

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**FARKLI NANO YAPILAR KULLANILARAK
ÜRETİLEN ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN
FOTOFİZİKSEL KARAKTERİZASYONU VE
FOTOVOLTAİK PERFORMANS ANALİZLERİ**

Deniz KIYMAZ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 09.01.2017

Bornova-İZMİR

2017

Deniz Kıymaz tarafından doktora tezi olarak sunulan “Farklı Nano Yapılar Kullanılarak Üretilen Organik Güneş Hücrelerinin Fotofiziksel Karakterizasyonu Ve Fotovoltaik Performans Analizleri” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 09.01.2017.tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Doç. Dr. Ceylan ZAFER	
Üye	: Prof. Dr. Serdar ÖZÇELİK	
Üye	: Prof. Dr. Canan VARLIKLI	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. İlbeyi AVCI	
Raportör Üye	: Yrd. Doç. Dr. Burak GÜLTEKİN	

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “Farklı Nano Yapılar Kullanılarak Üretilen Organik Güneş Hücrelerinin Fotofiziksel Karakterizasyonu Ve Fotovoltaik Performans Analizleri” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

17/ 01 / 2017

Deniz KIYMAZ

ÖZET**FARKLI NANO YAPILAR KULLANILARAK ÜRETİLEN
ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİNİN FOTOFİZİKSEL
KARAKTERİZASYONU VE FOTOVOLTAİK PERFORMANS
ANALİZLERİ**

KIYMAZ, Deniz

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Ocak 2017, 116 sayfa

Organik moleküllerin elektronik özellikleri ilk 20. yüzyılın başlarında çalışılmış olmasına rağmen (Brütting, 2006), organik güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılmaları 1980'li yılların ortalarını bulmuştur (Tang, 1986). Organik malzemeler çözelti bazında çalışılabilmesi, onların mürekkep püskürtmeli yazıcı, dönü kaplama gibi düşük maliyetli üretimler için avantaj sağlar (Å et al., 2013). Ayrıca katı fazında moleküller arası Van der Waals etkileşimi sayesinde anorganik malzemelere kıyasla daha esnektirler (Shi et al., 2008) ve molekül/polimerlerin modifikasyonu ile arzu edilen bölgede foton-soğurma elde edilebilmektedir (Chehata et al., 2014).

Organik güneş hücre çalışmalarında, poli (3-hekziltiyofen-2,5-diyl) (P3HT), diğer polimerlere kıyasla kararlı ve yüksek yük hareketliliğine sahip olmasından dolayı tercih edilen bir donör malzeme olmuştur. Ancak P3HT'nin kısa eksiton difüzyon uzunluğuna sahip olması sebebiyle organik fotovoltailerde cihaz performansını kısıtlıdır. Bu dezavantajın önüne geçebilmek için hacimsel yapı yerine, komşu polimerlerin elektronik π orbitallerinin çakışması ile oluşan 1-D organik nanoteller tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında da gösterileceği üzere, nanoteller sayesinde hem eksiton ayrışması verimli olmakta hem de yükler düzenli polimerler üzerinden, daha az tuzak hallere yakalanarak elektrotlara ulaşabilmektedir.

Farklı çevresel şartlarda ve değişik metodlarda, çok çeşitli boyutlara sahip düzenli P3HT nanoyapılar elde etmek mümkündür. Ancak güneş hücre verimi göz önünde bulundurulduğunda, donör/akseptör arayüz alanının fazla olması, yük transportunun kesintisiz olarak elektrotlara ulaşabilmesi ve eksitonun rekombinasyona uğramadan donör/akseptör arayüzüne ulaşabilmesi arzu edilir.

Bu ihtiyaçlardan dolayı, düzenli P3HT nanoyapıların kalınlığının nanometre mertebesinde, uzunluklarının mikrometre mertebesinde olması ve P3HT nanoyapıların akseptör malzeme ile iyi karışabilmesi gerekir. Bu sebeple düzenli yapıların morfolojik optimizasyonu, cihaz üretiminde önemli bir rol oynar. Bu amaç doğrultusunda, bu tez çalışmasında ilk önce kontrollü P3HT nanotel oluşumu atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiş, daha sonra da elde edilen nanotellerin organik güneş hücresi'nde (OGH) aktif tabaka malzemesi olarak cihaz performansı incelenmiştir.

Tez çalışmasının 3.1.1 bölümünde, nanotellerin oluşumu ve gelişimi yavaş soğutma tekniği kullanılarak incelenmiştir. Yavaş soğutma tekniğinin tercih edilmesindeki amaç, nanotel oluşumu ve gelişiminin yavaş olmasıdır. Böylece ana çözeltiden farklı zamanlarda alınan örneklerdeki nanotel oluşumu AFM ile rahat incelenebilmiştir.

Nanotellerin elde edildiği diğer bir yöntem ise zayıf çözücü tekniğidir. Bu teknikte nanoteller oda sıcaklığında ($<30^{\circ}\text{C}$), mikro saniye mertebesindeki bir zaman aralığı içerisinde oluşabilir. Bu sebeple bu yöntem ile nanotellerin sadece gelişimi incelenebilmektedir. Bölüm 3.1.2'de iyi çözücü:zayıf çözücü oranları değiştirilerek nanoteller oluşturulmuş ve farklı sürelerdeki gelişimleri AFM ile incelenmiştir. Böylece cihaz üretiminde kullanılacak ideal morfoloji için gerekli koşullar tespit edilmiştir.

Bölüm 3.5.1'de ise üretilen nanotellerin yük hareketliliği ve cihaz performansı incelenmiştir. Boşluk hareketliliği için "Uzay Yüğüyle Sınırlı Akım" (SCLC) yöntemi kullanılarak hesaplanmış, donör:akseptör film morfolojisinin cihaz verimine etkisi incelenmiştir.

Cihaz performansının yüksek olması için gerekli şartlardan biri de, daha önce belirttiğimiz gibi, donör/akseptör arayüzey alanının mümkün olduğunca fazla olmasıdır. Bu sebeple nanotel ile akseptörün homojen karışması istenir. Bu bağlamda, bölüm 3.5.3'de morfolojiyi iyileştirme amacıyla 1,8- diiodooktan (DIO) katkı maddesi kullanılarak cihaz optimizasyonu yapılmıştır. Böylece morfolojik kusurlardan kaynaklanan tuzak halleri, katkı maddesi ile azaltılmaya çalışılmış ve katkı maddesinden kaynaklanan tuzak hallerinin de minimum konsantrasyonda olması hedeflenmiştir. Tuzak hallerinin cinsi ve cihaz performansına etkisi empedans spektroskopisi yardımı ile tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Organik güneş hücresi, Poli(3-hekzil-tiyofen)'nin kendiliğinden organizasyonu, π - π istiflenmesi, P3HT nanoteller, nanotel elektronığı

ABSTRACT**PHOTOPHYSICAL CHARACTERIZATION AND
PHOTOVOLTAIC PERFORMANCE ANALYSIS OF ORGANIC
SOLAR CELLS PRODUCED BY USING DIFFERENT
NANOSTRUCTURES**

KIYMAZ, Deniz

PhD in Solar Energy Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ceylan ZAFER

January 2017, 116 pages

Although electronic properties of organic molecules have been studied in 20th century (Brütting, 2006), they have been widely used in organic solar cells in the middle of the 1980s (Tang, 1986). The advantages of the organic materials is that they can be used in low cost production such as inkjet printing and spin coating due to ability of operating in solution-based (Å et al., 2013). Furthermore, they are more flexible in solid state phase compared to inorganic films due to weak Van der Waals interaction between molecules (Shi et al., 2008) And also photo absorption in desired spectrum range is possible by modification of molecules/polymers.

In organic solar cell studies, regioregular Poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) (P3HT) is the preferred donor material because of its stability and high mobility. However its short exciton diffusion length that limits the photovoltaic performance is the important disadvantage. Thus 1-D organic nanowires, which are formed by π - π stacking of adjacent polymers, are used instead of hachimsel structure to avoid exciton recombination. In this way, sufficient exciton dissociation can be achieved by using organic nanowires. Also free charges can reach to the electrodes through ordered polymers that contains less trap states.

It is possible to produce P3HT nanostructures with different dimensions by different methods and ambient conditions. However, when the consideration of solar cell efficiency requirements, efficient donor/acceptor interface area is desired. Moreover, excitons should reach the donor/acceptor interface before

recombination and free charges should transport through the interconnected domains of the hancimself. Due to these requirements, ordered P3HT nanostructures should be a few micrometers length and a few nanometers thick. Furthermore, P3HT nanostructures should form a homogeneous blend with acceptor material. Thus, morphological optimization of ordered structures plays a crucial role for device fabrication. For this purpose, in this thesis, controlled P3HT nanowire formation is investigated by atomic force microscopy (AFM), and then device performances of nanowires are studied.

In the chapter 3.1.1 of the thesis, nanowire formation and evolution are investigated by slow cooling technique. The reason of the preference of slow cooling technique is that nanowire formation and evolution are slow. Thus, the nanowire formation in stock solution may be imaged by AFM in different incubation time.

Another method for nanowire formation is to add poor solvent on P3HT solution. Nanowire formation occurs in micro second range at room temperature. Thus, just nanowire evolution can be observed by using this technique. In chapter 3.1.2, nanowires are formed by changing the ratio of poor solvent:good solvent, and their evolutions in different incubation time are investigated by AFM. By this way, the ideal conditions are determined morphologically for organic solar cell fabrication.

In chapter 3.5.1, free charge mobility and solar cell performance of nanowires are investigated. Hole mobility is calculated by using space charge limited current (SCLC) method, and effect of donor:acceptor morphology on organic solar cell efficiency is clarified.

One of the requirements for the high performance of the device, as mentioned before, is that the donor / acceptor interface area should be large enough. Thus, donor and acceptor should blend homogeneously. In this regard, in chapter 3.5.3, device optimization is investigated by using 1,8-diiodooctane (DIO) additive for the film morphology. Thus, the density of trap states of morphological defects is decreased by DIO additive while density of trap states, caused by DIO additive, are also aimed to be minimum concentration. The variety of trap states and effects of the traps on device efficiency are defined by impedance spectroscopy.

Anahtar sözcükler: Organic solar cells, self assembly of Poly(3-hexylthiophene), π - π stacking, P3HT nanowires, nanowire electronics

TEŞEKKÜRLER

Doktora eğitimim ve tez çalışmam boyunca değerli katkıları ile doktora çalışmama yön veren danışmanım sayın Doç. Dr. Ceylan ZAFER'e ve enstitümüzün laboratuvar alt yapısına olan katkılarından dolayı sayın Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmasının her aşamasında, laboratuvar altyapılarını ve değerli bilgilerini benimle paylaşan hocalarım, sayın Prof. Dr. Canan VARLIKLI ve sayın Yrd. Doç. Dr. Hadi ZAREİE'ye teşekkürlerimi borç bilirim. Teknik tecrübelerini benden esirgemeyen arkadaşlarım sayın Banu AYDIN'a, sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a, sayın Doç. Dr. Mustafa CAN'a, sayın Yrd. Doç. Dr. Burak GÜLTEKİN'e ve sayın Dr. İlker ÖNER'a, laboratuvar ortamında beraber çalıştığım ve desteklerini esirgemeyen bütün laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, iyi ve kötü günlerimde manevi desteğini sürekli hissettiğim eşim Aykut KIYMAZ'a, Anneme, Babama, Kardeşime, Zeliha KIYMAZ'a, AYKUT ve KIYMAZ ailelerine özel olarak sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	xi
TEŞEKKÜRLER.....	xvi
İÇİNDEKİLER.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xx
ÇİZELGE DİZİNİ	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Delokalize π Sistemler.....	1
1.2 Organik Yarıiletkenlerde Yük Transferi.....	2
1.2.1. Anorganik ve organik yarıiletkenlerde yük iletimi.....	3
1.2.2. Bantsız transport.....	4
1.2.3. Polaron transport.....	4
1.2.4. Değişken aralıklı sıçrama (VRH) transportu	5
1.3. Organik P/N Ekleminde Yük İletimi	5
1.3.1. Sabit elektrik alanda elektron sürüklenmesi (drift)	6
1.3.2. Elektron difüzyonu	6
1.4. Organik Güneş Hücrelerin Çalışma Prensibi.....	7
1.5. Hacimsel Organik Güneş Hücreleri Yapısı	10
1.6. Güneş Hücresi Karakterizasyonu ve Parametreleri	11
1.6.1. Foton-akım dönüşüm verimi	13
1.6.2. Organik güneş hücrelerinde gerilime bağlı kapasitans	13
1.6.3. Organik güneş hücrelerinde empedans spektroskopisi.....	16
1.6.4. Yoğunluk ayarlı foto-akım/gerilim spektroskopisi.....	19
1.6.5. Uzun <i>yüküyle</i> sınırlı akım (SCLC).....	20
1.6.6. Atomik kuvvet mikroskobu, taramalı tünelleme mikroskobu ve analizleri	21
1.7. Polimerinin Kendiliğinden Organizasyonu:	25
2. DENEYSEL KISIM	27
2.1. Kullanılan Malzemeler	27
2.1.1. İndiyum kalay oksit (ITO)	27
2.1.2. PEDOT: PSS.....	28

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.1.3. Poli (3-hekziltiyofen 2,5 diyil) (P3HT).....	29
2.1.4. [6,6]-Fenil-C ₇₁ butrik asit metil ester (PCBM)	30
2.1.5. Çözege nler	32
2.2. P3HT Nanotellerin Hazırlanması.....	32
2.3. Organik Güneş Hücrelerinin Hazırlanması.....	33
2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve Analizleri	35
2.5. Empedans Spektroskopisi	36
2.6. X-Işını Kırınımı ve Analizi	36
2.7. Spektrofotometre.....	37
2.8. Foton-Akım Dönüşüm Verimi (IPCE).....	37
3. DENEYSEL BULGULAR	38
3.1. Morfolojinin Araştırılması	38
3.1.1 Yavaş soğutma tekniği:.....	38
3.1.2. Zayıf çözege n ekleme metodu	40
3.1.2.1. CHN oranına bağı lı P3HT-nanotellerin büyü tülmesi	41
<u>3.1.2.2. P3HT-çözeltisi:CHN (100:70)</u>	<u>47</u>
3.1.2.4. CHN miktarına ve zamana bağı lı nanotel gelişiminin özeti	56
3.2. Taramalı Tünellemeli Mikroskop (STM) Analizi:.....	57
3.3. Kendiliğinden Oluş an Moleküler Yapılarda Arayüzey Alan Etkisi	58
3.4. XRD ve Fotospektroskopik Analizler.....	60
3.5. Elektriksel Karakterizasyonlar	65
3.5.1. Dakika bazında oluş an P3HT nanotellerin cihaz verimleri	66
3.5.2. DCB:CHN (100:70) nanoteller ile oluşturulan OGH	69
3.5.3. Yüzey morfolojisinin DIO ile iyileştirilmesi	75
<u>3.5.3.1. DIO katkı lı P3HT-nanotel:PCBM (1:1) cihazların morfolojik ve elektriksel karakterizasyonu.....</u>	<u>75</u>
<u>3.5.3.2. DIO katkı lı P3HT-nanotel:PCBM (1:2) cihazların elektriksel karakterizasyonu</u>	<u>90</u>
3.5.3.3. DIO katkı lı P3HT-nanotel:PCBM (1:3) cihazların elektriksel karakterizasyonu	97

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

3.5.3.4. DIO katkılı P3HT-nanotel:PCBM (1:4) cihazların elektriksel karakterizasyonu	102
4. SONUÇ	106
KAYNAK DİZİNİ	109
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Benzen'deki δ bağları ve π bağları	2
1.2. P3HT:PCBM hetero-kavşaklı güneş hücresinin ışık altındaki ($V=V_{oc}$) bant yapısı	3
1.3. Organik güneş hücrelerinin çalışma prensibi.....	8
1.4. Hacimsel yapıli organik güneş hücresinin şematik gösterimi.....	10
1.5. Aydınlatılmış ideal olmayan OGH'nin eşdeğer devre modeli.....	11
1.6. Organik güneş hücresinde akım-gerilim eğrisi	12
1.7. Organik Donor/akseptör bant yapısı	14
1.8. P3HT:PCBM karışımının OGH'sinin kapasitans-gerilim (C-V) eğrisi ile C^2 -V eğrisinden V_{fb} hesaplanması	15
1.9. P3HT:PCBM karışımından üretilen OGH'nin empedans-Nyquist ölçümü	18
1.10. CIMPS sisteminin çalışma mekanizması.....	20
1.11. SCLC yönteminde kullanılan organik katmanın ebatları.....	21
1.12. Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibinin şematik gösterimi...22	
1.13. AFM'de farklı kuvvet bölgelerinde, tip-örnek etkileşimi	23
1.14. Dinamik modda ve statik modda tipin hareketi	24
1.15. Kümelenmiş amonyum 12-fosfo tungstat hidrat tuzunun makroporlu yapısının ve polypirrol nanotelin SEM görüntüsü	26
2.1. ITO altlığın AFM-topografik görüntüsü ile profili.....	27
2.2. PEDOT:PSS'in kimyasal yapısı.....	28
2.3. PEDOT:PSS filmin AFM-topografik görüntüsü ile görüntüden incelenen profili.....	29
2.4. P3HT polimerinin kimyasal yapısı	30
2.5. PCBM'in kimyasal yapısı	31
2.6. Cihaz yapımında kullanılan malzemelerin enerji diagramı	31
2.7. DCB, CHN ve DIO'nun kimyasal yapısı.....	32
2.8. Farklı çözügenleri karıştırarak organik nanotelin kendiliğinden düzenlemesi.....	33
2.9. Güneş hücresi konfigürasyonu.....	34
2.10. X-Işını Kırınımında düzlemsel mod	37

