 6039-6051.

[95] Park H., Howden R. M., Barr M. C., Bulović V., Gleason K., Kong J., (2012), "Organic Solar Cells with Graphene Electrodes and Vapor Printed Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as the Hole Transporting Layers", ACS Nano, 6 (7), 6370-6377.

[96] Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H., (2008), "Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films", Nat Nano, 3 (9), 538-542.

[97] Kim F., Cote L. J., Huang J., (2010), "Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly", Advanced Materials, 22 (17), 1954-1958.

[98] Lin X., Jia J., Yousefi N., Shen X., Kim J.-K., (2013), "Excellent optoelectrical properties of graphene oxide thin films deposited on a flexible substrate by Langmuir-Blodgett assembly", Journal of Materials Chemistry C, 1 (41), 6869-6877.

[99] Yanyu L., Johannes F., Linjie Z., Hassan N.-A., Xinliang F., Jürgen P. R., Norbert K., Klaus M., (2009), "Transparent, highly conductive graphene electrodes from acetylene-assisted thermolysis of graphite oxide sheets and nanographene molecules", Nanotechnology, 20 (43), 434007.

[100] Wu J., Becerril H. A., Bao Z., Liu Z., Chen Y., Peumans P., (2008), "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes", Applied Physics Letters, 92 (26), 263302.

[101] Wang X., Zhi L., Tsao N., Tomović Ž., Li J., Müllen K., (2008), "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells", Angewandte Chemie International Edition, 47 (16), 2990-2992.

[102] Zhu Y., Cai W., Piner R. D., Velamakanni A., Ruoff R. S., (2009), "Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets", Applied Physics Letters, 95 (10), 103104.

[103] Wang X., Zhi L., Müllen K., (2008), "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", Nano Letters, 8 (1), 323-327.

[104] Kim Y.-K., Min D.-H., (2009), "Durable Large-Area Thin Films of Graphene/Carbon Nanotube Double Layers as a Transparent Electrode", Langmuir, 25 (19), 11302-11306.

[105] Zhao L., Zhao L., Xu Y., Qiu T., Zhi L., Shi G., (2009), "Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes", Electrochimica Acta, 55 (2), 491-497.

[106] Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., Booth T. J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L. A., Morozov S. V., Gleeson H. F., Hill E. W., Geim A. K., Novoselov K. S., (2008), "Graphene-Based Liquid Crystal Device", Nano Letters, 8 (6), 1704-1708.

[107] Li D., Muller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., (2008), "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", Nat Nano, 3 (2), 101-105.

[108] Green A. A., Hersam M. C., (2009), "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation", Nano Letters, 9 (12), 4031-4036.

[109] Zheng Q. B., Gudarzi M. M., Wang S. J., Geng Y., Li Z., Kim J.-K., (2011), "Improved electrical and optical characteristics of transparent graphene thin films produced by acid and doping treatments", Carbon, 49 (9), 2905-2916.

[110] Gomez De Arco L., Zhang Y., Schlenker C. W., Ryu K., Thompson M. E., Zhou C., (2010), "Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics", ACS Nano, 4 (5), 2865-2873.

[111] Choe M., Lee B. H., Jo G., Park J., Park W., Lee S., Hong W.-K., Seong M.-J., Kahng Y. H., Lee K., Lee T., (2010), "Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes", Organic Electronics, 11 (11), 1864-1869.

[112] Wang Y., Tong S. W., Xu X. F., Özyilmaz B., Loh K. P., (2011), "Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells", Advanced Materials, 23 (13), 1514-1518.

[113] Choi Y.-Y., Kang S. J., Kim H.-K., Choi W. M., Na S.-I., (2012), "Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices", Solar Energy Materials and Solar Cells, 96 (Supplement C), 281-285.

[114] Kim J., Kim F., Huang J., (2010), "Seeing graphene-based sheets", Materials Today, 13 (3), 28-38.

[115] Lee D. W., Hong T.-K., Kang D., Lee J., Heo M., Kim J. Y., Kim B.-S., Shin H. S., (2011), "Highly controllable transparent and conducting thin films using layer-by-layer assembly of oppositely charged reduced graphene oxides", Journal of Materials Chemistry, 21 (10), 3438-3442.