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. 1,2-diklorobenzen içinde çözülmüş P3HT polimeri oda sıcaklığında ve 0 derecede farklı sürelerde bekletildikten sonra dönü kaplama sonundaki AFM- topografik görüntüleri.....	39
3.2. P3HT monomeri, CHN ve DCB moleküllerinin enerji açısından en uyumlu pozisyonları	41
3.3. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 10 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri.	42
3.4. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 20 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri.	43
3.5. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 30 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların	44
3.6. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 40 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların.	45
3.7. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 50 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri.	46
3.8. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 60 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri.	47
3.9. CHN ile P3HT çözeltisinin arayüzeyinden alınan örneğin topografik ve faz görüntüsü	48
3.10. Zayıf Çözgen Ekleme Tekniği: 70µl Sikloheksanon'un 100µl Diklorobenzen'de çözülmüş P3HT'nin Üstüne Eklendikten Sonra Zamana Bağlı AFM Görüntüleri.	50
3.11. Farklı bekletme sürelerine göre nanotel filminde oluşan derin çukurların topografik analizi	51
3.12. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 12 saat beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	53
3.13. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 24 saat beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	53
3.14. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 2 gün beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	54
3.15. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 3 gün beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	54
3.16. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 4 gün beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	55
3.17. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 8 gün beklettikten sonra alınan AFM görüntüleri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.18. Düzenli yapı oluşturan P3HT nanoyapıların STM görüntüsü (A) geniş ölçekli yapı, (B) 8.0 ölçekli (C) 8.3 nm ölçekli ve (d) 0.7nm ölçekli büyütülmüş STM görüntüsü.....	58
3.19. 15 cm ve 11 cm çaplı viallerdeki solisyonların AFM görüntüsü	59
3.20. 15 mm çaplı ve 11 mm çaplı viallerde oluşan nanotellerin büyütülmüş AFM görüntüleri	60
3.21. 1,2-diklorobenzen içinde hazırlanmış 20mg/ml konsantrasyondaki P3HT üstüne farklı oranlarda CHN eklenerek hazırlanan çözeltilerin normalize soğurma spektrumu	61
3.22. P3HT nanotel filmlerin XRD ölçümü.....	61
3.23. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin λ_{uy} = 600nm'deki normalize fotoluminesans spektrumu.....	63
3.24. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin λ_{uy} = 555nm'deki normalize fotoluminesans spektrumu.....	64
3.25. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin λ_{uy} = 475nm'deki normalize fotoluminesans spektrumu.....	65
3.26. SCLC yöntemi ile farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotellerin J-V ² eğrileri	67
3.27. Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının akım-gerilim eğrileri	67
3.28. Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının IPCE spektrumu	69
3.29. 2 gün ana çözeltide bekletilen P3HT nanoteller ile hacimsel P3HT'nin SCLC eğrileri	70
3.30. P3HT nanotel:PCBM (1:X, X:1, 2, 3, 4) cihazlarının akım-gerilim eğrileri	70
3.31. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:1) oranlı karışımın AFM görüntüsü	72
3.32. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:2) oranlı karışımın AFM görüntüsü	74
3.33. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:3) oranlı karışımın AFM görüntüsü	74
3.34. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:4) oranlı karışımın topografik görüntüsü ve faz görüntüsü	74
3.35. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:1), (1:2) (1:3) ve (1:4) oranlı karışımlarının filmlerindeki boşluk analizi	74
3.36. P3HT-çözeltisi:CHN (100:70, hacimce) ana çözeltisinin AFM görüntüsü ..	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.37. P3HT nanotel:PCBM (1:1, hacimce) çözeltisinin topografik ve faz görüntüsü	76
3.38. P3HT nanotel:PCBM çözgenine DIO katkılanarak oluşturulmuş cihazların AFM görüntüsü.....	77
3.39. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel: PCBM (1:1)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri ile IPCE ölçümleri.....	79
3.40. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların C-V ölçümleri.....	81
3.41. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların empedans ölçümü ile eşdevre modeli	83
3.43. DIO katkısız ve %3 DIO katkılı cihazların farklı ışık yoğunluğu altındaki IMPS spektroskopisi.....	88
3.44. Farklı DIO katkılı cihazların 1 mW/cm ² ışık altında ölçülen IMPV spektrumu	89
3.45. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel: PCBM (1:2)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri.....	91
3.46. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların C ² -V ölçümleri.....	92
3.47. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri.....	93
3.48. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların empedans ölçümünden elde edilen paralel kapasitans-frekans seri kapasitans-frekans ve seri direnç-frekans eğrileri	96
3.49. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel: PCBM (1:3)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri.....	97
3.50. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların C ² -V ölçümleri.....	98
3.51. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri.....	100
3.52. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların empedans ölçümünden elde edilen paralel kapasitans-frekans seri kapasitans-frekans ve seri direnç-frekans eğrileri	101
3.53. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel: PCBM (1:4)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.54. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların C^2 -V ölçümleri	103
3.55. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri	104
3.56. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların empedans ölçümünden elde edilen paralel kapasitans-frekans seri kapasitans-frekans ve seri direnç-frekans eğrileri.....	105

ÇİZELGE DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Diklorobenzen içinde çözülmüş P3HT polimerin 0°C’de bekleme sürelerine bağlı morfolojilerinin parametreleri.....	40
3.2. P3HT-nanotelçözeltisi:CHN (100:70) oranlı çözeltinin dakika bazında bekleme sürelerine bağlı morfolojik parametreleri.....	52
3.3. P3HT-nanotelçözeltisi:CHN (100:70) oranlı çözeltinin gün bazında bekleme sürelerine bağlı morfolojik parametreleri.....	56
3.4. Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının elektriksel parametreleri	68
3.5. P3HT nanotel:PCBM (1:X, X:1, 2, 3, 4) cihazlarının elektriksel parametreleri	71
3.6. P3HT nanotel:PCBM karışımlarının morfolojik parametreleri	73
3.7. P3HT nanotel:PCBM karışımlarında oluşan boşlukların parametreleri	75
3.8. Farklı oranlarda DIO katkılı P3HT nanotel:PCBM karışımlarının yüzey analizi.....	78
3.9. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların elektriksel parametreleri	80
3.10. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların akseptör safsızlık orنالarı.....	82
3.11. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların empedans ölçümü sonucunda, eşdeğer devre modelindeki elemanlarının değerleri ..	83
3.12. Fit edilen empedans parametrelerinden hesaplanan efektif ömür değerleri	85
3.13. IMPV ölçümünde minimum frekans ve rekombinasyon ömür değerleri .	90
3.14. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların elektriksel parametreleri	91
3.15. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların akseptör safsızlık orنالarı.....	92
3.16. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların elektriksel parametreleri	98
3.17. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların akseptör safsızlık orنالarı.....	99
3.18. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların elektriksel parametreleri	103
3.19. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların akseptör safsızlık orنالarı.....	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrad derece
λ	Dalga boyu
μm	Mikrometre
A	Absorbans
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CHN	Siklohekzanon
DCB	Diklorobenzen
DIO	1,8-diiodooktan
E_F	Fermi seviyesi
EQE	Dışsal kuantum verimi
eV	Elektrovolt
FF	Dolum Faktörü
HOMO	Dolu olan en yüksek moleküler orbital
IMPV	Yoğunluk ayarlı foto-gerilim spektroskopisi
IMPS	Yoğunluk ayarlı foto-akım spektroskopisi
IPCE	Foton-Akım Dönüşüm Verimi
ITO	İndiyum doplanmış kalay oksit
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
k_B	Boltzman sabiti
LUMO	Boş olan en düşük enerjili moleküler orbital
mA	Miliamper
mg	Miligram
MPP	Maksimum güç noktası
mV	Milivolt
nm	Nanometre
OGH	Organik Gneş Hücresi
P3HT	Poli (3-hekzil tiyofen 2,5 diyl)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PCBM	[6,6]-Fenil-C71 butrik asit metil ester
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
T	Sıcaklık
UV	Ultraviolet
V	Volt
V_{FB}	Düz bant gerilimi
V_{oc}	Açık devre gerilimi
XRD	X-ışını kırınımı difraktometresi

1. GİRİŞ

1.1 Delokalize π Sistemler

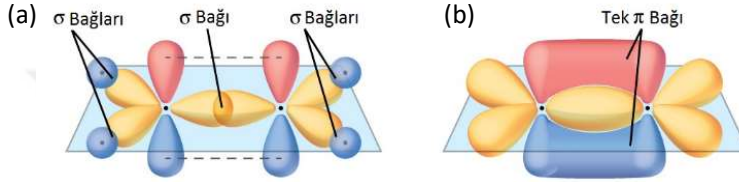
Genel bir tanım olarak organik yarıiletkenleri, gelişmiş π -elektron sistemine sahip moleküller içeren moleküler kristaller olarak betimlenir. Küçük moleküller ve konjuge polimerler olmak üzere sınıflandırılan organik yarıiletkenler 1940'lı yıllardan beri çalışılmaktadır (Pope and Swenberg, 1999). Ancak organik moleküllerin zayıf yük iletimi, yüksek kusur ve tuzak yoğunluğu gibi kısıtlamalarının aşılması cihaz üretiminde kullanılmaları 1970'leri bulmuştur (Chamberlain, 1983). 1977 yılında iletken polimer olan poliasetilen'in keşfi, organik yarıiletkenlerin popülerliğini arttırarak organik yarıiletkenlerin ışık yayan elemanlar, güneş hücreleri ,sensörler ve ince film transistörler başta olmak üzere birçok elektronik alanda kullanılmasına önayak olmuştur.

Organik yapılarda yük iletim mekanizması anorganiklere göre farklılık gösterir. Organik yapılarda komşu atomların π elektronlarının örtüşmesi ile oluşan bağ zayıftır ve malzemenin elektron enerji spektrumunun bağımsız moleküllerin spektrası ile benzerlik gösterdiği için organik malzemelerde bant teorisinden bahsetmek mümkün değildir. Bu sebeple geleneksel anorganik yarıiletkenlerde kullanılan değerlik ve iletkenlik bandı gibi terimler yerine bağlayıcı (bonding) ve karşıt bağlayıcı (antibonding) terimler tercih edilir.

Organik yarıiletkenler, elektronik özelliklerini molekül yapısında bulunan ve sp^2 hibritleşmesinden kaynaklı konjuge çift bağları belirler. Hibritleşme sonucu molekülde enerji seviyeleri ayrılmış (split) δ ve π bağları oluşur. Bu ayrılan enerji seviyelerinde, düşük enerjili molekül orbitalleri elektronlar tarafından doldurulmuşken daha yüksek enerjili anti-bağ orbitalleri ise boştur. p_x ve p_y orbitalleri s orbitalini oluştururlar ve bunlar 2 karbon atom arasında bulunarak δ bağlarını oluştururlar. Komşu atomların p_z orbitalleri ise sp^2 düzlemine dik örtüşürler ve ayrıca bir bağ oluştururlar (Şekil 1.1). Bu π bağları bağlanma durumundaki π -orbitali ile anti bağlanma durumundaki π^* orbitallerini içerir. Konjuge sistemde π ve π^* orbitalleri diğer π bağlarının π ve π^* orbitalleri ile tüm molekül üzerinde delokalize olan yeni π ve π^* orbitalleri oluşturmak için örtüşürler. Buna ek olarak bütün π orbitalleri tamamen elektronlar ile kapılmışken π^* orbitalleri ise tamamen boştur, ve π ve π^* orbitalleri birbirinden enerji aralığı ile ayrılmıştır. Böylece optiksel elektron uyarılması dolu olan en yüksek enerjili

molekül orbitalinden (HOMO) boş olan en düşük enerjili molekül orbitaline (LUMO) π arasında gerçekleşir.

Uyarılan π elektronları birkaç boş delokalize π^* orbitalleri arasında hareket edebilir. Elektronlara kıyasla bu özellikler π orbitalindeki boşluklar için de geçerlidir. Karbon atomlarının konjugasyonunu artırması enerji seviyelerinin daha fazla ayrışmasına sebep olur. Böylece π -elektronları tüm konjuge yapı boyunca delokalize olurlar.



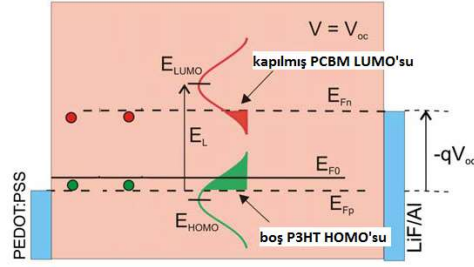
Şekil 1.1 Benzen'deki (a) σ bağları ve (b) π bağları (Philschatz, 2016)

1.2 Organik Yarıiletkenlerde Yük Transferi

Organik yarıiletkenlerde yük iletim mekanizmasını anlamak için öncelikle bant teorisinin içerdiği bazı terimlere değinilmelidir. Kuantum mekaniksel terimlerde elektronlar orbitalerde kesikli enerji seviyelerinde bulunurlar. ancak atom sayısı yükseldikçe ($>10^{20}$) kesikli enerji seviyeleri, enerji bantlarını oluşturabilecek kadar birbirine yakındır. Bu bantlar birbirinden belli bir enerji seviyesi ile (E_g) ayrılır. E_g sayesinde enerji bantlarının bir kısmı neredeyse tam dolu olurken (değerlik bandı) bazıları ise neredeyse boştur (iletkenlik). $T=0$ K'de elektronların işgal ettikleri en yüksek enerji seviyesi ise Fermi seviyesi olarak adlandırılır. Yani 0°K 'de fermi seviyesinin altındaki tüm durumlar işgal edilmişken, üstündeki durumlar ise tamamen boştur. 0°K 'in üstündeki sıcaklıklarda ise elektronların enerji durumlarını kapma olasılıkları Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ile termodinamik denge koşulu ile bulunur:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \quad (1)$$

Denklem 1'de E_F Fermi seviyesi, k_B Boltzmann sabiti ve T ise Kelvin sıcaklığıdır.



Şekil 1.2. P3HT:PCBM hetero-kavşaklı güneş hücresinin ışık altındaki ($V=V_{oc}$) bant yapısı (Garcia-Belmonte et al., 2010b).

1.2.1. Anorganik ve organik yarıiletkenlerde yük iletimi

Organik yarıiletkenlerin opto-elektronik özellikleri klasik anorganik kristal yarıiletkenlerin özelliklerinde birçok yönden farklıdır. Güçlü kovalent bağları ile bağlı anorganik kristaller yüksek dielektrik katsayısına sahiptir. Ayrıca atomik orbitaller arası elektronik etkileşimin güçlü olması ve birkaç eV'luk bant aralığına sahip geniş bantlara sahiptirler (Metzger, 2001). Bu tür yarı iletkenlerde yük iletimi, iletim ve değerlik bantlarından kristal yapı kusurlarıyla veya fonon etkileşimiyle bir dalga gibi yayılır. Bu da yüksek hareketlilikte yük transferine olanak sağlamaktadır (Bhushan, 2013).

Bunun yanında organik kristallerde moleküller zayıf Van der Waals bağları ile bir arada tutulur ve bu yapılarda bant oluşumu gerçekleşmez. Bu da komşu örgüde yer alan molekül orbitalleri arası elektronik etkileşimin zayıf olmasına neden olur. Yük saçılması için ortalama serbest yol mesafesi iki molekül arası boşluktan daha azdır. Bu sebeple yük iletimi için yük taşıyıcıların aktivasyon enerji bariyerini aşmaları gerekmektedir.

$$\mu \sim e^{-E_A/k_B T} \quad (2)$$

Denklem 2'ye göre hareketlilik (μ), aktivasyon enerjisi (E_A) ile doğru orantılıdır. Sınırları belli enerji siteleri olan potansiyel kuyuları içerisine kısıtlanmış yükler, yeterli termal enerji sağlandığında bu potansiyel bariyeri aşarak komşu siteye geçebilirler. Bu yüzden organik yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklığa bağlı olarak üssel olarak artar. Yapılan çalışmalar (Brütting, 2006) göstermiştir ki, organik yarıiletkenler, ~ 500 meV genişliğinde dar bant aralıklarına sahip olduklarından saf kristallerde oda sıcaklığında dahi bant transportu gerçekleşmektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda intra ve intermolekül

titreşimleri, komşular arası uyumu (coherance) yok etmekte ve yükler iki komşu örgü bölge arasındaki mesafeyi yaklaştıran ortalama serbest yolda saçılmaya uğrar. Sonuç olarak bant transportu artık mümkün olmaz, bunun yerine yükler olası komşu bölgeler arasında fonon destekli atlama ve tünelleme olarak iki farklı süreçle iletilir. Eger lokalize bölgelerin elektrik dalga fonksiyonları kesişiyorsa yükler siteler arası tünelleyebilir. Bunu yanında termal destekli sıçramada ise lokalize bölgelerde hapsolmuş yükler fonon soğurarak müsait başka sitelere sıçrayabilir. Bu tür yük iletiminde yapısal kusurlar, düzenli/amorf yapılar ve termal enerji yük iletimini etkileyen faktörlerdir.

1.2.2. Bant benzeri transport

Yüksek saflıkta ve düzenli organik molekülü kristallerde, anorganik yarı-iletkenlerdekine benzer yük taşınımı olabilir. Bant benzeri yük iletiminden kasıt ise yük hareketliliğinin sıcaklık ile bağıntısıdır:

$$\mu \propto T^{-n}, n: 1; 2; 3 \quad (3)$$

Deklemde n , sıcaklık düştükçe pozitif değer alarak yük hareketliliğinin artmasına sebep olur. Düzenli organik kristalde dahi elektronlar genellikle zayıf olarak dekolize olduklarından HOMO ve LUMO'daki bant genişliği inorganiklere kıyasla daha dardır. Bu yüzden organik yarıiletkenlerde oda sıcaklığında yük hareketliliği 1 ila 20 cm^2/Vs arasında değişir (Podzorov et al., 2004). Ayrıca kaplama esnasında oluşan tuzaklar ve kusurlar da bantsı özellikleri azaltır.

1.2.3. Polaron transport

Bir kuazi parçacık olan polaronlar yük taşıyıcısı ve onun uyarılmış polarizasyon alanından kaynaklanır. Birçok organik malzemelerde, düşük yük hareketliliğinden yükler çevresindeki örgüde polarize olma eğilimindedirler. Bunun sonucunda da yüklerin etrafında bir polarizasyon alanı oluşur ve yükler moleküler deformasyonda oluşan potansiyel minimumlarda tuzaklanarak polaron oluştururlar (Metzger, 2001). Polaronlar kistal yapıda bir yük gibi moleküller arasında hareket edebilir. Düzensiz yapılarda ise yapıdaki tuzak yüklerle ilişkili deformasyonlar polaron transportunu karakterize eder.