[116] Allen M. J., Tung V. C., Gomez L., Xu Z., Chen L.-M., Nelson K. S., Zhou C., Kaner R. B., Yang Y., (2009), "Soft Transfer Printing of Chemically Converted Graphene", Advanced Materials, 21 (20), 2098-2102.

[117] An S. J., Zhu Y., Lee S. H., Stoller M. D., Emilsson T., Park S., Velamakanni A., An J., Ruoff R. S., (2010), "Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition", The Journal of Physical Chemistry Letters, 1 (8), 1259-1263.

[118] Ghosh D. S., Martinez L., Giurgola S., Vergani P., Pruneri V., (2009), "Widely transparent electrodes based on ultrathin metals", Optics Letters, 34 (3), 325-327.

[119] O'Connor B., Haughn C., An K.-H., Pipe K. P., Shtein M., (2008), "Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films", Applied Physics Letters, 93 (22), 223304.

[120] Catrysse P. B., Fan S., (2010), "Nanopatterned Metallic Films for Use As Transparent Conductive Electrodes in Optoelectronic Devices", Nano Letters, 10 (8), 2944-2949.

[121] van de Groep J., Spinelli P., Polman A., (2012), "Transparent Conducting Silver Nanowire Networks", Nano Letters, 12 (6), 3138-3144.

[122] He W., Ye C., (2015), "Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review", Journal of Materials Science & Technology, 31 (6), 581-588.

[123] Rao K. D. M., Kulkarni G. U., (2014), "A highly crystalline single Au wire network as a high temperature transparent heater", Nanoscale, 6 (11), 5645-5651.

[124] Sahin C., Elif Selen A., Husnu Emrah U., (2013), "Optimization of silver nanowire networks for polymer light emitting diode electrodes", Nanotechnology, 24 (12), 125202.

[125] Tokuno T., Nogi M., Karakawa M., Jiu J., Nge T. T., Aso Y., Suganuma K., (2011), "Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature", Nano Research, 4 (12), 1215-1222.

[126] Selzer F., Weiß N., Bormann L., Sachse C., Gaponik N., Müller-Meskamp L., Eychmüller A., Leo K., (2014), "Highly conductive silver nanowire networks by organic matrix assisted low-temperature fusing", Organic Electronics, 15 (12), 3818-3824.

[127] Daniel L., Gaël G., Céline M., Caroline C., Daniel B., Jean-Pierre S., (2013), "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review", Nanotechnology, 24 (45), 452001.

[128] Bid A., Bora A., Raychaudhuri A., (2006), "Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ⩾15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem", Edition.

[129] Sophie S., Philip E. L., Sukanta D., Janet C. D., Jonathan N. C., (2012), "The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter", Nanotechnology, 23 (18), 185201.

[130] De S., King P. J., Lyons P. E., Khan U., Coleman J. N., (2010), "Size Effects and the Problem with Percolation in Nanostructured Transparent Conductors", ACS Nano, 4 (12), 7064-7072.

[131] Luu Q. N., Doorn J. M., Berry M. T., Jiang C., Lin C., May P. S., (2011), "Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films", Journal of Colloid and Interface Science, 356 (1), 151-158.

[132] Preston C., Xu Y., Han X., Munday J. N., Hu L., (2013), "Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films", Nano Research, 6 (7), 461-468.

[133] Cheng Z., Liu L., Xu S., Lu M., Wang X., (2015), "Temperature Dependence of Electrical and Thermal Conduction in Single Silver Nanowire", Scientific Reports, 5, 10718.

[134] Handwerg M., Mitdank R., Galazka Z., Fischer S. F., (2015), "Temperature-dependent thermal conductivity in Mg-doped and undoped β -Ga 2 O 3 bulk-crystals", Semiconductor Science and Technology, 30 (2), 024006.

[135] Ramasamy P., Seo D.-M., Kim S.-H., Kim J., (2012), "Effects of TiO2 shells on optical and thermal properties of silver nanowires", Journal of Materials Chemistry, 22 (23), 11651-11657.

[136] Lim J.-W., Cho D.-Y., Eun K., Choa S.-H., Na S.-I., Kim J., Kim H.-K., (2012), "Mechanical integrity of flexible Ag nanowire network electrodes coated on colorless PI substrates for flexible organic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 105 (Supplement C), 69-76.

[137] Kumar A., Zhou C., (2010), "The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win?", ACS Nano, 4 (1), 11-14.

[138] Lee P., Lee J., Lee H., Yeo J., Hong S., Nam K. H., Lee D., Lee S. S., Ko S. H., (2012), "Highly Stretchable and Highly Conductive Metal Electrode by Very Long Metal Nanowire Percolation Network", Advanced Materials, 24 (25), 3326-3332.

[139] Lee D., Lee H., Ahn Y., Jeong Y., Lee D.-Y., Lee Y., (2013), "Highly stable and flexible silver nanowire-graphene hybrid transparent conducting electrodes for emerging optoelectronic devices", Nanoscale, 5 (17), 7750-7755.

[140] Meenakshi P., Karthick R., Selvaraj M., Ramu S., (2014), “Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 128 (Supplement C), 264-269.

[141] Kholmanov I. N., Magnuson C. W., Aliev A. E., Li H., Zhang B., Suk J. W., Zhang L. L., Peng E., Mousavi S. H., Khanikaev A. B., Piner R., Shvets G., Ruoff R. S., (2012), “Improved Electrical Conductivity of Graphene Films Integrated with Metal Nanowires”, Nano Letters, 12 (11), 5679-5683.

[142] Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y., (2003), “Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence”, Nano Letters, 3 (7), 955-960.

[143] Sun Y., Xia Y., (2002), “Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process”, Advanced Materials, 14 (11), 833-837.

[144] Leem D.-S., Edwards A., Faist M., Nelson J., Bradley D. D. C., de Mello J. C., (2011), “Efficient Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes”, Advanced Materials, 23 (38), 4371-4375.

[145] Kang S.-B., Noh Y.-J., Na S.-I., Kim H.-K., (2014), “Brush-painted flexible organic solar cells using highly transparent and flexible Ag nanowire network electrodes”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 122 (Supplement C), 152-157.

[146] Chen M., Phang I. Y., Lee M. R., Yang J. K. W., Ling X. Y., (2013), “Layer-By-Layer Assembly of Ag Nanowires into 3D Woodpile-like Structures to Achieve High Density “Hot Spots” for Surface-Enhanced Raman Scattering”, Langmuir, 29 (23), 7061-7069.

[147] Kim Y. H., Sachse C., Zakhidov A. A., Meiss J., Zakhidov A. A., Müller-Meskamp L., Leo K., (2012), “Combined alternative electrodes for semi-transparent and ITO-free small molecule organic solar cells”, Organic Electronics, 13 (11), 2422-2428.

[148] Park S.-E., Kim S., Lee D.-Y., Kim E., Hwang J., (2013), “Fabrication of silver nanowire transparent electrodes using electrohydrodynamic spray deposition for flexible organic solar cells”, Journal of Materials Chemistry A, 1 (45), 14286-14293.

[149] Yong-Jin N., Seok-Soon K., Tae-Wook K., Seok-In N., (2013), “Effect of sheet resistance of Ag-nanowire-based electrodes on cell-performances of ITO-free organic solar cells”, Semiconductor Science and Technology, 28 (12), 125008.

[150] Song M., Park J. H., Kim C. S., Kim D.-H., Kang Y.-C., Jin S.-H., Jin W.-Y., Kang J.-W., (2014), "Highly flexible and transparent conducting silver nanowire/ZnO composite film for organic solar cells", Nano Research, 7 (9), 1370-1379.

[151] Chen Y., Lan W., Wang J., Zhu R., Yang Z., Ding D., Tang G., Wang K., Su Q., Xie E., (2016), "Highly flexible, transparent, conductive and antibacterial films made of spin-coated silver nanowires and a protective ZnO layer", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 76 (Supplement C), 88-94.

[152] Yang L., Zhang T., Zhou H., Price S. C., Wiley B. J., You W., (2011), "Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes", ACS Applied Materials & Interfaces, 3 (10), 4075-4084.

[153] Noh Y.-J., Kim S.-S., Kim T.-W., Na S.-I., (2014), "Cost-effective ITO-free organic solar cells with silver nanowire–PEDOT:PSS composite electrodes via a one-step spray deposition method", Solar Energy Materials and Solar Cells, 120 (Part A), 226-230.