1.2.4. Değişken aralıklı sıçrama (VRH) transportu

Birçok organik yarıiletkenlerde molekül yapılar yüksek derecede düzensiz ve yapı kusurları ve tuzaklarla doludur. Bu sebeple durum yoğunlukları, değişken aralıklı sıçrama teorisi ile açıklanır. Bu teoride yük iletimi, yüklerin lokalize haller arasında sıçramasına dayanır. Yüklerin iletkenliği, sıcaklığa bağlı olduğu gibi uygulanan elektrik alanı ile de doğru orantılı olur:

$$\mu(F, T) \propto e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} * e^{\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right)} \quad (4)$$

Denklemden “ μ ” yük hareketliliği, “F” elektriksel alan, “T” sıcaklık, “ ΔE ” aktivasyon enerjisi, ve “ β ” ise düzensizlik parametresidir.

1.3. Organik P/N Ekleminde Yük İletimi

Bir p/n eklemi aydınlattığımızda fotoakım oluşur. Yarıiletken tarafından verimli olarak foton soğrulduğunda, değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçer. İletkenlik bandındaki elektron konsantrasyonunu artar ve sistem artık termodinamik dengede olmaz ve sistemde iki çeşit akım oluşur. Eğer elektron-boşluk çifti yüksüz (nötr) bölgesinde oluştuysa, dahili elektrik alanı elektron ve boşlukların ayrışmasını sağlayarak zıt elektrotlara doğru ivmelenir. Eğer elektron-boşluk çifti nötr bölgesi dışında oluştuysa, azınlık yükler (yani n tipi malzemede boşluklar ve p tipi malzemede elektronlar) nötr bölgeye doğru difüzyon (yayılma) ile ulaşır. Nötr bölgeye ulaşabilen yükler elektrik alanı ile ivmelenerek fotoakımı oluşturur. İlk akım tipi yüklerin sürüklenmesine (drift) dayanırken, ikinci tip akım ise difüzyon temelidir ve her iki tip akım da fotoakıma katkı sağlar. Foton ile üretilen sürecin verimi sürüklenme ve difüzyon denklemleri ile çözülür.

$$J_{ph} = -q\Phi \left[1 - \frac{e^{-aW}}{1+aL}\right] \quad (5)$$

Yukarıdaki denklem bir tek renkli fotoakım oluşum denklenmidir. J_{ph} akım yoğunluğunu, Φ foton akısını, a soğurma katsayısını, W nötr bölge genişliğini ve L ise azınlık yük difüzyon uzunluğunu temsil etmektedir. W uygulanan gerilime bağlıdır. Yani oluşturulan fotoakım da gerilime bağlıdır:

$$W(V) = \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_n}{qN_D} \right)^{\frac{1}{2}} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (6)$$

Bu iki denklem nötr bölgesinde rekombinasyonların olmadığı zaman geçerlidir. Deneysel verilerde olduğu gibi rekombinasyonların hesaba katılması bu denklemleri daha karmaşık hale getirecektir. Yukarıdaki denklemlere göre yük direnci 0 ise, kısa devre akımı ölçülürken yük direnci sonsuza yaklaştığında ise foto akım 0 olur ve açık devre gerilimi elde edilir. Denge durumunda, teknikler cihazın tüm toplanan yükler hakkında bilgi verirken, yük taşıyıcılarının dinamikleri hakkında birşey söylemez. Ayrıntılı yük dinamikleri için yoğunluğu modüle edilmiş tekniklerine başvurulması gerekir.

1.3.1. Sabit elektrik alanda elektron sürüklenmesi (drift)

Bir yarıiletken e sabit bias gerilimi uyguladığımızda, yükler bir paralel levha kapasitörü gibi davranırlar. Bu sisteme lazer sinyalleri yolladığımızda ise saydam enjekte kontakta azınlık yük taşıyıcıları oluşur ve karşı kontağa (toplayıcı kontak) doğru sabit elektrik alanının yarattığı kuvvet altında sürüklenirler. Lazerden kaynaklı bu sabit akımın değeri:

$$J_{ph} = \Delta Q / \tau, \quad 0 < t < \tau \quad (7)$$

olur. Denklemden Q paralel kapasitansa biriken yük miktarıdır. $t = \tau$ olduğunda akım yoğunluğu 0'a düşer. Giren lazer sinyali delta fonksiyonu olduğundan akım basamak fonksiyonu olacaktır. Bu konu hakkında detaylı bilgi literatürde yer almaktadır.

1.3.2. Elektron difüzyonu

Dahili elektrik alanı olmadığında elektronlar difüzyon yolu ile ilerler. Bunun en iyi örneği DSSC'lerdir. DSSC'lerde TiO_2 nanoparçacıkları iletken elektrolit ortamı içerisinde olduğundan, iç yüzeyleri her yerde aynı elektriksel potansiyele sahiptir. Ayrıca nanoparçacıkların boyutları Debye uzunluğundan daha küçüktür. Bu durumda elektronları sürebilecek dahili elektrik alanı yoktur. Elektronların tek hareketi difüzyondur.

1.4. Organik Güneş Hücrelerin Çalışma Prensibi

Bir organik güneş enerjisinin çalışma mekanizmasını, eksiton oluşumu, eksitonun difüzyonu, eksiton ayrışması ve yüklerin elektrotlara doğru transportu olmak üzere dört ana basamakta toplayabiliriz (Huang, 2014).

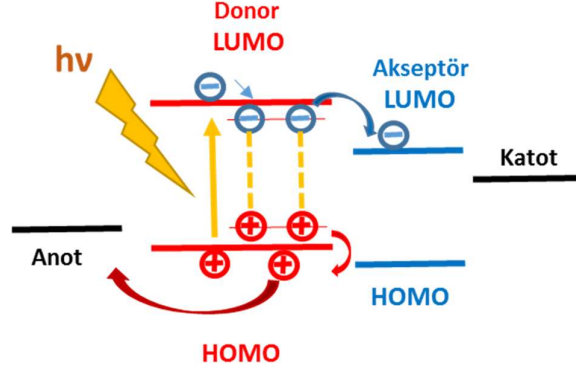
Eksiton oluşturulması:

Organik yarıiletkenlerde, oda sıcaklığı malzemeyi uyarmak, eksiton oluşturmak ve yükleri ayırtmak için yeterli bir enerji değildir. Donor malzemenin uyarılması ancak ışıkla mümkün olabilmektedir. Eğer donor malzeme üzerine, donorun bant aralığına eşit veya daha yüksek enerjiye sahip bir foton ulaşırsa absorpsiyon gerçekleşir ve elektron HOMO seviyesinden bir üst enerji seviyesi olan LUMO'ya uyarılır. π konjugeye sahip organik malzemelerin dielektrik sabitlerinin düşük olması, elektron korelasyon ve geometri relaksasyon etkileri malzemede elektron ve boşluğun Coulomb bağı ile etkileşerek eksiton oluşturmaya sebep olur. Eksitonların bağlanma enerjilerinin bant aralığından daha küçük olması, onlara elektron ve boşlukların ilave enerji hallerinde yer alan yarı-parçacık özelliği kazandırır.

Organik yarıiletkenlerde gözlenen Frenkel eksitonlarında, elektron ve boşluk aynı molekül üzerinde bulunur ve örgü içerisinde birlikte hareket ederler. Frenkel eksitonlarının yüksek lokalizasyonu, yüksek Coulomb etkileşimi ve güçlü eksiton bağlanma enerjileri (anorganiklerde $\sim$ meV mertebesindeyken organiklerde $\sim$ eV civarında), fazlalık yük taşıyıcı boşluğundan daha düşük optik boşluğunun olmasına yol açar. Ayrıca konjuge polimerlerde fotonla uyarılan yüklerin yaklaşık 1/10 kadarı bağımsız yük taşıyıcılara dönüşmesinde büyük bir etkidir.

Eksiton Difüzyonu:

Donor malzemede oluşan eksitonlar donor akseptör arayüzeyine doğru yayılırlar. Bu yüzden eksiton difüzyon uzunluğu donor katmanın kalınlığını ve donor- akseptör faz ayırma uzunluğunu etkileyen önemli bir faktördür. Eğer donor katmanın kalınlığı eksiton difüzyon uzunluğundan daha büyükse, o zaman eksiton donor/akseptör arayüzeyine ulaşmadan ışımalı veya ışımasız yolla bozularak verimde kayıplara yol açar. Organik yarıiletkenlerde eksiton difüzyon uzunluğu 10 ile 20 nm civarlarındadır.



Şekil 1.3. Organik güneş hücrelerinin çalışma prensibi

Eksitonlar nötr türde olduklarından difüzyonları da rastgele sıçrama şeklinde olur. Eksiton hareketini açıklamada kullanılan en yaygın model Förster ve Dexter mekanizmalarıdır. Förster enerji transfer mekanizması genellikle, singlet eksitonun sıçraması şeklinde tanımlanır ve geçiş dipolleri arasındaki uzun aralıklı elektrostatik bağlanma içerir. Förster mekanizması bir uyarılmış molekülün temel hal durumuna geçerken (relaksasyon) komşu molekülün uyarılmasına dayanır. Bu sebeple model spin geçiş izinleri içerir ve enerji transferi 10 nm civarında gerçekleşir. Bunun yanında triplet eksitonlarının sıçrama mekanizması ise komşu bölgelerde sınırlandırılan Dexter tipi sıçrama mekanizması ile tanımlanır. Bu yüzden singlet eksitonları triplet eksitonlarına göre daha hızlı ilerlerken daha çabuk da bozunurlar. Dexter mekanizmasında, elektron takasına bağlı enerji aktarımı ile eksiton hareketini açıklamaktadır. Floresans sönmüleme mekanizması diye de tanımlanan Dexter mekanizmasında, uyarılmış molekülün elektronu komşu molekülün LUMO seviyesine ışımasız olarak geçer.

Eksiton Ayrışması

Nötr eksitonları bölmek için bölgesel elektrik alanı oluşturan hem dışsal elektrik alanına hem de donör/akseptör arayüzeyine ihtiyaç vardır. Donör ve akseptörün potansiyel enerji değişimleri nedeniyle arayüzeyde güçlü lokal elektrik alanlar oluşur. Bu sebeple donör akseptör karışımından elde edilen hetero eklem arayüzeyleri enerji farkları oluşturmak için ideal bir yöntemdir.

Bir donör-akseptör sisteminde, ışıkla indüklenen yüklerin taşınımı 45 fs'lık süre ile relaksasyon süreçlere kıyasla daha hızlı gerçekleşen bir mekanizmadır. Eksitonların ayrışmasını açıklayan iki farklı kurgu vardır. Bunlardan en yaygın

olanı, donör/akseptör arayüzeyine ulaşan eksitonlarda elektronların akseptörün LUMO seviyesine geçip, boşlukların ise donör'un HOMO seviyesinde kalarak geçişlerin (transition) uyarılmış halden daha düşük enerjili yük transfer (CT) haline doğru gerçekleştiğini savunmaktadır. Elektron akseptörün LUMO'sunda olduğu halde boşluk ile arasındaki mesafe kısa olduğundan boşluk ile arasında Coulombik etkileşim söz konusudur. Bunun sonucunda da yük transfer hali enerjik olarak en düşük seviyedir. Yüzeyler arası dipoller veya düzensizlik yük ayrışma oranının rekombinasyon oranından daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Diğer bir yaklaşım ise donör/akseptör arayüzeyindeki elektron ile boşluğun arasındaki mesafenin yük ayrışmasına yetecek kadar fazla olduğunu ve yük transfer halin seviyesinin temel halden daha yüksekte bulunduğunu savunmaktadır. Bu sebeple hem yük transfer oranı hem de yük ayrışma oranının, yük transfer halden sönmüleme haline geçiş oranından daha geniş olduğunu açıklar.

Elektrotlara Yük İletimi ve Yüklerin Toplanması

Organik güneş hücresinden yüksek verim elde edebilmek için, ayrılan yüklerin tuzaklanmadan veya rekombinasyona uğramadan elektrotlara ulaşabilmesi gerekir. Bu sebeple donör ve akseptör malzemenin yük hareketliliği, yük transportunda önemli bir etkidir. Diyot içerisinde yükler, donör malzemenin HOMO enerji seviyesi ile akseptör malzemenin LUMO enerji seviyesi farkından doğan itici kuvvetin (içsel elektrik alan) etkisi ile, elektronlar katoda, boşluklar ise anoda doğru hareket eder. Ayrıca elektrotların iş fonksiyonlarının enerji farklarından da bir dışsal elektrik alan oluşmaktadır. Bu alan da elektronların daha düşük iş fonksiyonlu metalden ve boşlukların da daha yüksek iş fonksiyonlu metalden toplanmasına olanak tanır. Böylece yükler organik malzeme ile metal arayüzeyinden omik kontak davranışı ile toplanır.

Organik güneş hücresinin çalışma mekanizmasındaki yukarıda bahsedilen basamaklar göz önünde bulundurulduğunda, toplam verim:

$$\eta_{\text{toplam}} = \eta_{\text{AB}} * \eta_{\text{EG}} * \eta_{\text{E dif}} * \eta_{\text{E diss}} * \eta_{\text{CT}} * \eta_{\text{Ce}} \quad (8)$$

(Moliton and Nunzi, 2006)

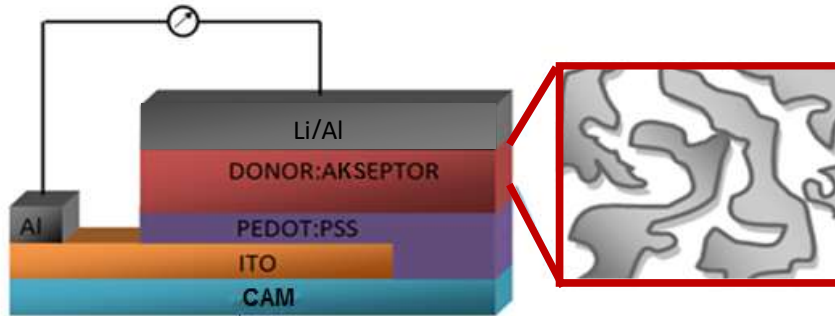
soğurma verimi η_{AB} , eksiton oluşturma verimi η_{EG} , eksiton difüzyon verimi $\eta_{\text{E dif}}$, yük iletim verimi η_{CT} ve yük toplanması verimi η_{Ce} ile hesaplanır.

1.5. Hacimsel Organik Güneş Hücreleri Yapısı

Hacimsel organik güneş hücre konfigürasyonu ilk Heeger ve çalışma arkadaşları tarafından araştırılması ile OGH verimlerinde ciddi bir artış gözlenmiştir. Bunun sebebi ise donör/akseptör karışımından elde edilen hacimsel yapıda iç içe geçmiş donör/akseptör ağı elde edilmesindendir. Organik malzemelerde eksiton difüzyon uzunluğu sadece birkaç nanometre civarındadır (Dissanayake and Zhong, 2011). Bundan dolayı iki katmanlı diyotlarda eksiton rekombinasyon oranı çok yüksektir. Hacimsel yapılarda iç içe geçen ve nano mertebedeki kesintisiz donör ve akseptör alanları daha fazla elektron-boşluk çiftinin rekombinasyona uğramadan ayrışmasına olanak sağlamaktadır.

Hacimsel yapıları OPV’lerde verimi etkileyen iki önemli etken vardır. bunlardan birincisi donör/akseptör yapısında oluşmuş ölü bölgelerdir. Eğer donör veya akseptör alanı kendi elektrotları ile kontak halinde değilse, eksiton ayrışmasından sonra oluşan yükler elektrotlara ulaşamayarak rekombinasyona uğrarlar. İkinci olası durum ise istenmeyen sızıntılardan kaynaklanmaktadır. Donör malzemenin katoda, akseptör malzemenin ise anoda değmesi, istenmeyen yük toplanmasına sebep olur. Bunu önlemek amacı ile anot üzerine boşluk transport malzemesi ile katot üzerine elektron transport malzemesi kaplanmaktadır.

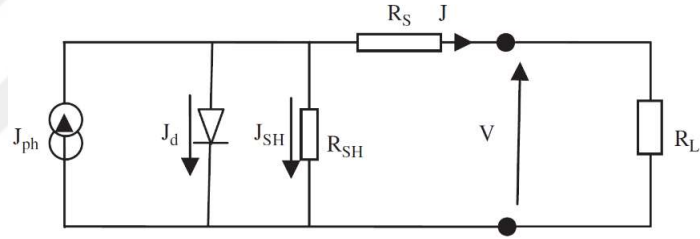
Şekil 1.4. klasik bir hacimsel heterokavşaklı organik hücresinin göstermektedir. Elektrotlardan biri, ışığın donör malzemeye ulaşp, optik soğurma ile yük oluşumuna olanak sağlayabilmesi için transparan olmalıdır. Aktif katmanı oluşturan donör/akseptör karışımı ise boşluk iletim malzemesi/anot ile elektron iletim malzemesi/katot katmanları arasında sandeviç olmuştur.



Şekil 1.4. Hacimsel yapıları organik güneş hücresinin şematik gösterimi

1.6. Güneş Hücresi Karakterizasyonu ve Parametreleri

Bir organik güneş hücresinin çalışma prensibi, fotonla üretilen yük taşıyıcıları ile sürüklenen akım bileşenlerinin artması ile yorumlanır. Aydınlatılan aktif alanda oluşan foto-akım tuzak hallerinden etkilenmektedir. Bu da fotovoltatik etkinin ters akım durumunda da gözlenmesine sebep olur. Işık altındaki OGH'de Schottky diyot, kontak veya hacimsel yapıdan kaynaklı kayıplardan doğan seri direnç (R_s), ve yük iletiminin kavşak boyunca yapı kusurlarından sağlanması veya yük iletiminin yüzeyi yüklemesinden kaynaklı paralel shunt direnç (R_{SH}) ile bağıntılıdır. Bir IV grafiğinde R_{SH} , uygulanan dışsal gerilim 0 V olduğunda, IV eğrisinin eğimi ile hesaplanır. Yüksek doğru akım verildiğinde diyot iletken olur ve R_{SH} 0'a yaklaşır. Akım paralel direncin etkisinden çıkar. Akımı etkileyen sadece R_s 'dir. Bu yüzden yüksek bias'ta IV eğrisinin eğimi R_s ile ilişkilendirilir.



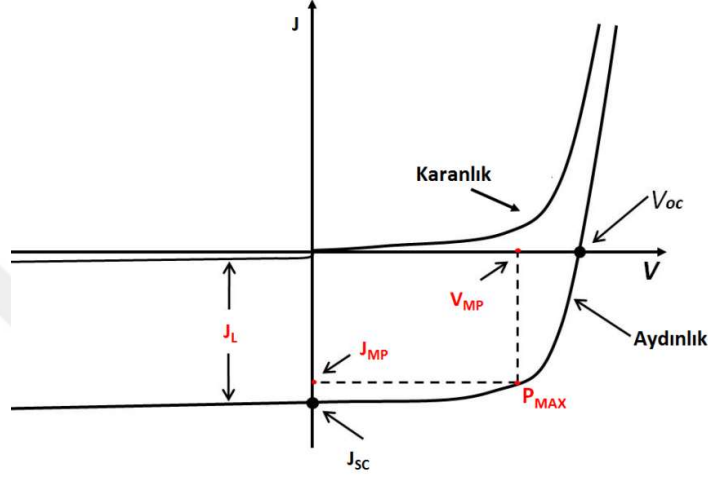
Şekil 1.5. Aydınlatılmış ideal olmayan OGH'nin eşdeğer devre modeli (Cheknane et al., 2008)

Bir güneş hücresinde güç dönüşüm verimliliği aydınlık ortamda ölçülen akım-gerilim eğrisi ile hesaplanır. Şekil 1.6.'da gösterilen geleneksel J-V ölçümündeki parametreler aşağıda özetlenmiştir.

Açık devre gerilimi (V_{OC}), organik katman/elektrot arayüzeyinde omik kontak olduğu sürece, donör malzemenin HOMO enerji seviyesi ile akseptör malzemenin LUMO enerji seviyesi farkından oluşur. V_{OC} etkileyen önemli bir etken aktif alanın morfolojisidir. Pürüzlü yüzeyler ve hızlı elektrot buharlaşma sonucu oluşan kapasitif etkiler, donör/akseptör kristal kümeleşme (domain) alanları V_{OC} değerlerinde sapmalara sebep olmaktadır.

Kısa devre akımı (J_{SC}), ışık altında, 0 V harici gerim uygulanması ile güneş hücresinden alınan maksimum akım yoğunluğudur. J_{SC} aydınlatma ile elde edilen yük yoğunluğu ve yük hareketliliği ile doğru orantılıdır. Yük yoğunluğunun molekül veya polimerden elde edilebilecek yük sayısı ile orantılı olduğu göz

önünde bulundurulursa, düşük bant aralıklı ve/veya geniş güneş spektrumunda verimli sayıda eksiton üretebilen donör malzemelerin I_{sc} 'yi etkileyebileceğini söyleyebiliriz. Yük hareketliliği ise film morfolojisi ile ilişkilidir. Aktif alanda oluşan kusurlardan kaynaklı tuzak halleri, yük hareketliliğini etkileyecek etkenlere örnek gösterilebilir.



Şekil 1.6. Organik güneş hücresinde akım-gerilim eğrisi (Priambodo et al., 2013)

Maksimum güç noktası (P_{max}), akım-voltaj eğrisinde, V_{oc} ve J_{sc} arasındaki bölgede en yüksek güç değerini veren noktadır. Bu noktadaki akım J_{max} , gerilim ise V_{max} ile gösterilir.

Dolum faktörü (FF); yük taşıyıcı yoğunluğunun, yük taşıyıcı rekombinasyonlarından, transportundan ve hatta seri dirençten etkilenmesi sonucu oluşan bir parametredir. İdeal güneş hücresinin performansı ile elde edilen güneş hücre performansının oranı olarak da tanımlanabilir.

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (9)$$

Güç dönüşüm verimliliği (η) ise güneş hücresi üzerine düşen ışığın radyant kuvvetinden (P_{in}) elde edilen maksimum güç çıkışının kıyaslanmasıdır;

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (10)$$

1.6.1. Foton-akım dönüşüm verimi

OGH'nin aktif alanına gönderilen fotonlardan bir kısmı camdan yansırken veya aktif alan tarafından soğrulmadığından eksiton oluşturamazken, bir kısım foton da donör malzeme tarafından soğrularak yük oluşumuyla sonuçlanır. Donör malzeme tarafından, belli dalga boylarında soğrulan fotonla oluşan yüklerin bir kısmı da elektrotlara ulaşırken, bir kısmı ise rekombinasyona uğrar. Kuantum verimi, aktif alan tarafından en verimli soğrulan foton spektrumunu ifade etmek için yardımcı bir metottur. Dışsal kuantum verimi (EQE) olarak da bilinen foton akım dönüşüm verimi, kısa devre durumunda elde edilen elektron sayısının gelen foton sayısına bölümü ile elde edilir.

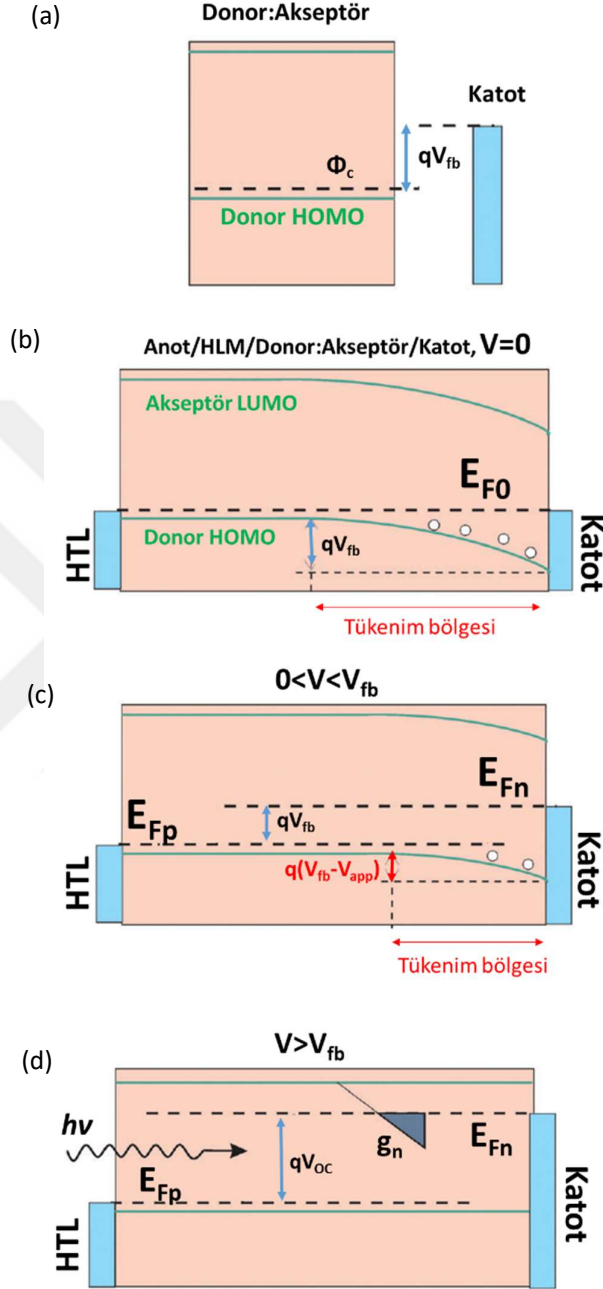
$$IPCE = \frac{\text{yük sayısı}}{\text{foton sayısı}} = \frac{J_{SC}(\lambda)/\lambda}{P_{in}(\lambda)/(\frac{\lambda}{hc})} = \frac{1240 J_{SC}(\lambda)}{\lambda P_{in}(\lambda)} \quad (11)$$

Yukarıdaki denkleme göre λ gelen fotonun dalga boyu, J_{SC} cihazın fotoakımı, P_{in} (W/m^2) gelen ışının gücü, 1240 sabiti ise Planck- Einstein denklemini $E=hc/\lambda$ simgeler.

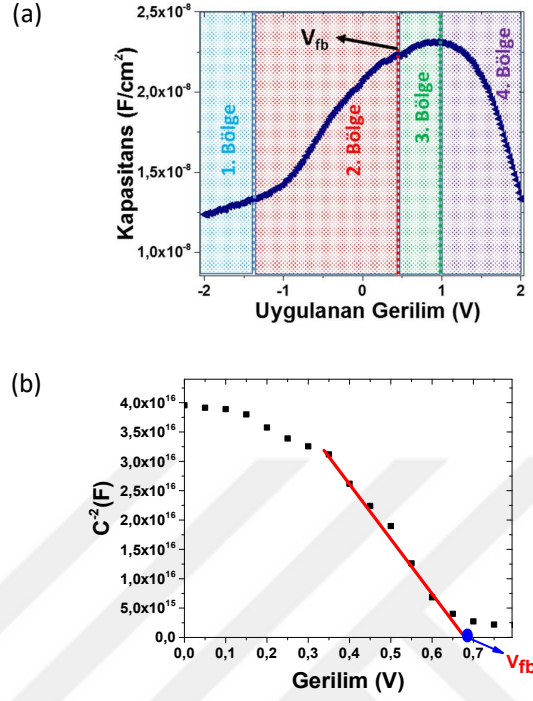
1.6.2. Organik güneş hücrelerinde gerilime bağlı kapasitans

Şekil 1.7.'de donör:akseptör heterokavşaklı bant yapısı gösterilmektedir. Donör:akseptör karışımının katotla kontağından evvel (Şekil 1.7.(a)), elektron ve boşlukların denge durumundaki Fermi seviyesi, donör malzemenin HOMO'suna yakındır. Yani malzeme boşluk taşıyıcıları içerir. Boşluk taşıyıcılarının kaynağı, donör malzeme hava ve/veya neme maruz kaldığında p-katkı görevi gören negatif yüklü kusurlar veya film kaplama esnasında oluşmuş yapı kusurlarıdır. Donör:akseptör karışımına düşük iş fonksiyonlu bir elektrot temas ederse (Şekil 1.7.(b)), donör:akseptör katmanı/katot kontağında Schottky bariyeri oluşur. Bu bariyerin yüksekliği, karışımın Fermi seviyesi ile katotun iş fonksiyonun farkı ile bulunur:

$$V_{fb} = [E_{fb} - \Phi_c] q \quad (12)$$



Şekil 1.7. Organik Donor/akseptör bant yapısı (a) elektrotlarla kontak halinde değilken (b) donör/akseptör karışımı elektrotlarla kontak halindeyken, katot/donor arayüzeyinde, boşlukların donörün HOMO seviyesini kapması yüzünden oluşan bant bükülmesi (c) sisteme V_{fb} 'dan daha düşük gerilim uyguladığımızda katot arayüzeyinde bant bükülmesindeki değişiklik (d) ışık altında, açık devre durumu (Fabregat-Santiago et al., 2011a)



Şekil 1.8. P3HT:PCBM karışımının OGH'sinin (a) kapasitans-gerilim (C-V) eğrisi ile (b) C^2 -V eğrisinden V_{fb} hesaplanması

“ V_{fb} ” bariyer yüksekliği, “ E_{fb} ” karışımın Fermi seviyesi, “ Φ_c ” katodun iş fonksiyonu ve “ q ” ise temel yükü temsil etmektedir. Schottky bariyer ile birlikte, donör:akseptör katmanı/katot arayüzeyinde iletim bandının bükülmesine yol açan tükenim bölgesi oluşur. Denge durumunda tükenme bölgesi, katkı oranına ve donör:akseptör katmanın kalınlığına bağlı olarak donör:akseptör katmanında yer kaplar. Düşük değerlerde öngerilim voltajı uygulanması ile (Şekil 1.7.(c)) tükenme bölgesinin genişliği azalır ve elektronların Fermi seviyesi, uygulanan öngerilim voltajı ile yükselir. Buna bağlı olarak da donör:akseptör katmanı/katot arayüzeyindeki bariyer yükselmeye başlar. Öngerilim voltajı V_{fb} 'ye eşit olduğunda ise (Şekil 1.7.(d)) tükenim bölgesi kaybolur ve ışık altındaki açık devre gerilim durumu gözlenir. Ters öngerilim voltajının uygulanması ile, tüm yükler donör:akseptör katmanından uzaklaşır ve karışım dielektrik özelliği gösterir.

Sistemin kapasitans özelliklerine değinecek olunursa, yüksek ters öngerilim voltajında, sistem sabit bir dielektrik kapasitansına sahiptir (Şekil 1.8., 1. Bölge). Düşük ters öngerilim voltaj ve düşük doğru öngerilim voltaj bölgesinde (Şekil 1.8., 2. Bölge), uygulanan gerilim tükenim bölgesinin genişliğini ayarlar. Negatif yüklü kusurlardan gelen yükler tükenim bölgesi boyunca yayılır. Bu da katman kalınlığı boyunca yayılan yüklerin geniş bir yelpazede kapasitans- gerilim

davranışına yol açar. Sonuç olarak bu bölgede sistemin geometrik kapasitansı elde edilir.

Eğer uygulanan doğru öngerilim voltajı V_B 'yi aşarsa (Şekil 1.8., 3. Bölge), tükenim bölgesi kaybolur ve kapasitans değeri kimyasal kapasitans ile artmaya başlar. Bu da yüklerin, donörün HOMO'sunu ve akseptörün LUMO'sunu doldurduklarına işaret eder. Eğer öngerilim voltajı arttırılmaya devam ederse (Şekil 1.8., 4. Bölge), kapasitans önce doyuma ulaşır ve daha sonra da azalmaya başlar.

1.6.3. Organik güneş hücrelerinde empedans spektroskopisi

Empedans spektroskopisi, organik güneş hücrelerinde, doğru akım ile görülemeyen hacimsel ve arayüze bağlı mekanizmaları aydınlatmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, küçük sinüsoidal gerilimin öngerilim voltaja bindirilmesine dayanır. Bir devre modeli yardımı ile elektrik empedansının frekans yanıtının fit edilmesi ile hücre dirençleri ve kapasiteleri hakkında bilgi elde edilebilir. OGH'lerin analizi için genellikle azınlık taşıyıcılarının difüzyon-rekombinasyon modeli kullanılmaktadır. Bu modele göre oluşturulan eş devre elementleri ile elektron iletkenliği (Wang et al., 2006), kimyasal kapasitans (Bisquert, 2003), rekombinasyon direnci (Fabregat-Santiago et al., 2011b) gibi cihazın özellikleri hakkında geniş bir bilgiye sahip olunabilir. Ayrıca built in gerilimi, katkı konsantrasyonu, efektif rekombinasyon ömrü ve difüzyon süresi gibi farklı elektronik bilgilere de ulaşmak mümkündür. (Arredondo et al., 2014)

Şekil 1.9.'da organik güneş hücresinin Nyquist empedans grafiği görülmektedir. Düşük frekanslarda geometrik kapasitans önemsizdir ve dielektrik relaksasyon prosesi hakkında bilgi verir. Bunun yanında transport direncine paralel olan geometrik kapasitansın hesaba katıldığı yüksek frekans bölgesi ise difüzyon/rekombinasyon süreçleri hakkında bilgi içerir. Yani bir difüzyon-rekombinasyon modelinde, yüksek frekanslarda transport direncinden difüzyon mekanizması, düşük frekans bölgesinde ise rekombinasyon direncinden rekombinasyon mekanizması aydınlatılır.

Difüzyon süresi:

$$\tau_d = C_\mu R_t , \quad (13)$$

rekombinasyon süresi ise:

$$\tau_n = C_\mu R_{rec} \quad (14)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada “ C_μ ” aktif alandaki fazla yüklerden kaynaklanan kimyasal kapasitans, “ R_t ” transport direnci, “ R_{rec} ” ise rekombinasyon direncidir. Eğer elektronlar akseptörün LUMO seviyesini doldurmuşsa, kimyasal kapasitans değeri elektron doluluğuna paralel olarak değişir. G. Garcia-Belmonte, difüzyon-rekombinasyon modelin analitik çözümünü (Garcia-Belmonte et al., 2013)

$$Z = \left(\frac{R_t R_{rec}}{1 + \frac{i\omega}{\omega_{rec}}} \right)^2 \coth \left\{ \left(\frac{\omega_{rec}}{\omega_d} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{i\omega}{\omega_{rec}} \right)^{1/2} \right\} \quad (15)$$

ile bulunur. Denklemdaki ω açılal frekans, $\omega_d = 1/C_\mu R_t$ difüzyon frekans ve $\omega_{rec} = 1/C_\mu R_{rec}$ rekombinasyon frekanstır.

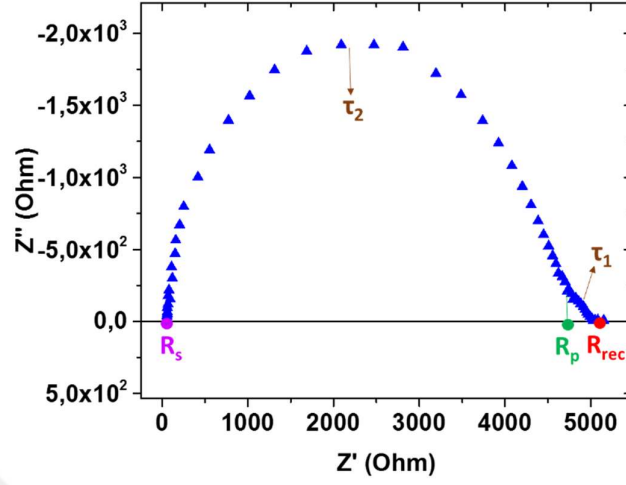
Aktif alan yüzeyi pürüzlüyse veya yüzey halleri (surface states) mevcutsa, empedansı fit ederken kapasitans elementi yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılır. CPE değerleri -1 (indüktör) ile 1 (kapasitör) arasında değişmektedir. Ayrıca yüksek iletkenlik durumunda, elektron ve boşlukların transport direnci önemsenmeyecek kadar az olur ve yüksek frekans bölgesinde geometrik quadrantı gözükmez.

Şekil 1.9.’da rekombinasyon direnci, düşük frekans bölgesinde frekansın 0 olduğu empedans değerinden bulunur. Empedans ölçümünde birden fazla ark bulunması halinde R_{rec} arkların dirençlerinin toplanması ile bulunur. Dielektrik arkının süresi τ_1 ve difüzyon-rekombinasyon arkından elde edilen τ_2 süresinin değerleri ise;

$$\tau_1 = (R_{rec} + R_t)/C_t \quad (16)$$

$$\tau_2 = \frac{R_{rec} R_t}{(R_{rec} + R_t)} C_\mu \quad (17)$$

R_s ile tanımlanan seri direnç ise yüksek frekans bölgesinde frekansın 0 olduğu empedans değeri ile hesaplanır. R_s değerine en büyük etki transparan iletken camdan gelmektedir. Katot ve difüzyonun R_s ’ye olan katkısı anotun katkısının yarısı kadardır.