[154] Zhu R., Chung C.-H., Cha K. C., Yang W., Zheng Y. B., Zhou H., Song T.-B., Chen C.-C., Weiss P. S., Li G., Yang Y., (2011), "Fused Silver Nanowires with Metal Oxide Nanoparticles and Organic Polymers for Highly Transparent Conductors", ACS Nano, 5 (12), 9877-9882.

[155] Park Y., Bormann L., Müller-Meskamp L., Vandewal K., Leo K., (2016), "Efficient flexible organic photovoltaics using silver nanowires and polymer based transparent electrodes", Organic Electronics, 36 (Supplement C), 68-72.

[156] Jin Y., Deng D., Cheng Y., Kong L., Xiao F., (2014), "Annealing-free and strongly adhesive silver nanowire networks with long-term reliability by introduction of a nonconductive and biocompatible polymer binder", Nanoscale, 6 (9), 4812-4818.

[157] Lim J.-W., Cho D.-Y., Jihoon K., Na S.-I., Kim H.-K., (2012), "Simple brush-painting of flexible and transparent Ag nanowire network electrodes as an alternative ITO anode for cost-efficient flexible organic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 107 (Supplement C), 348-354.

[158] Lee J.-H., Shin H.-S., Noh Y.-J., Na S.-I., Kim H.-K., (2013), "Brush painting of transparent PEDOT/Ag nanowire/PEDOT multilayer electrodes for flexible organic solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 114 (Supplement C), 15-23.

[159] Sachse C., Müller-Meskamp L., Bormann L., Kim Y. H., Lehnert F., Philipp A., Beyer B., Leo K., (2013), "Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells", Organic Electronics, 14 (1), 143-148.

[160] Tao A., Kim F., Hess C., Goldberger J., He R., Sun Y., Xia Y., Yang P., (2003), "Langmuir−Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", Nano Letters, 3 (9), 1229-1233.

[161] Luis José A., María Fe M., David G., Ana Luisa M., Noel B., Jeffrey Paul K., Armando M., Bernardino R., (2015), "Rapid synthesis of ultra-long silver nanowires for tailor-made transparent conductive electrodes: proof of concept in organic solar cells", Nanotechnology, 26 (26), 265201.

[162] Han H. J., Choi Y. C., Han J. H., (2015), "Preparation of transparent conducting films with improved haze characteristics using single-wall carbon nanotube-silver nanowire hybrid material", Synthetic Metals, 199 (Supplement C), 219-222.

[163] Bon-Ryul K., Hyo-Jin A., (2014), "Chemical properties of electrosprayed antimony tin oxide thin film/Ag nanowire multilayer for transparent conductive electrodes", Applied Physics Express, 7 (7), 075002.

[164] Golobostanfard M. R., Abdizadeh H., Mohammadi S., Baghchesara M. A., (2015), "Carbon nanotube/indium tin oxide hybrid transparent conductive film: Effect of nanotube diameter", Solar Energy Materials and Solar Cells, 132, 418-424.

[165] Kholmanov I. N., Stoller M. D., Edgeworth J., Lee W. H., Li H., Lee J., Barnhart C., Potts J. R., Piner R., Akinwande D., Barrick J. E., Ruoff R. S., (2012), "Nanostructured Hybrid Transparent Conductive Films with Antibacterial Properties", ACS Nano, 6 (6), 5157-5163.

[166] He L., Tjong S. C., (2016), "Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications", Materials Science and Engineering: R: Reports, 109 (Supplement C), 1-101.

[167] Kwan Y. C. G., Le Q. L., Huan C. H. A., (2016), "Time to failure modeling of silver nanowire transparent conducting electrodes and effects of a reduced graphene oxide over layer", Solar Energy Materials and Solar Cells, 144 (Supplement C), 102-108.

[168] Ahn Y., Jeong Y., Lee Y., (2012), "Improved Thermal Oxidation Stability of Solution-Processable Silver Nanowire Transparent Electrode by Reduced Graphene Oxide", ACS Applied Materials & Interfaces, 4 (12), 6410-6414.

[169] Chen T. L., Ghosh D. S., Mkhitaryan V., Pruneri V., (2013), "Hybrid Transparent Conductive Film on Flexible Glass Formed by Hot-Pressing Graphene on a Silver Nanowire Mesh", ACS Applied Materials & Interfaces, 5 (22), 11756-11761.