Şekil 1.9. P3HT:PCBM (1:1) karışımından üretilen OGH'nin Nyquist empedans-grafigi.

Organik güneş hücresinde akım-gerilim ilişkisi;

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{V_F}{k_B T / q} \right) - 1 \right] - j_{ph} \quad (18)$$

J_0 doyum akımı, j_{ph} foto-akım, V_F uygulanan gerilim ve β ise 1/diyot idealite faktörü'dür. Denklemin ilk terimi rekombinasyon akımıdır ve empedans ölçümlerindeki rekombinasyon direnci ile bağlantılıdır:

$$j_0 \left[\exp \left(\frac{V_F}{k_B T / q} \right) - 1 \right] = \frac{kT}{q\beta_{rec}} = j_{rec} \quad (19)$$

Rekombinasyon akımı ışıktan bağımsızken foto-akım ise gerilimden bağımsızdır. Açık devre durumunda akım 0 ($j=0$) olduğundan, rekombinasyon akımı fotoakıma eşit olur.

Azınlık yük taşıyıcılarının hareketliliği ise difüzyon süresinden hesaplanır:

$$\mu_n = \frac{eL^2}{\tau_d kT} \quad (20)$$

“L” aktif alan kalınlığıdır.

1.6.4. Yoğunluk ayarlı foto-akım/gerilim spektroskopisi

Yoğunluk ayarlı fotoakım spektroskopisi (IMPS) ve yoğunluk ayarlı fotogerilim spektroskopisi (IMPV), organik güneş hücresi içindeki elektron transport ve rekombinasyon dinamiklerini detaylı yorumlanabilmesi için yararlı bir tekniktir. Bu tekniğin yorumlanması, gelen ışık yoğunluğunun küçük harmonik pertürbasyonu ile IMPS ve IMVS ölçümlerindeki faz kaymasına ve genliğin değişmesine dayanır. Kısa devre durumunda alınan IMPS ölçümleri, organik güneş hücresindeki yük transport dinamikleri hakkında bilgi verirken, açık devre durumunda yapılan IMVS ölçümleri ise elektron ömrü ve yük rekombinasyon dinamiklerini açıklar. IMPS/IMVS ölçümlerini empedans ölçümlerinden ayıran en önemli fark, empedansta giriş sinyali gerilim iken, IMPS/IMVS' de ise giriş sinyalinin modüle ışık olmasıdır. (Tjong and Chen, 2004) Aktif alana gönderilen ışık yoğunluğu harmonik olarak modüle edildiğinden, eksitonun oluşma oranı da zamana bağlı sinüsoidal olur. Böylece kontaklardan yük taşıyıcıları yine zamana bağlı sinüsoidal olarak toplanır. Akım tepkisinin fazı, uygulanan ışımının fazı ile kayar. Bu faz kayması ve fotoakımın genliği uygulanan modüle frekansının bir fonksiyonudur. Akım fazında ve genliğindeki değişiklikler geniş frekans aralığında ölçülürse, sistemin optoelektriksel tepkisi belirlenebilir.

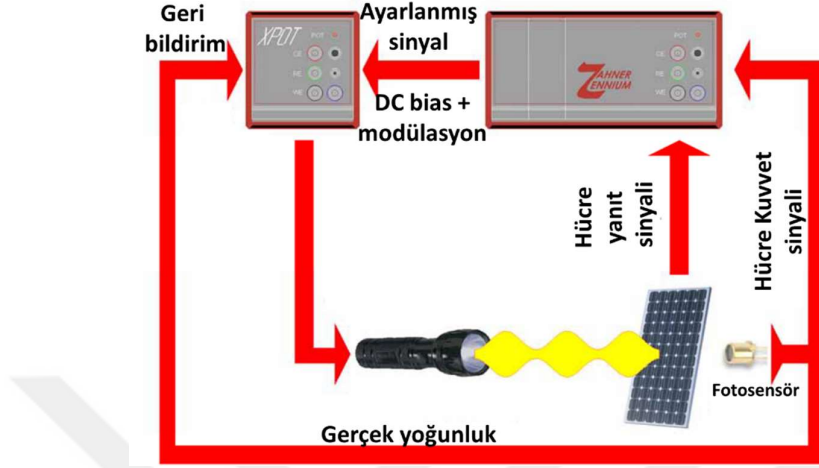
Fotoakımın zamana bağlı sinüsoidal fonksiyonu:

$$j_{ph}(\omega) = \overline{j_{ph}(\omega)} + \overline{j_{ph}(\omega)} \sin(\omega t + \varphi) \quad (21)$$

Şeklinde ifad edilir. $\overline{j_{ph}(\omega)}$ modüle fotoakım yoğunluğunun genliği ve φ modüle foto akım yoğunluğunun fazıdır. Modüle ışık ile üretilen elektron-boşluk çiftleri, kontaklardaki elektronların elektrokimyasal potansiyel değerini değiştirir. Böylece durağan akımın üstüne bindirilmiş modüle akım sistem üzerinden akar. (Barsoukov and Macdonald, 2005)

IMVS'nin ölçüm tekniği IMPS ile aynıdır. IMPS spektrumları kısa devre durumunda ölçülürken, IMVS spektrumları açık devre durumunda (net akım=0) ölçülür. Bu sebeple sistemde yük ekstraksiyonu gerçekleşmez. IMPV spektrumu sadece arayüzeylerde küçük birikimini gösterir. IMPV ölçümlerinde, fotogerilimin sanal bileşeninin minimum değerine karşılık gelen frekans değeri, yüzey hallerindeki yüklerin ömürleri hakkında bilgi verir (Byers et al., 2011):

$$\tau_n = 1/2\pi f_{min} \quad (22)$$



Şekil 1.10. CIMPS sisteminin çalışma mekanizması (Anon, 2014)

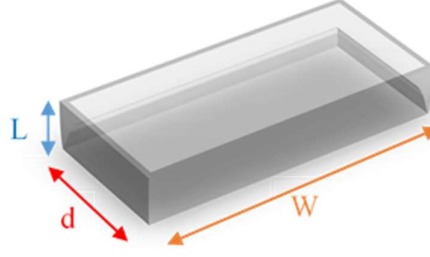
1.6.5. Sınırlandırılmış Uzak Yük İletimi (SCLC)

Eğer bir yarıiletken, yük enjeksiyonu sağlayan katot ile yük toplayan anot arasında sandviç geometrisine sahipse, anoda pozitif gerilim uygulandığında, diyotta akım uzay yükü ile sınırlanır. Yani akım enjekte olan yükler tarafından baskın olur. Eğer yarıiletken bir p-tipi veya bir n-tipi yarıiletken ise, diyota düşük değerlerde gerilim uygulandığında, diyot bir rezistör gibi davranır. Çünkü düşük gerilimlerde denge yük konsantrasyonunun etkisi hakimdir. Diyota yüksek gerilim uygulanması ile yük enjeksiyonu bu direnci aşar ve anot yük toplayıcı görevi görmeye başlar. Böylece akım uzay yükü ile sınırlanır. (Weber, 1979)

Bir diyotta SCLC, Mott-Gurney denklemi ile hesaplanır;

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{hacimsel}) \quad (23)$$

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^2 d} \quad (\text{film}) \quad (24)$$



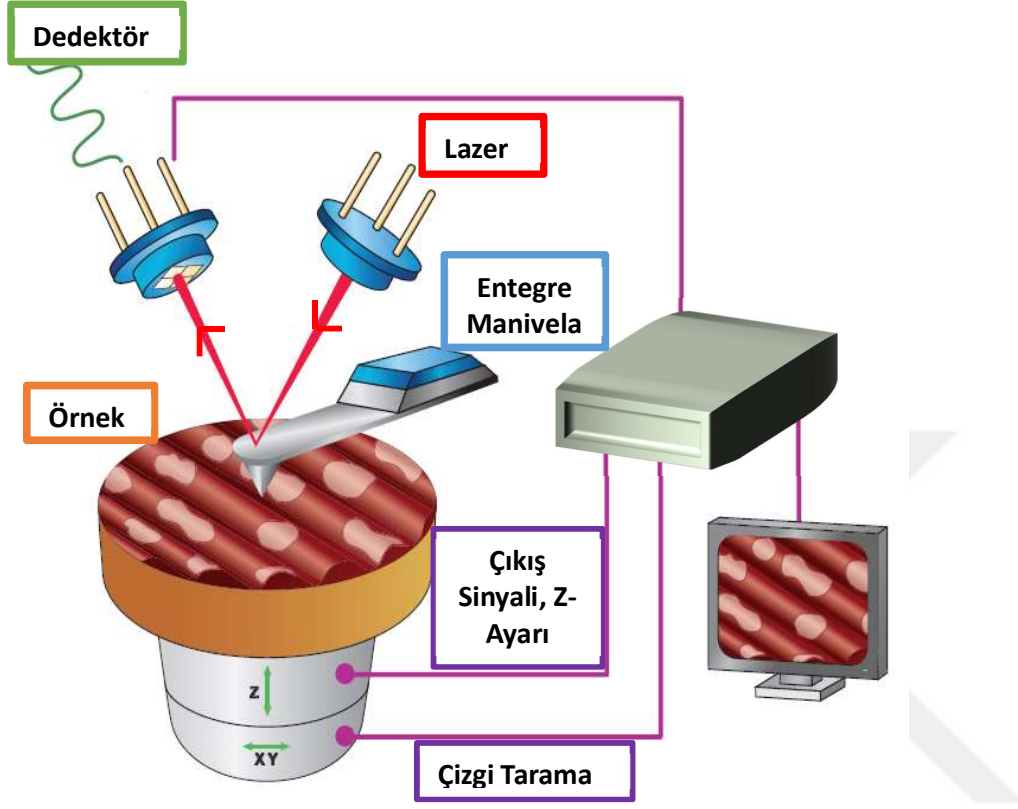
Şekil 1.11. SCLC yönteminde kullanılan organik katmanın ebatları

Denklemlerde yer alan “V” uygulanan gerilimi, “ μ ” yük hareketliliğini, ϵ_0 ” serbest uzay geçirgenliğini, “ ϵ_r ” yarıiletkenin dielektriğini, “L” filmin/hacimsel katmanın kalınlığını ve “d” ise filmin genişliğini simgelemektedir. (Grinberg et al., 1989)

1.6.6. Atomik kuvvet mikroskobu, taramalı tünelleme mikroskobu ve analizleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), 1985 yılında G. Binnig C. F. Quate ve Ch. Gerber tarafından keşedilmesi ve geliştirilmesiyle, fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji ve bilimin daha birçok alanında örneklerin yüzey araştırmalarında tercih edilen bir teknik olmuştur. Günümüzde AFM ile 10^{-18} N'luk kuvvetler algılanabilmekte ve yüzeylerin yüksek çözünürlük ve doğrulukta analizleri yapılabilmektedir.

Şekil 1.12. AFM'nin çalışma prensibinin blok diyagramını göstermektedir. Örnekler nanometrik hassasiyette x, y ve z yönünde ilerleyebilen xyz-piezo üzerine yerleştirilir. Yüzeyi taramak için ucunda nano incelikte tip bulunan entegre manivela (cantilever) kullanılır. Entegre manivera örnek yüzeyine, tipten yansıyan lazer yardımı ile yaklaşır. Tip yüzeye yaklaştığında, tip ile yüzey arasındaki Van der Waals, elektrostatik, hidrofilik, hidrofobik, kimyasal bağ ve kapiler etkileşimi gibi kuvvetler, tipin bükülmesine sebep olur. Böylece tipten dedektöre yansıyan lazerin yoğunluğu ve pozisyonu değişir, ve bu değişim yatay ve dikay kuvvetleri algılayan sensörler tarafından saptanır. Ölçüm boyunca xyz piezo tüp tarayıcısı yardımıyla tip yüzeyi tararken, tip ve yüzey arasındaki mesafe sabit kalır. Tip ile örnek arasındaki mesafenin korunması, tip-örnek etkileşiminin ölçülmesi veya geribesleme ile sağlanır. Nanometre bazındaki yükseklik çözünürlüğü ve doğruluğu piezo motoruna bağlıyken, düzlemsel çözünürlük ise tipin kavisine bağlıdır.



Şekil 1.12. Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibinin şematik gösterimi (Bruker, 2016)

Tip ile Örnek arasındaki kuvvetler, iyon çekirdeklerinden kaynaklı itici kuvvetlerden ve Van der Waasl kuvvetleri gibi elektron dalga boylarının kesişmesinden doğan çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Tip yaklaşırken, tip-örnek etkileşiminin en zayıf olduğu kapiler ve uzun menzilli Van der Waals kuvvetlerinin oluşturduğu yüzey adhezyon kuvvetleri algılanır. Tip-örnek arası mesafe azaldıkça, çekici adhezyon kuvvetleri hesaba katılır. İki ortamın birim alanlarının mesafesindeki “bağımsız enerji değişimi”ni açıklayan adhezyon kuvvetleri, yüzeydeki su moleküllerinin oluşturduğu yüzey geriliminden doğan kapiler kuvveti ile çekici Van der Waals kuvvetlerinden oluşur. Belli bir mesafe ile birbirinden ayrılmış bir küre ve düz yüzey arasındaki Van der Waals enerjisi (Lee and Sigmund, 2002):

$$E(D) = -\frac{AR}{6D} \quad (25)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada “D” iki cisim arasındaki mesafe, “R” kürenin yarıçapı, “A” ise Hamaker sabitidir (Hamaker, 1937).

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 4 \quad (26)$$

Hamaker sabitinde ρ_1 ve ρ_2 her iki cisimde birim hacim başına düşen atom sayısını, C ise atom-atom çifti potansiyelindeki sabittir.

Tipin yüzeye daha da yaklaşması sonucu, tipteki atomların elektron orbitalleri ile yüzey atomlarının orbitallerinin çakışmasıyla itici Coulomb kuvvetleri algılanır. Kontak bölge olan bu aralıkta, hertz modeline göre tip üzerindeki itici kuvvet (Fischer-Cripps, 1999)

$$F = K \sqrt{R h^{3/2}} \quad (27)$$

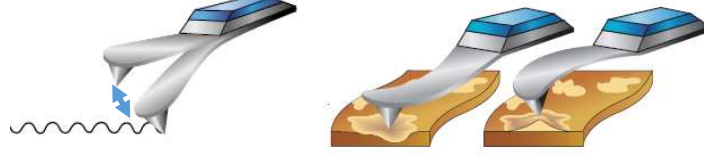
denklemleri ile bulunur. Burada “K” Efektif Young Çarpanı, “R” tipin göreceli kavis, “h” ise iki cisim arasındaki mesafedir.



Şekil 1.13. AFM’de farklı kuvvet bölgelerinde, tip-örnek etkileşimi (NT-MDT Integrated Solutions for Nanotechnology, 2016)

AFM’nin çalışma prensibi, dinamik mod ve statik mod olmak üzere iki modda gerçekleşir. Statik modda, diğer bir deyişle kontak modda tip ile yüzey kontak halinde olduğundan, itici Coulomb kuvvetleri hesaba katılır. Sabit kuvvet modunda, tipin yüzeye dik bir şekilde bükülmesi, çeşitli yükseklik değerleri ile sabit tutulur. Taramanın ileri geri hareketi esnasında, film yüzeyinde bulunan teleperde, yüzey-tip etkileşmesine bağlı oluşan ve yüzey normaline doğru ilave

bükülmeler neticesinde lazer entegre maniveladan dedektöre saparak ulaşır. Film yüzeyinde var olan çukur bölgeler sebebi ile tip bu sefer de sürtünme kuvvetinin etkisi ile içeri doğru bükülür. Tipteki içe doğru sapma, ters sinyal olarak algılanır.



Şekil 1.14. (a) dinamik modda ve (b) statik modda tipin hareketi (Bruker, 2016)

Organik filmlerde, yüzeyler anorganik filmlere kıyasla daha yumuşaktır ve tarama esnasında yüzeyin tip tarafından çizilebilme ihtimalinin olması nedeni ile statik modda tarama fazla tercih edilmez. Daha çok çekici kuvvetlerin hesaba katıldığı dinamik mod kullanılmaktadır. Dinamik modda, entegre manivela piezo hareket devindiriciye takılmıştır ve tip yüzeye yakın olarak salınır. Tip ve yüzey arasındaki çekici kuvvetler tipin rezonansını ve buna bağlı olarak da salınım genliğini, frekansını ve fazını değiştirir. Bir tipin rezonans frekansı:

$$\omega = \frac{k_{eff}}{m} \quad (28)$$

ile bulunur. “ m ” entegre manivela nın efektif kütle, “ k_{eff} ” ise efektif yay sabitidir. Efektif yay sabiti terimi içerisinde, maniveranın yay sabiti hem de tip-yüzey etkileşiminden kaynaklı kuvvet gradyanını içerir. Tip yüzey etkileşimi, salınımın sönümlendirilmesi ile bağıntılı “ Q ” kalite faktörü ile açıklanır (Albrecht et al., 1991). Q faktörünü, sönümlü harmonik salınım hareket denkleminde çözüldüğünde (Maye, 2011),

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_D t + \varphi_0) + A_T \exp\left(-\frac{\omega_0 t}{2Q}\right) \cos(\omega_T t + \varphi_T) \quad (29)$$

denklemini elde edilir. Denklem göre φ_0 kararlı durum çözümünde faz kaymasını, ω_T ise serbest salınımında rezonans frekansını simgelemekte. Kararlı durum teriminin genliği olan A_0 ise;

$$A_0 = \frac{F_0}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_D^2)^2 + (\omega_0\omega_D/Q)^2}} \quad (30)$$

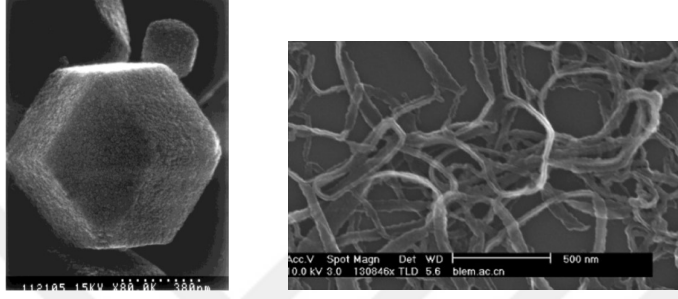
Sönülmeye ve serbest salınımına bağlı genliğin karesi geri beslemede kullanılmak-tadır. Zaman sabiti Q ile doğru orantılı olduğundan ($\tau=2Q/\omega_0$), yüksek Q değerli frekans kayması, frekans modülasyon modunda geri besleme parametresi olarak kullanılır. Ayrıca ek uyarım frekansı ile düzenlenen faz kaymaları da gözlenir. Bu da filmdeki farklı malzemeleri farklı kontrastta görüntülenmesine yol açar.

1.7. Polimerinin Kendiliğinden Organizasyonu:

İyi çözücü içerisinde polimerler rastgele hareket ederek polimer zincirleri sayesinde birbirleri ile etkileşirler. Eğer sıcaklık, çözülebilirliği düşürecek ve bir araya toplanmayı kolaylaştıracak kadar düşükse, veya yeterince düşük sıcaklıktaki ($>\sim 28^\circ\text{C}$) çözelti içerisinde zayıf çözücü eklendiğinde, polimerler kümelenmeye başlar. Bu kümeleşme molekül veya polimerin şekline bağlı olarak farklı düzenli yapılar oluşturabilir. Örneğin ftalosiyanın veya amonyum 12-fosfo tungstat hidrat gibi moleküller/polimerler düzlemsel bir yapıdaysa kümelenme Keggin anyon tipi yapılar (Bkz. Şekil 1.15 (a)) elde edilirken, molekül/polimere bağlı karbon zinciri varsa, bu zincirler etkileşerek çözelti içerisinde nanotel, nanoçubuk (Bkz. Şekil 1.15 (b)) gibi uzun yapılar oluştururlar (Barton et al., 1999). Düzenli yapıların oluşmasında tek sınır sıcaklık veya molekül şekli değildir. Polimerin boyutu da düzenli kümelenmeyi etkileyen faktördür. Kısa zincirlerine sahip polimerlerde ve küçük moleküllerde kohezyon (molekül çekim kuvveti) yoktur veya yapısal düzenleme entropisinin üstesinden gelebilecek kadar yeterli değildir. Bu da kristal yapı oluşturmalarına engel olarak amorf yapıda kümelenmelerine sebep olur.

P3HT polimeri üzerinde yapılan çalışmalar göstermiştir ki,(Johnson and Boucher, 2014) nanotel oluşumunun başlayabilmesi için uygun uzunlukta zincirlere sahip olunsu bile kritik kütleye ihtiyaç vardır. Polimerlerin zincir kısımları, polimerler birbirine yeterince yaklaştığında etkileşirler. Eğer monomer kritik sayısı olan ~ 80 zincir kümelenmesine ulaşırsa, *çekirdek nanofiber* oluşur ve kümelenme devam eder. ~ 80 zincir kümelenmesine ulaşılmadığı takdirde ise zincirler termal hareket ile birbirini iterler. Polimer zincir etkileşim olasılığını arttırmak ve kritik kütleye ulaşabilmek için çözelti konsantrasyonunun yeterli olması gerekir.

P3HT fiberlerin büyümesi π - π istiflenmesi yönünde olur. Aynı polimer zincirleri aynı tabakada uzanır ve kesit bükülme mukavemeti nedeniyle bağımsız polimerler komşu düzlemler arasına sızamazlar. Düzenli yapının yanısıra düzensiz bölümler de olabilir. Ancak sadece fiberlerin kenar kısmında yer alabilirler.



Şekil 1.15. (a) Kümelenmiş amonyum 12-fosfo tungstat hidrat tuzunun makroporlu yapısının ve (b) polypirrol nanotelin SEM görüntüsü (Chen et al., 2012; Zhang et al., 2006)

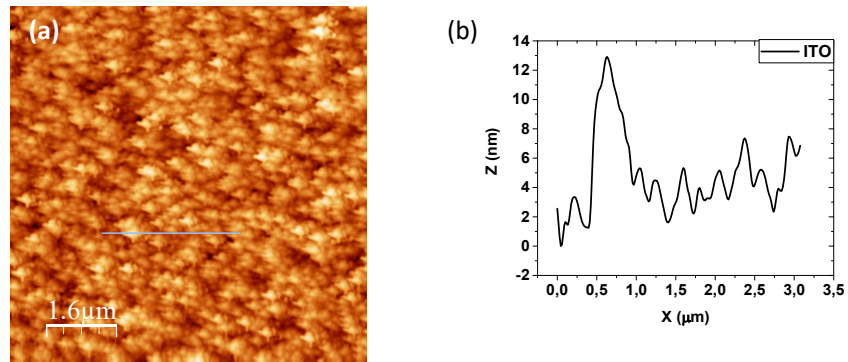
2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1. İndiyum kalay oksit (ITO)

Kalay oksit (SnO_2) katkılı indium(III) oksit (In_2O_3) diğer bilinen adıyla indiyum kalay oksit (ITO), organik fotovoltaiik (OPV), organik ışık yayan diyet (OLED), organik alan etkili transistörler (OFET) ve daha birçok alandaki cihaz üretiminde transparan elektrot olarak tercih edilmektedir. Cam üzerine kaplanması ile polikristal film oluşturan ITO'nun 4.9eV'luk yüksek iş fonksiyonuna sahip olması, onun anot olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır.

ITO'yu bu denli cazip kılan iki özellik, görünür bölgede ışığı geçirmesinin ve düşük öz dirence sahip olduğundan yüksek iletkenliğe sahip olması şeklinde sıralanabilir. Yük taşıyıcı yoğunluğu 10^{21} cm^{-3} değerine yakın olması ITO'nun iletkenlik yönünden metal özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır. ITO'da iletkenlik In_2O_3 'e kalay katkılanması sonucu In^{+3} katyonlarının Sn^{+4} katyonları ile yer değiştirmesi ile sağlanır. Kalay katkı oranının arttırılması ile yüzey direnci düşürülürken, malzeme şeffaflığı ise azalır. Literatürde 10Ω 'luk yüzey iletkenliğinin %80 civarında ışık geçirgenliğine sahip olduğu belirtilmektedir.



Şekil 2.1. ITO altlığın (a) AFM-topografik görüntüsü ile, (b) görüntüden incelenen profil

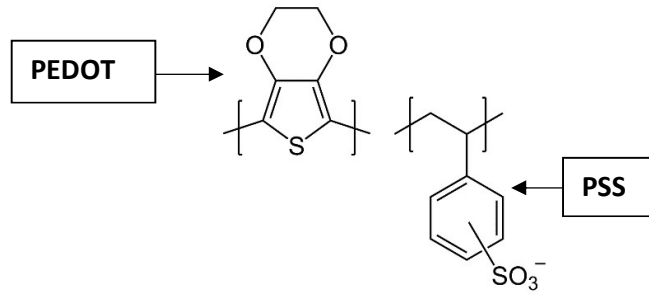
Bu tez çalışmasında, Delta Tech.'den sipariş edilen ve dirençleri 5Ω ila 10Ω arasında değişen ITO altlıkların topografik görüntüleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Morfolojik özelliklerini özetleyecek olursak, ITO yüzeyinin

ortalama pürüzlülük değeri 1.97 nm, ortalama karekök (RMS) pürüzlülük değeri 2.45nm ve ITO adaların ortalama yüksekliği ise 8.00nm'dir. Bununla birlikte optik özellikleri üzerine yapılan çalışmalara göre ITO camlarının ışık geçirgenliği %82 olarak tespit edilmiştir.

2.1.2. PEDOT: PSS

PEDOT:PSS Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) ve poly(4-styrenesulfonate), iki iyonomer polimerin karıştırılması ile elde edilmektedir. PSS'deki fonksiyonel sülfür grupları negatif yükleri taşıırken, PEDOT'daki konjuge polimerler ise pozitif yüklere sahiptir. PEDOT malzemenin PSS ile katılanması, makromoleküler tuz oluşturarak PEDOT'ın iletkenliğini artırır. PSS katkısı ayrıca PEDOT'ın havaya olan kararsızlığını da azaltmaktadır. Böylece PEDOT:PSS'in sulu çözeltisi ile hem kararlı hem de düzgün bir film elde etmek mümkündür.

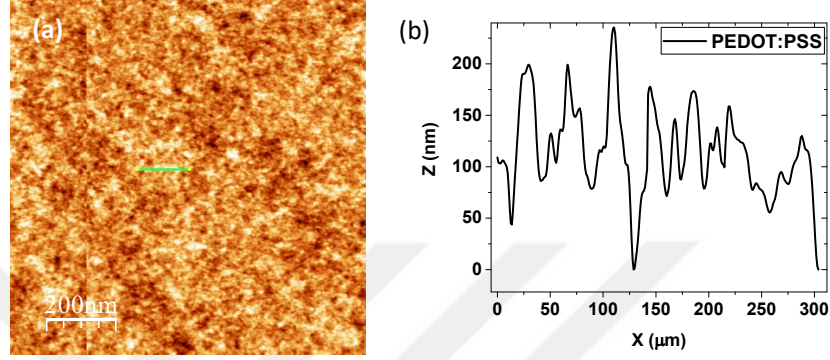
İş fonksiyonu yaklaşık 5.2eV olan PEDOT:PSS, ITO üzerine kaplandığında ITO'nun boşluk enjeksiyon bariyerini düşürdüğünden, organik detektör, OPV ve OLED cihaz üretiminde, iyi bir boşluk iletim malzemesi ve elektron bloke katmanı olarak tercih edilmektedir. ITO ve aktif alan arasında tampon katman olarak kullanılan PEDOT:PSS ayrıca aktif alanda kısa devre akımlarını önlemek amacı ile de etkin bir rol oynamaktadır.



Şekil 2.2. PEDOT:PSS'in kimyasal yapısı

Tez araştırmasında, OPV üretiminde kullanılan Heraeus marka likit PEDOT:PSS'in (P VP AI 4083) yüzey öz direnci 500 ila 5000 Ω/cm^2 ve iş fonksiyonu 5.2eV'tur. AFM topografik görüntüsünden, RMS pürüzlülük 2.12 nm

ve ortalama pürüzlülük 1.65 nm elde edilmiştir. Filmdeki PEDOT:PSS adaları ortalama yükseklikleri ise 11.45 nm olarak kaydedilmiştir.



Şekil 2.3. PEDOT:PSS filmin (a) AFM-topografik görüntüsü ile, (b) görüntüden incelenen profil

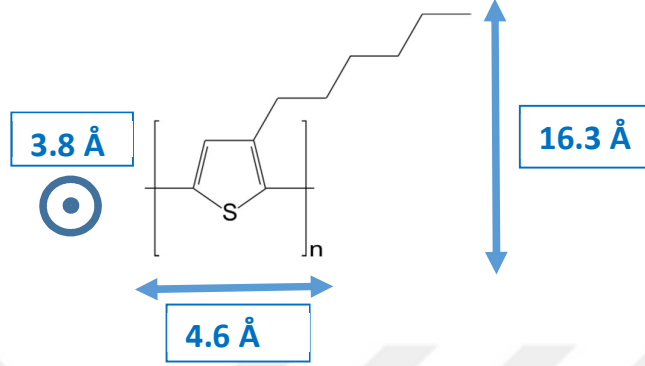
2.1.3. Poli (3-hekziltiyofen 2,5 diyl) (P3HT)

Bir politiyofen türevi konjuge polimeri olan poly(3-hexylthiophene 2,5 diyl), P3HT ($C_{10}H_{14}S$), organik diyot yapılarda yüksek kararlılığı sayesinde tercih edilen bir donör malzemedir. HOMO enerji seviyesi 5.2 eV civarında iken LUMO enerji seviyesi ise 3,5 eV civarındadır. Enerji boşluğunun 1.7eV olması elektromanyetik spektrumda kırmızı bölgede soğurma yapmasına sebep olur. Sınırlandırılmış uzay yük iletimi (SCLC) yöntemi ile boşluk hareketliliği $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak ölçülen P3HT polimerinde eksiton difüzyon uzunluğunun 8.5 nm olduğu bulunmuştur.

P3HT polimer ile yapılan kristalografik çalışmalar neticesinde, tek bir monomerin boyutları; hekzil zinciri doğrultusunda 16.3 Å yüksekliğe, polimer tekrar yönüne doğru 4.6 Å genişliğe, ve π - π etkileşmesi yönünde de 3.8 Å kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

P3HT polimerini bu denli cazip kılan bir başka özelliği ise zayıf çözgen ekleme, yavaş soğutma veya hızlı çözgen buharlaştırma gibi tekniklerle istenilen kalınlık ve uzunlukta organik nanotel/fiber benzeri yapılar elde etmek mümkündür. Bu doğrultuda organik nanoyapıların gelişim süreci, American Dye

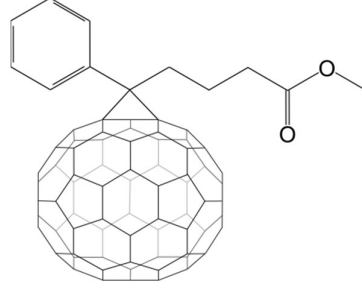
Source, Inc.'dan sipariş edilen kısa polimer zincirli regioregular poli (3-hekzil-tiyofen-2, 5-diyl) kullanılarak incelenmiştir



Şekil 2.4. P3HT polimerinin kimyasal yapısı

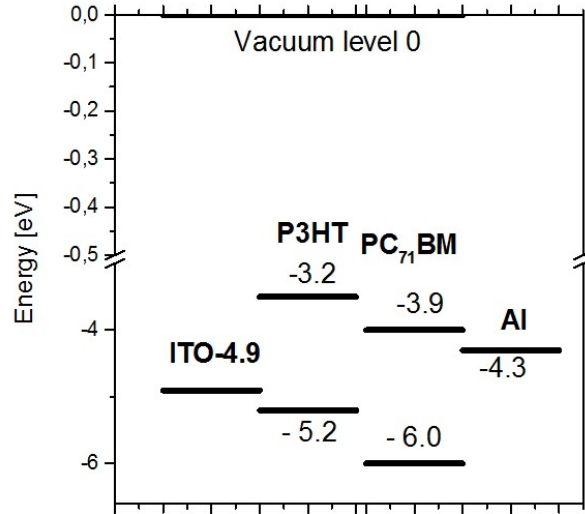
2.1.4. [6,6]-Fenil-C₇₁ butrik asit metil ester (PCBM)

Organik diyotlarda, özellikle OPV’de en fazla kullanılan akseptör malzemesi fulleren türevleridir. Çözelti odaklı araştırmalar ve cihaz üretimi için fonsyonelleştirilmiş fullerenler ile OPV alanında yüksek verim performanları elde edilebilmiştir. Bu anlamda da en yaygın olarak tercih edilen [6,6]-Fenil-C₇₁ butrik asit metil ester (PCBM) molekülüdür. Yapılan araştırmalarda, yalnız PCBM ile oluşturulan filmlerde 10^{-3} cm²/Vs’lik elektron hareketliliği elde edilmişken, donor/akseptör karışımı ile elektron hareketliliği 0.5 cm²/Vs’a kadar çıkarılmıştır. HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla 6.0 eV ve 3.9 eV olan PCBM molekülünün 350 nm ila 600 nm arasında geniş bir soğurma spektrumu vardır. Bu optik ve elektronik özellikleri ile PCBM, donor/akseptör hacimsel heterokavşaklı diyot üretimi için P3HT polimeriyle uyumludur.



Şekil 2.5. PCBM'in kimyasal yapısı

Organik diyotların morfolojiye bağlı elektronik özelliklerinin araştırılmasında kullanılan %99.0 saflıktaki akseptör [6, 6]-Fenil C71 butrik asit metil ester, American Dye Source, Inc.'den getirilmiş ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Literatürde, P3HT:PCBM karışımını ile elektron hareketliliği $7.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ve boşluk hareketliliği $5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak ölçülürken, organik hücre materyallerinde elde edilen en yüksek verim ise %5.16 olmuştur (Mihailetchi et al., 2006).



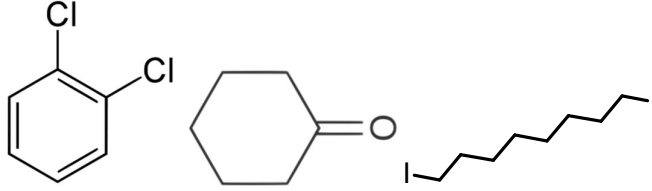
Şekil 2.6. Cihaz yapımında kullanılan malzemelerin enerji diagramı

2.1.5. Çözegenler

1,2-Diklorobenzen (DCB), diğer bir adıyla ortho-Diklorobenzen ($C_6H_4Cl_2$) (Şekil 2.7.(a)), donör ve akseptör malzemeleri çözmek için kullanılmaktadır. Sigma-Aldrich'dan getirtilen susuz (anhydrous) ve %99 saflıktaki DCB, glove-box içerisinde (azot ortamında) ve herhangi bir soygazla müdehale yapılmadan kullanılmıştır.

AKS, Atabay Pharmaceutical Products Inc.'den sipariş edilen Sikloheksanon (CHN) (Şekil 2.7.(b)) çözgeni ise P3HT nanotel oluşturmak amacıyla, zayıf çözgen olarak kullanılmıştır. CHN'un, DCB içerisinde çözülmüş P3HT polimerinin üstüne farklı oranlarda katkılanmasıyla morfolojinin değiştirilmesi hedeflenmiştir.

1,8-Diiodooktan (veya oktametilen diiyodat) (DIO) (Şekil 2.7.(c)) çözgeni ise Sigma-Aldrich'den sipariş çekilmiştir. %97 saflıkta olan DIO, kullanılmadan önce argon'dan geçirilmiş, daha sonra cihaz yapımı için akseptör malzemenin morfolojisini iyileştirmek amacı ile farklı oranlarda katkılanarak kullanılmıştır.