[170] Hsiao S.-T., Tien H.-W., Liao W.-H., Wang Y.-S., Li S.-M., Mma C.-C., Yu Y.-H., Chuang W.-P., (2014), "A highly electrically conductive graphene-silver nanowire hybrid nanomaterial for transparent conductive films", Journal of Materials Chemistry C, 2 (35), 7284-7291.

[171] Yun Y. S., Kim D. H., Kim B., Park H. H., Jin H.-J., (2012), "Transparent conducting films based on graphene oxide/silver nanowire hybrids with high flexibility", Synthetic Metals, 162 (15), 1364-1368.

[172] Liu B.-T., Kuo H.-L., (2013), "Graphene/silver nanowire sandwich structures for transparent conductive films", Carbon, 63 (Supplement C), 390-396.

[173] Shi L., Yang J., Yang T., Hanxun Q., Li J., Zheng Q., (2014), "Molecular level controlled fabrication of highly transparent conductive reduced graphene oxide/silver nanowire hybrid films", RSC Advances, 4 (81), 43270-43277.

[174] Naito K., Yoshinaga N., Tsutsumi E., Akasaka Y., (2013), "Transparent conducting film composed of graphene and silver nanowire stacked layers", Synthetic Metals, 175 (Supplement C), 42-46.

[175] Tien H.-W., Hsiao S.-T., Liao W.-H., Yu Y.-H., Lin F.-C., Wang Y.-S., Li S.-M., Ma C.-C. M., (2013), "Using self-assembly to prepare a graphene-silver nanowire hybrid film that is transparent and electrically conductive", Carbon, 58 (Supplement C), 198-207.

[176] Zhang X., Yan X., Chen J., Zhao J., (2014), "Large-size graphene microsheets as a protective layer for transparent conductive silver nanowire film heaters", Carbon, 69 (Supplement C), 437-443.

[177] Zhang B., Liu D., Liang Y., Zhang D., Yan H., Zhang Y., (2017), "Flexible transparent and conductive films of reduced-graphene-oxide wrapped silver nanowires", Materials Letters, 201 (Supplement C), 50-53.

[178] Zheng Q., Zhang B., Lin X., Shen X., Yousefi N., Huang Z.-D., Li Z., Kim J.-K., (2012), "Highly transparent and conducting ultralarge graphene oxide/single-walled carbon nanotube hybrid films produced by Langmuir-Blodgett assembly", Journal of Materials Chemistry, 22 (48), 25072-25082.

[179] Hong T.-K., Lee D. W., Choi H. J., Shin H. S., Kim B.-S., (2010), "Transparent, Flexible Conducting Hybrid Multilayer Thin Films of Multiwalled Carbon Nanotubes with Graphene Nanosheets", ACS Nano, 4 (7), 3861-3868.

[180] Huang J.-H., Fang J.-H., Liu C.-C., Chu C.-W., (2011), "Effective Work Function Modulation of Graphene/Carbon Nanotube Composite Films As Transparent Cathodes for Organic Optoelectronics", ACS Nano, 5 (8), 6262-6271.

[181] Gorkina A. L., Tsapenko A. P., Gilshteyn E. P., Koltsova T. S., Larionova T. V., Talyzin A., Anisimov A. S., Anoshkin I. V., Kauppinen E. I., Tolochko O. V., Nasibulin A. G., (2016), "Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films", Carbon, 100 (Supplement C), 501-507.

[182] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., (2007), “Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells”, Chemical Reviews, 107 (4), 1324-1338.

[183] Gaynor W., Burkhard G. F., McGehee M. D., Peumans P., (2011), “Smooth Nanowire/Polymer Composite Transparent Electrodes”, Advanced Materials, 23 (26), 2905-2910.

[184] Yu Z., Li L., Zhang Q., Hu W., Pei Q., (2011), “Silver Nanowire-Polymer Composite Electrodes for Efficient Polymer Solar Cells”, Advanced Materials, 23 (38), 4453-4457.

[185] Song M., You D. S., Lim K., Park S., Jung S., Kim C. S., Kim D.-H., Kim D.-G., Kim J.-K., Park J., Kang Y.-C., Heo J., Jin S.-H., Park J. H., Kang J.-W., (2013), “Highly Efficient and Bendable Organic Solar Cells with Solution-Processed Silver Nanowire Electrodes”, Advanced Functional Materials, 23 (34), 4177-4184.

[186] Chen S., Cui Q., Guo X., (2015), “Annealing-Free Solution-Processed Silver Nanowire-Polymer Composite Transparent Electrodes and Flexible Device Applications”, IEEE Transactions on Nanotechnology, 14 (1), 36-41.

[187] Xu Y., Long G., Huang L., Huang Y., Wan X., Ma Y., Chen Y., (2010), “Polymer photovoltaic devices with transparent graphene electrodes produced by spin-casting”, Carbon, 48 (11), 3308-3311.

[188] Yin Z., Sun S., Salim T., Wu S., Huang X., He Q., Lam Y. M., Zhang H., (2010), “Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes”, ACS Nano, 4 (9), 5263-5268.

[189] Geng J., Liu L., Yang S. B., Youn S.-C., Kim D. W., Lee J.-S., Choi J.-K., Jung H.-T., (2010), “A Simple Approach for Preparing Transparent Conductive Graphene Films Using the Controlled Chemical Reduction of Exfoliated Graphene Oxide in an Aqueous Suspension”, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (34), 14433-14440.

[190] Un Jung Y., Na S.-I., Kim H.-K., Jun Kang S., (2012), “Organic photovoltaic devices with low resistance multilayer graphene transparent electrodes”, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 30 (5), 050604.

[191] Hobeom K., Sang-Hoon B., Tae-Hee H., Kyung-Geun L., Jong-Hyun A., Tae-Woo L., (2014), “Organic solar cells using CVD-grown graphene electrodes”, Nanotechnology, 25 (1), 014012.

[192] Eda G., Lin Y.-Y., Miller S., Chen C.-W., Su W.-F., Chhowalla M., (2008), “Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide”, Applied Physics Letters, 92 (23), 233305.

[193] Wang Y., Chen X., Zhong Y., Zhu F., Loh K. P., (2009), “Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices”, Applied Physics Letters, 95 (6), 063302.

[194] Hyesung P., Jill A. R., Ki Kang K., Vladimir B., Jing K., (2010), “Doped graphene electrodes for organic solar cells”, Nanotechnology, 21 (50), 505204.

[195] Ahn J.-H., Hong B. H., (2014), “Graphene for displays that bend”, Nat Nano, 9 (10), 737-738.

[196] Zeng X.-Y., Zhang Q.-K., Yu R.-M., Lu C.-Z., (2010), “A New Transparent Conductor: Silver Nanowire Film Buried at the Surface of a Transparent Polymer”, Advanced Materials, 22 (40), 4484-4488.

[197] Han T.-H., Lee Y., Choi M.-R., Woo S.-H., Bae S.-H., Hong B. H., Ahn J.-H., Lee T.-W., (2012), “Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode”, 6, 105.

[198] Gupta R., Rao K. D. M., Kiruthika S., Kulkarni G. U., (2016), “Visibly Transparent Heaters”, ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (20), 12559-12575.

[199] Lee J.-G., Lee J.-H., An S., Kim D.-Y., Kim T.-G., Al-Deyab S. S., Yarin A. L., Yoon S. S., (2017), “Highly flexible, stretchable, wearable, patternable and transparent heaters on complex 3D surfaces formed from supersonically sprayed silver nanowires”, Journal of Materials Chemistry A, 5 (14), 6677-6685.

[200] Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M., (2010), “Improved Synthesis of Graphene Oxide”, ACS Nano, 4 (8), 4806-4814.

[201] Shahriary L., Athawale A., (2014), “Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach“, Edition.

[202] Techane S. D., Gamble L. J., Castner D. G., (2011), “X-ray photoelectron spectroscopy characterization of gold nanoparticles functionalized with amine-terminated alkanethiols”, Biointerphases, 6 (3), 98-104.

[203] Kawasaki M., Sato T., Yoshimoto T., (2000), “Controlled Layering of Two-Dimensional J-Aggregate of Anionic Cyanine Dye on Self-Assembled Cysteamine Monolayer on Au(111)”, Langmuir, 16 (12), 5409-5417.

[204] Chen J.-T., Fu Y.-J., An Q.-F., Lo S.-C., Huang S.-H., Hung W.-S., Hu C.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., (2013), “Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films”, Nanoscale, 5 (19), 9081-9088.