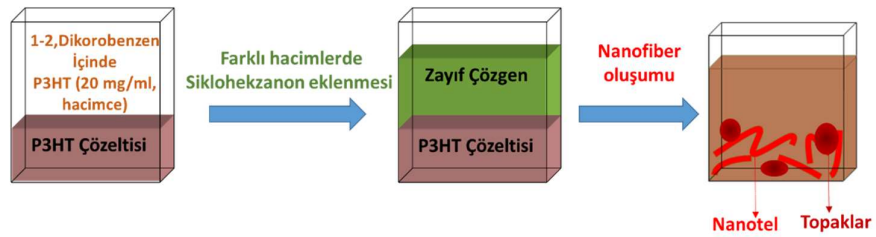
Şekil 2.7. (a) DCB, (b) CHN ve (c) DIO'nun kimyasal yapısı

2.2. P3HT Nanotellerin Hazırlanması

P3HT nanoteller 2 farklı yöntem ile elde edilmiştir. İlk yöntemde 1,2 diklorobenzen içerisinde 20mg/ml konsantrasyonda hazırlanan P3HT çözeltileri önce 45°C'a kadar ısıtılmış, daha sonra, çözeltinin sıcaklığının önce oda sıcaklığına düşmesi beklenmiş, daha sonra sıcaklık sıfır dereceye kadar 1 saatte soğutulmuştur. Morfoloji incelemeleri için sıfır derecedeki ana çözeltiden belli zamanlarda (15 dakika, 30 dakika, 2 saat, 6 saat ve 24 saat) örnekler alınarak mika cam üzerine 4000 rpm' de dönü kaplanmış ve vakum ortamında oda sıcaklığında 1 saat kurutulmuştur.

Nanotel oluşturmak için kullanılan diğer yöntem ise zayıf çözücü ekleme metodudur. Bu metotta AKS, Atabay Pharmaceutical Products Inc.'den getirtilen siklohekzanon zayıf çözücü olarak kullanılmıştır. 1,2-diklorobenzen içinde hacimce 20mg/ml konsantrasyonda hazırlanan P3HT çözeltisi, 45°C sıcaklıkta 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. P3HT çözeltisinin sıcaklığı oda sıcaklığına (<28°C) düştüğünde, üstüne farklı oranlarda siklohekzanon eklendi. Morfoloji çalışması için P3HT çözeltisi:CHN (10:X, X:1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7) oranları incelenirken, cihaz yapımı için P3HT çözeltisi:CHN (10:7) oranı tercih edilmiştir. CHN'un eklenmesi ile çözeltinin rengi turuncu kırmızıdan önce yavaşça kahverengiye daha sonra da koyu mor'a dönmüştür. Renk değişiminin nedeni P3HT polimerlerinin kümeleşerek nanotel oluşturmasındandır. Nanotel oluşumunu incelemek için hazırlanan nanotel çözeltisinden farklı zamanlarda 40µl-örnek alınarak mika cam yüzeyine 4000 rpm'de dönü kaplama uygulanmıştır.

Bölüm 3.5'teki çalışmada ise nanotel-nanotel etkileşmesinden kaynaklı nanotel demetleri birbirinden ayırması incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 20mg/ml konsantrasyonda hazırlanmış P3HT çözeltisi üstüne 10:7 oranında olacak şekilde siklohekzanon eklenmiş ve çözelti 1 gün bekletilmiştir. Hazırlanan P3HT nanotellerin üstüne farklı oranlarda 1,8-diiodooktan (DIO) katkılanarak (nanotel çözeltisi:DIO (100:X, X:2, 4, 6, 8)) ana çözelti 24 saat daha oda sıcaklığında bekletilmiştir.

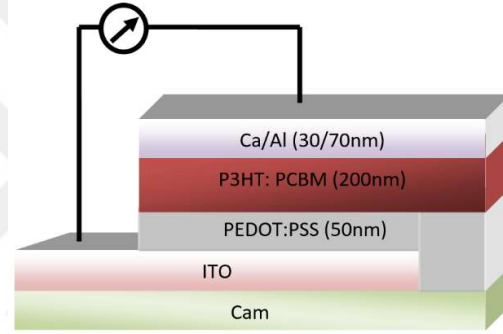


Şekil 2.8. Farklı çözenleri karıştırarak organik nanotelin kendiliğinden düzenlenmesi

2.3. Organik Güneş Hücrelerinin Hazırlanması

Tez çalışması için ITO kaplı cam alt tabakalar Delta Technologies, LTD'den getirildi. ITO kalınlığı 150 ile 200 nm arasında değişen altlıkların ortalama yüzey direnci 4-10 Ω/cm^2 ve transmittansı % 82'nin üstündedir.

Cihaz üretimi için ITO kaplı cam filmlerin bir kenarından, 1 cm'lik ITO alanı hidroklorik asit ile kaldırıldı. Daha sonra alt tabakalar 15 dakika boyunca sırasıyla aseton, isopropil alkol ve saf su ile ultrasonik banyoda temizlenip azot tabancası ile kurutuldu. Temiz altlıklara 10 dakika boyunca, 500 CC'lik oksijen akışıyla, 700 W güç ile oksijen plazma uygulandı. Böylece hem ITO yüzeyi organik kalıntılardan temizlendi hem de yüzeydeki hidroksit gruplarının sayısı artırılarak boşluk iletim malzemesinin ITO yüzeyi ile etkileşimi artırıldı. Boşluk iletim malzemesi olarak kullanılan PEDOT:PSS temiz ITO altlıklara 3000 rpm' de 1 dakika boyunca dönü kaplama metodu ile kaplandı. Su moleküllerinde tutulmak için PEDOT:PSS/ITO filmler 120°C'de 10^{-3} mbar'lık vakum ortamında en az 30 dakika boyunca ısıtıldı.



Şekil 2.9. Güneş hücresi konfigürasyonu

Aktif alan için kullanılan donör malzemesi P3HT, akseptör olarak kullanılan PC₇₁BM polimerleri ve iyi çözücü olarak kullanılan susuz 1,2 diklorobenzen, Sigma Aldrich'ten getirtilmiştir. Geleneksel güneş hücrelerinin üretilmesinde P3HT ve PCBM ayrı viallerde hacimce 20mg/ml konsantrasyonlarda 1,2-diklorobenzen içinde çözüldü. Tüm polimerlerin iyi çözülebilmesi için 45°C'de en az 1 saat karıştırıldı.

P3HT-nanotel çözeltisi yukarıda belirtildiği üzere, oda sıcaklığında 100 µl P3HT çözeltisi üzerine 70 µl CHN eklenerek ve 2 gün bekletilerek hazırlandı. Daha sonra nanotel çözeltisi üzerine PCBM çözeltisi farklı oranlarda (nanotel çözeltisi:PCBM, (1:X, X:1, 2, 3 ve 4) eklenerek karışım oda sıcaklığında 1 gece boyunca düşük devirde karıştırıldı.

DIO katkısının nanotel üzerindeki etkisini incelemek amacı ile P3HT çözeltisinin üzerine CHN eklendikten sonra 1 gün bekletildi. Daha sonra 100 µl-nanotel çözeltilerinin üzerine 2 µl, 4 µl, 6 µl ve 8 µl DIO katkıları eklendi.

Hazırlanan çözeltiler 24 saat daha bekletildi. Son olarak nanotel çözeltisi:PCBM (1:X, X:1, 2, 3 ve 4) oranlarında hazırlanarak karışım oda sıcaklığında 1 gece boyunca düşük devirde karıştırıldı.

Nihayi çözeltiler PEDOT:PSS/ITO üstüne 2000 rpm'de 1 dakika boyunca kaplandı ve 30 dakika boyunca 120°C'de 10^{-3} mbar'lık vakum ortamında tavlandı. Böylece 1,2-diklorobenzen aktif alandan uzaklaştırıldı. En son aktif alan üzerine 30 nm kalınlığında kalsiyum ile 70 nm alüminyum termal buharlaştırma ile kaplandı. Kaplama sırasında vakum 10^{-6} mbar'a kadar düşürüldü. Hem kalsiyumun hem de alüminyumun kaplama hızları 10 nm'ye kadar 0.1-0.2 Å/s daha sonra ise 0.1 Å/s- kademeli olarak 1.0 Å/s'a arttırıldı.

2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu, Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve Analizleri

Bu çalışmada, P3HT nanotellerin gelişim sürecini gözlemlemek ve üretilen cihazların morfolojilerini araştırmak için açık atmosfer koşulunda atomik kuvvet mikroskobu (Ambious Technology Q-Scope 250) uygulandı. Topografik ve faz görüntüleri 48 N/m'lik yay sabitine sahip entegre manivelaya (cantilever) bağlı silikon nitrat tiplerle, 8 µm x 8 µm ve 4 µm x 4 µm'lik ebatta, 1024x1024 piksel çözünürlükte ve kontak dışı mod kullanılarak alındı. Tiplerin çapları 10 nm'den daha azdır ve rezonans frekansları ise 146 ile 236 kHz arasındadır. Görüntüleme esnasında hareketli piezonun lineer olmayan davranışı ve yüzey morfolojisindeki pürüzlülüğe bağlı olarak topografi/ faz görüntülerin çözünürlüğünü etkilemiştir. Bu görüntü bozukluğu analiz parametrelerini de etkilemiştir. Görüntülerdeki hataları indirgemek için WXS (Nanotec) programındaki düzleştirme (flatten) veya pürüzleri giderme (smoothing) gibi filitrelerden yararlanıldı. Ayrıca görüntülerdeki ortalama ada kalınlığı, yüksekliği, pürüzlülüğü gibi analizleri de yine WSX (Nanotec) programı yardımıyla yapıldı.

Taramalı Tünelleme Mikroskobu görüntüleri de AFM'de olduğu gibi atmosfer koşulunda Nanosurf EasyScan sistemi kullanılarak elde edildi. STM'in piezoelektrik görüntüleyicisi grafit ve Au (111) kristali kullanılarak yanal; Au(111) filmin 2.2 Å kalınlığı baz alınarak da dikey kalibrasyonu yapıldı. STM tipleri 0.25-0.2 mm kalınlığındaki Pt/Ir (90%/10%) telinin kesilmesiyle elde edildi, ve tüm görüntüler sabit- akım modunda alındı. Karakteristik görüntüleme şartları 1.7V ile 2.5V'luk bias gerilimde ve 100pA ile 800pA tünelleme akımı

arasındadır. Tüm ölçümlerin analizleri Scanning Probe Image Processor (SPIP) programı kullanarak yapıldı.

2.5. Empedans Spektroskopisi

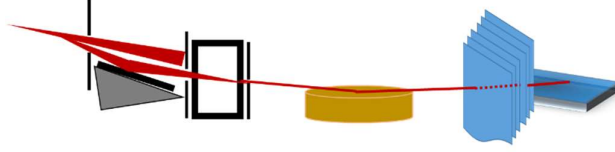
Organik güneş hücrelerinin kapasitans-gerilim ve direnç-gerilim ölçümleri LCR-metre (Agilent HP E4980A) ile yapıldı. Ölçümler glove-box içerisinde azot ortamında ve karanlıkta alındı ve grafikler Origin 8.0 programı ile çizdirildi.

Empedans ve frekansa bağlı kapasitans/direnç ölçümleri empedans spektrofotometrenin IM6 elektrokimyasal iş istasyonu (ZAHNER-Elektrik GmbH) ile elde edildi. Tüm ölçümler azot ortamında ve açık devre koşulunda gerçekleştirildi. Tarama frekansı 100mHz'den 1MHz'e kadardır ve 10mV AC elektriksel pertürbasyonu uygulandı.

Yoğunluk ayarlı foto-akım/foto-voltaj spektroskopisi IMPS/IMPV ölçümleri, OGH cihazları 70°C'de 2 dakika boyunca Surlyn ve cam ile izole edildikten sonra, atmosfer ortamında alındı. Ölçümler için Zahner CIMPS düzeneği kullanıldı. IMPS ölçümü için, ışık kaynağının (beyaz ışık yayan diyot) AC bileşeni foto sensör kullanılarak 2 mW/cm²'den 32 mW/cm²'ye kademeli arttırıldı. Tüm IMPS spektrumlar kısa devre akım durumunda ve 10Hz-100kHz frekans aralığında kaydedildi. IMPV ölçümleri ise açık devre gerilimi koşulunda ve 10Hz-100kHz frekans aralığında alındı.

2.6. X-Işını Kırınımı ve Analizi

P3HT nanotellerin kristal yapı analizi araştırmasında yüksek çözünürlükteki Rigaku Ultima IV X-Ray Difraktometre kullanıldı. CuK- α X-ışınlarının dalgaboyu 1.524 Å ve odaklanan ışının enerjisi 0.8 keV'dur. Detektör olarak scintillation counter kullanıldı ve ölçümler düzlemsel modda (in-plane) Cross-Beam Optics (CBO) kullanılarak alındı. Kendiliğinden organize polimerlerin kristal yapısı hakkında bilgi XRD'nin entegre PDLX yazılımının içinde yer alan kütüphaneden elde edildi.



Şekil 2.10. X-Işını Kırınımında düzlemsel mod

2.7. Spektrofotometre

1,2 Diklorobenzen içinde çözülmüş donör ve akseptörün optik soğurma eğrileri UV/Vis spektrofotometre (Analytic Jena S600 UV/Vis) kullanılarak elde edilirken emisyon spektrumu ise Edinburg Instruments FLS900P'dan getirtilen fotoluminesans spektroskopofotometre ile ölçüldü.

Nanotellerin soğurma davranışını incelemek için hacimce 20mg/ml konsantrasyonda 1,2-diklorobenzen içerisindeki nanoteller iki lamel arasına sıkıştırılarak bakıldı. Böylece hem nanotellerin oluşum sırasındaki değişen özelliklerine hem de değişen çözelti miktarının nanotel oluşumuna etkisine açıklık getirildi.

2.8. Foton-Akım Dönüşüm Verimi (IPCE)

Organik güneş hücrelerinin foto akım dönüşüm verimleri, diğer bir değişle kuvantum verimleri, Enli Tech markasının QE-R modeli ile ölçüldü. Cihazlar atmosfer ortamına çıkarılmadan önce Serlyn ve cam ile 70°C'de izole edildi. 575W'lık metal halide lambadan gelen monokromatik ışın referans silikon fotodiyot ile kalibre edildikten sonra, IPCE ölçümleri 300nm ile 800 nm dalga boyları arasında alındı.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Morfolojinin Araştırılması

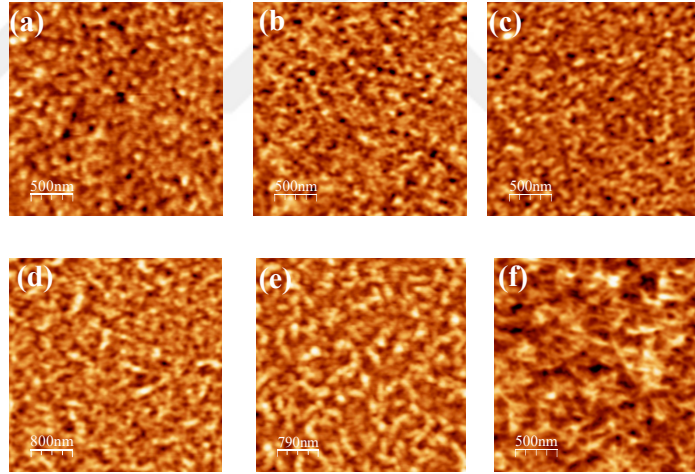
3.1.1 Yavaş soğutma tekniği ile nanotellerin oluşturulması:

Oda sıcaklığında P3HT polimeri DCB içerisinde çözüldüğünde, DCB yapısında bulunan klor ve hidrojen atomları P3HT'deki tiyofen grupları ile etkileşir. Böylece DCB, iki tiyofen arasına düzlemsel olarak yerleşir ve sandviç yapı oluşturarak iki polimeri bir arada tutar. Ancak polimer hekzil zincirleri oda sıcaklığında dahi yüksek titreşimsel harekete sahiptir. Polimer yan zincirlerdeki titreşimsel hareketler, DCB tarafından birbirine yaklaştırılan polimerlerin birbirini itmesine sebep olarak polimerlerin kümelenmesine engel olur (Melis et al., 2011). Polimer zincirlerindeki titreşimsel hareketleri azaltarak nanotel oluşumunu başlatmak için kullanılan en yaygın yöntem polimer çözeltisinin sıcaklığını düşürmektir.

Bu bölümde 1,2-diklorobenzen (DCB) içinde hacimce 20mg/ml konsantrasyonda çözünen P3HT polimerlerinin sıfır derecede zamana bağlı davranışları incelenmiştir. Öncelikle P3HT çözeltisi sıfır dereceye 1 dak/°C hızda düşürülmüş, daha sonra da çözelti sıfır derecede sabit tutulmuştur. Belli zaman aralıklarında çözeltiden 10µl'lik örnekler alınarak mika altlıklar üzerine dönü kaplama metodu ile 3000 rpm'de 1 dakika boyunca kaplanmıştır. Elde edilen P3HT filmleri sıcaklık uygulanmadan atmosfer ortamında kurutulmuştur.

Şekil 3.1.(a) oda sıcaklığındaki P3HT çözeltisinden alınan örnek ile sıfır derecede 15 dakika, 30 dakika, 2 saat, 6 saat ve 24 saat boyunca bekletilen P3HT çözeltisinin mika üzerindeki filmlerinin topografik AFM görüntülerini göstermektedir. Morfolojik analizler ise Tablo 3.1'de özetlenmektedir. Filmlerin ortalama pürüzlülüğünü S_a , karekök ortalama pürüzlülüğünü S_q ve ortalama yüksekliği ise S_z olarak kısaltılmıştır. Topografik sonuçlara göre oda sıcaklığında P3HT'de $S_{a-hacimsel}$:1.16nm' dir. Bunu izleyen ölçümlerde ise $S_{a-15\text{ dak}}$: 0.66 nm, $S_{a-30\text{ dak}}$: 0.62 nm, $S_{a-2\text{ saat}}$: 1.60 nm, $S_{a-6\text{ saat}}$: 2.47 nm ve $S_{a-24\text{ saat}}$: 0.87 nm olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında karekök ortalama pürüzlülükleri ise sırasıyla; $S_{q-hacimsel}$:1.48 nm, $S_{q-15\text{ dak}}$: 0.82 nm, $S_{q-30\text{ dak}}$: 0.78 nm, $S_{q-2\text{ saat}}$: 2.01 nm, $S_{q-6\text{ saat}}$: 3.00 nm ve $S_{q-24\text{ saat}}$: 1.09 nm olarak elde edilmiştir. Pürüzlülük değerlerindeki bu değişimin nedeni zamana bağlı morfoloji değişimine bağlıdır. Hacimsel P3HT

yüzeyinde 120 ± 10 nm çaplı ve 3 ± 5 nm yüksekliğinde dairesel adalar mevcuttur. Çözelti sıcaklığı sıfır dereceye düşürüldüğünde ise bu adaların çaplarının ortalamasının 60 nm'ye düştüğü gözlenmiştir. Bu da yüzey pürüzlülüğünün düşmesine sebep olmuştur. Bunun yanında, 15. dakikanın sonunda P3HT nanotellerin oluşmasının ilk evresi olan ve iki P3HT-hacimsel adacığın arasında bir köprü gibi uzanan yapılar gözlenmektedir. Bu uzantıların uzunlukları 140 ± 20 nm olup, kalınlıkları ise 20 nm ile 40 nm arasında değişmektedir. 30 dakikanın sonunda ise bu köprü gibi yapıların yoğunluğu artmış ve yüzey görüntüsünün ağ-örgüsü gibi gözükmesine yol açmıştır. Bu ağ yapısını oluşturan nanotellerin uzunluk ve kalınlıklarında bir değişiklik olmazken sadece yoğunluğunun arttığı gözlenmektedir. Ancak ağ yapısı arasında çok nadiren de olsa ~ 350 nm uzunlukta ve 30 ± 10 nm kalınlıkta nanoteller seçilebilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda hacimsel halindeki bağımsız P3HT polimerlerin düşük sıcaklığın etkisiyle, zamana bağlı π - π etkileşmesi ile kümeleşme eğilimi gösterdikleri aşıkardır.