[205] Hu Y., Sun X. (2013), "Chemically Functionalized Graphene and Their Applications in Electrochemical Energy Conversion and Storage". In: M. Aliofkhazraei, Editor, "Advances in Graphene Science", InTech.

[206] Gao W., Alemany L. B., Ci L., Ajayan P. M., (2009), "New insights into the structure and reduction of graphite oxide", 1, 403.

[207] Lee J., Lee I., Kim T.-S., Lee J.-Y., (2013), "Efficient Welding of Silver Nanowire Networks without Post-Processing", Small, 9 (17), 2887-2894.

[208] Sun Q., Lee S. J., Kang H., Gim Y., Park H. S., Cho J. H., (2015), "Positively-charged reduced graphene oxide as an adhesion promoter for preparing a highly-stable silver nanowire film", Nanoscale, 7 (15), 6798-6804.

[209] Xu S., Man B., Jiang S., Liu M., Yang C., Chen C., Zhang C., (2014), "Graphene-silver nanowire hybrid films as electrodes for transparent and flexible loudspeakers", CrystEngComm, 16 (17), 3532-3539.

[210] Pena-Pereira F., Duarte R. M. B. O., Duarte A. C., (2012), "Immobilization strategies and analytical applications for metallic and metal-oxide nanomaterials on surfaces", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 40 (Supplement C), 90-105.

[211] Halliwell C. M., Cass A. E. G., (2001), "A Factorial Analysis of Silanization Conditions for the Immobilization of Oligonucleotides on Glass Surfaces", Analytical Chemistry, 73 (11), 2476-2483.

[212] Taglietti A., Arciola C. R., D'Agostino A., Dacarro G., Montanaro L., Campoccia D., Cucca L., Vercellino M., Poggi A., Pallavicini P., Visai L., (2014), "Antibiofilm activity of a monolayer of silver nanoparticles anchored to an amino-silanized glass surface", Biomaterials, 35 (6), 1779-1788.

[213] Morrill A. R., Duong D. T., Lee S. J., Moskovits M., (2009), "Imaging 3-aminopropyltriethoxysilane self-assembled monolayers on nanostructured titania and tin (IV) oxide nanowires using colloidal silver nanoparticles", Chemical Physics Letters, 473 (1), 116-119.

[214] Bakar A. N., Shapter G. J., Salleh M. M., Umar A. A., (2015), "Self-Assembly of High Density of Triangular Silver Nanoplate Films Promoted by 3-Aminopropyltrimethoxysilane", Applied Sciences, 5 (3).

[215] Kawamura M., Fudei T., Abe Y., (2013), "Growth of Ag thin films on glass substrates with a 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) interlayer", Journal of Physics: Conference Series, 417 (1), 012004.

[216] Tress W., Leo K., Riede M., (2012), "Optimum mobility, contact properties, and open-circuit voltage of organic solar cells: A drift-diffusion simulation study", Physical Review B, 85 (15), 155201.

[217] Ravindran A., Chandran P., Khan S. S., (2013), "Biofunctionalized silver nanoparticles: Advances and prospects", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 105 (Supplement C), 342-352.

ÖZGEÇMİŞ

Büşra Tuğba ÇAMİÇ 1981 yılında İstanbul'da doğdu. 2000 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalından 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl girdiği Marmara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Fizik Eğitimi Tezsiz Yüksek Lisans programını 2006 yılında tamamlayarak Pedagojik Formasyon aldı. 2008 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans programından 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora programına başladı. 2013 yılından 2017 yılına kadar TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde proje asistanı olarak çalıştı. 2017 yılının başından bu yana Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji ve Uygulama Merkezi'nde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Camic B. T., Oytun F., Aslan M. H., Shin H. J., Choi H., Basarir F., (2017), "Fabrication of a transparent conducting electrode based on graphene/silver nanowires via layer-by-layer method for organic photovoltaic devices", Journal of Colloid and Interface Science, 505, 79–86.

Camic B. T., Shin H. J., Aslan M. H., Basarir F., Choi H., (2018), "Solution-Processable transparent conducting electrodes via the self assembly of silver nanowires for organic photovoltaic devices", Journal of Colloid and Interface Science 512, 158–164.