Şekil 3.1. 1,2-diklorobenzen içinde çözülmüş P3HT polimeri (a) Oda sıcaklığında ve 0 derecede (b) 15 dakika, (c) 30 dakika, (d) 2 saat, (e) 6 saat ve (f) 24 saat bekletildikten sonra dönü kaplama sonundaki AFM- topografik görüntüleri

2, 6 ve 24 saat sonunda ana çözeltiden alınarak örneklerin dönü kaplamaları morfolojik olarak incelendiğinde, en önemli değişiklikler hacimsel yapının arasında bulunan nanotellerin ortalama boyların zaman bağlı uzaması ve yoğunluklarının artmasıdır. P3HT nanotellerin uzunlukları 2 saatin sonunda 600 nm civarındayken 6. saat sonunda uzunluk 800 ± 200 nm'ye ulaşmıştır. 24 saatin sonunda ise hacimsel P3HT'nin tamamı nanotele dönüşerek yüzeyde yer yer birbiri ile bağlantılı dağınık bir ağ oluşturmuştur. Topografik görüntü alınırken tip, üst üste

binmiş iki nanoteli birbirinden ayıramadığı için 24 saat sonunda hazırlanan filmdeki nanotellerin gerçek uzunluğunu kesin olarak tespit etmek mümkün değildir. Bu sebeple topografik görüntüden sadece yüzeyi kaplayan nanotellerin uzunluklarının 800 nm'nin üstünde olduklarını söyleyebiliriz.

P3HT nanotellerin boylarının ve yoğunluklarının oluşma süresine bağlı artmasına rağmen kalınlıklarının 40 ± 20 nm civarında sabit kalması nanotel oluşumunun nanotel boyu doğrultusunda olduğunu gösterir.

Yukarıdaki sonuçlar doğrultusunda, nanotellerin çekirdeklenmesi çözelti sıcaklığı sıfır derecedeyken 15. dakikada başlamakta ve ilk oluşan çekirdek nanoteller, P3HT hacimsel adaları birbirine bağlayan bir köprü gibi gözükmektedir. Çözelti sıfır derecede daha uzun süre bekletildiğinde, 1,2-DCB çözgeni içerisindeki P3HT polimerleri çekirdek nanotellerin uçları ile etkileşerek bağlanmaktadır. Böylece zamanla nanotellerin boylarının uzamalarına neden olmaktadır.

Tablo 3.1. Diklorobenzen içinde çözülmüş P3HT polimerin 0°C'de bekleme sürelerine bağlı morfolojilerinin parametreleri

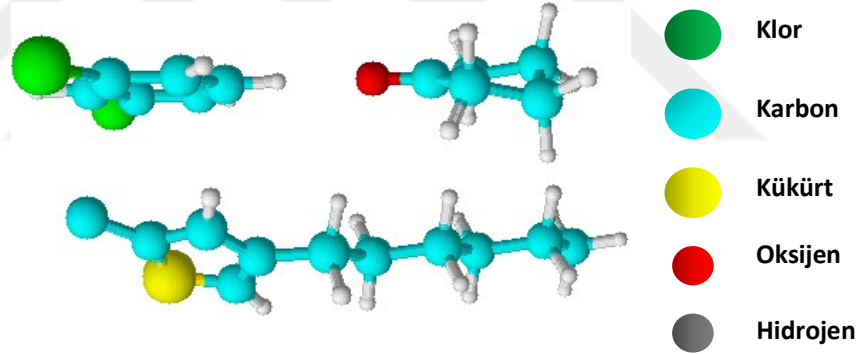
	RMS Pürüzlülük (nm)	Ortalama Ada Genişliği (nm)	Ortalama Yükseklik (nm)	Nanotel Kalınlığı /Uzunluğu(nm)
Hacimsel P3HT	1.48	120±10	4.83	-
15 dk 0°C	0.82	60±10	2.97	30±10/140±20
30 dk 0°C	0.78	60±10	2.21	30±10/350±20
2 sa 0°C	2.01	80±10	6.50	40±20/~600
6 sa 0°C	3.00	80±10	8.99	40±20/~800±200
24 sa 0°C	1.09	60±10	2.95	40±10/~800±<200

3.1.2. Zayıf çözgen ekleme metodu ile nanotellerin oluşturulması:

Yavaş soğutma tekniği ile kontrollü oluşturulan P3HT nanotellerin, OGH, OLED veya organik transistör üretiminde kullanılmasında en büyük dezavantaj, küçük bir sıcaklık değişimi ile polimerler arası bağların kırılıp nanotellerin tekrardan hacimsel yapı oluşturmalarıdır. Oda sıcaklığında nanotellerin

oluşumuna engel olan hekzil grupların titreşimsel hareketini engellemek için kullanılan en yaygın yöntem zayıf çözgen ekleme tekniğidir. Bu teknikte DCB'den daha zayıf çözücülüğe sahip bir çözgen, polimer çözeltisi üzerine eklenir. Zayıf çözücü molekülleri hekzil gruplarla Van der Waals kuvveti ile etkileşir ve onların titreşimsel hareketini kısıtlar. Böylece polimerlerin birbirini itmesini engellenir.

Bu tez çalışmasında zayıf çözgen olarak CHN kullanılarak P3HT nanotel oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ile hesaplamalar göstermiştir ki en uygun bağlanma enerjisine sahip molekül dizilimi Şekil 3.2.'deki gibidir (Kiymaz et al., 2016). CHN'a ait oksijen atomları, hem DCB'deki hidrojen atomları ile hem de polimerin hekzil grubu ile etkileşerek, polimer zinciri üzerinde paralel olarak yerleşir. CHN molekülleri hekzil zincirleri üzerinde bir yapıştırıcı görevi görür ve polimerlerin konjuge omurgalarının istiflenmesine yardımcı olur.

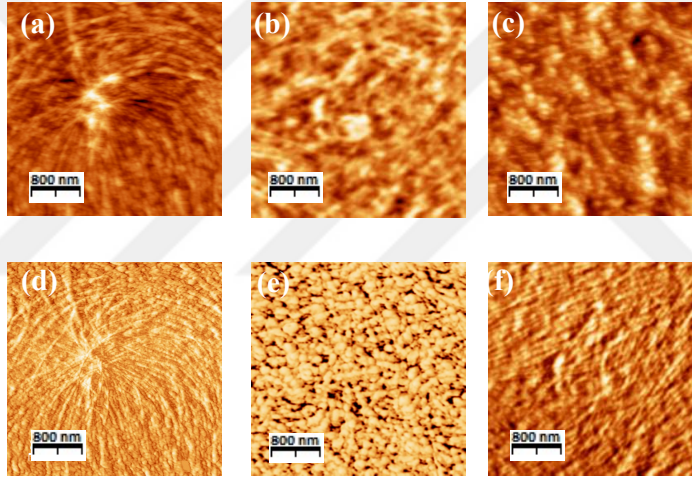


3.1.2.1. CHN oranına bağlı P3HT-nanotellerin büyütülmesi

Bu bölümde DCB içerisinde çözülmüş P3HT içerisine farklı oranlarda CHN eklenmiş ve nanotel gelişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu sayede, CHN miktarına göre nanotellerin gelişim süreleri ve mekanizmaları aydınlatılmıştır. CHN düşük oranlarda kullanıldığında, CHN'un P3HT-hekzil grupları ile etkileşim olasılığı da azalır. Böylece nanotel gelişimi yavaşlar. Ayrıca hazırlanan çözeltide CHN miktarı 10^{-4} ila 10^{-3} mol arasındayken, P3HT-hekzil grubu ise yaklaşık 10^{-2} mol'dür. Böylece düşük oranlı CHN çözeltilerinde, CHN molekülleri nanotel gelişiminde tükendiğinde nanotel gelişiminin seyri de aydınlatılır. CHN miktarının kademeli artması ise nanotel gelişimindeki değişimleri izlememize yardımcı olur.

Bu amaç doğrultusunda DCB içerisinde hacimce 20mg/ml konsantrasyonda hazırlanmış 100µl P3HT çözeltisi üzerine farklı oranlarda CHN eklenmiştir. Zayıf çözgen eklenmeden önce nar çiçeği renginde olan P3HT çözeltisinin rengi, zayıf çözgenin eklenmesi ile zamanla, yukarıdan aşağıya doğru önce kahverengiye ardından da koyu mora dönmüştür. Bu renk değişimi CHN'un vialin altına doğru difüzyonuna ve polimerlerin kümeleşmesinin bir göstergesidir. Hazırlanan çözeltiler 1 ila 3 gün arasında oda sıcaklığında ($>30^{\circ}\text{C}$) bekletilmişlerdir. Morfolojik çalışma için örnekler mica üzerine dönü kaplama ile 4000 rpm'de kaplanmış ve ısıt işlem uygulamadan azot ortamında kurutulmuşlardır. P3HT nanotel filmlerinin gün bazındaki morfolojik analizleri aşağıda verilmiştir.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:10) :



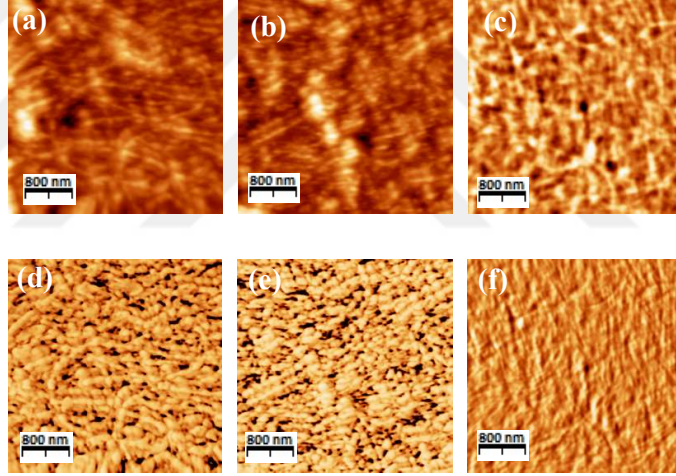
Şekil 3.3. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 10 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri

Toplam çözgen DCB:CHN'un 100:10 oranında olduğu P3HT çözeltisini ele aldığımızda, 1 gün bekletilen ana çözelti ile hazırlanan filmlerin, geniş alanlı AFM-topografik görüntüsünde hacimsel oranının fazla olduğu göze çarparken, film yüzeyinde hacimsel morfoloji arasında oluşmaya başlayan 12 nm ila 35 nm arası farklı kalınlıklara sahip nanotel demeti dikkat çekmektedir. Nanotellerin ortalama yükseklikleri $12\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 'dir. Bazı nanotellerin ucunda ~ 17 nm genişliğinde ve ~ 50 nm uzunluğunda birbirine paralel olarak dizilmiş oval adalar mevcuttur.

İkinci günün sonunda alınan örnekte ise hacimsel yapının yüzeyi baskın olarak kapladığı gözükmemektedir. Bu hacimsel yapının aralarında kalınlıklar ortalama $25\text{nm} \pm 10\text{nm}$ ve yükseklikleri ortalama $7\text{nm} \pm 2\text{nm}$ olan nanoteller seçilebilmektedir. Bazı nanotellerin üstlerinde $\sim 57\text{nm}$ genişliğinde hacimsel P3HT adaları seri bir şekilde dizilmişlerdir.

Üçüncü günün sonunda ise yüzeyde hacimsel P3HT adaları mevcut olmasına rağmen, tüm yüzeyi kaplayan $32.5\text{nm} \pm 2\text{nm}$ kalınlığında ve $6\text{nm} \pm 2.5\text{nm}$ yüksekliğinde homojen nanoteller hem faz hem de topografik görüntüde net olarak seçilebilmektedir. 10 mikrondan daha uzun bu nanoteller birbirine paralel demetler halinde uzanmaktadır.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:20):

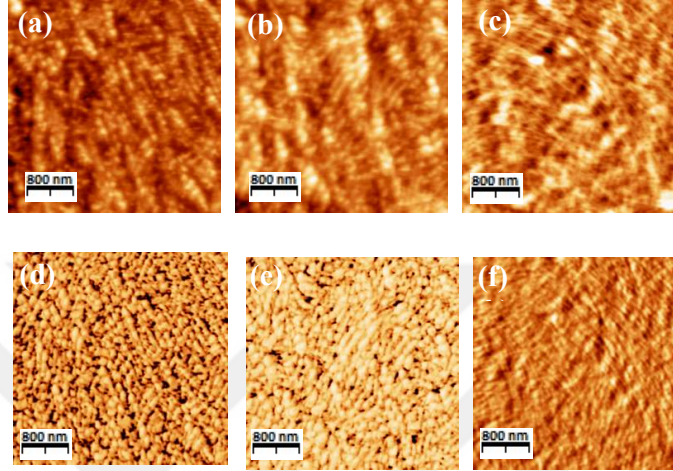


Şekil 3.4. 100 μl P3HT çözeltisi üzerine 20 μl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri

CHN konsantrasyonu hacimce (100:20) (DCB:CHN) oranında arttırılarak, ana çözelti gün bazında bekletildiğinde, hem faz hem de topografik görüntülerinde birbirine paralel uzanmış nanoteller üç farklı günde de açıkça seçilebilmektedir. İlk günün sonundaki çözeltide oluşan nanotellerin kalınlıkları $50\text{nm} \pm 8\text{nm}$ ve yükseklikleri de $12\text{nm} \pm 2\text{nm}$ iken ikinci günün sonunda ise nanotellerin kalınlık dağılımı artarak $50\text{nm} \pm 20\text{nm}$ 'ye çıkmış, yüksekliklerinde ise bir değişme olmamıştır. İlk iki günde de ortalama 200nm ada oluşturan hacimsel P3HT, nanotelleri üzerine dizilmiştir. Üçüncü günün sonunda ise hacimsel adaların sayısı azalmış ve faz görüntülerinde nanoteller daha görünür hale

gelmiştir. Nanotellerin kalınlıkları $68\text{nm}\pm 4\text{nm}$ 'ye çıkmış ancak yüksekliklerinde önemli bir değişiklik olmayarak $11\text{nm}\pm 2\text{nm}$ 'de kalmıştır.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:30):



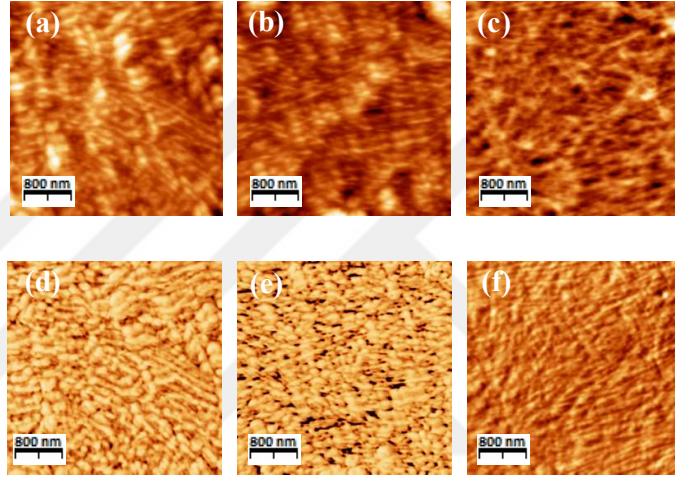
Şekil 3.5. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 30 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri .

DCB: CHN oranı (100:30) olduğunda, 24 saat bekleme süresi olan çözeltide nanotellerin boyları $60\text{nm}\pm 7\text{nm}$ ve yüksekliği ise $12\text{nm}\pm 3\text{nm}$ 'dir. Çözelti bekleme süresi arttıkça nanotellerin hem kalınlığı hem de yükseklikleri azalmıştır. 2. günün sonunda nanotel kalınlığı ve yüksekliği sırası ile $39\text{nm}\pm 4\text{nm}$ ve $10\text{nm}\pm 2\text{nm}$, 3. günün sonunda ise nanotel kalınlığı $40\text{nm}\pm 4\text{nm}$ ve yüksekliği $8\text{nm}\pm 2\text{nm}$ olmuştur. Nanotelin yükseklik değerindeki azalma, zamana bağlı CHN katkısı arttıkça morfolojinin daha düzenli hale geçmesinin bir göstergesidir. 24 saat sonundaki örnekde hacimsel P3HT'den oluşan 14 nm yüksekliğindeki adalar sadece nanotellerin üstlerinde aralıklı biçimde dizilmemiş, ayrıca tüm yüzeye de yayılmıştır. Yüzeyde baskın olan bu adalar da yükseklik analizlerini etkilemişlerdir. İki gün bekleme süresinin sonunda, hacimsel adalarının varlığı azalırken yerine nanotel üzerine yayılmış ve boyları 800nm'ye ulaşan 10nm yükseklikteki daha uzun hacimsel yapılar oluşmaya başlamıştır. Üçüncü günün sonunda ise hacimsel P3HT adaların hem konsantrasyonu daha da azalmış, hem de yükseklikleri $7\text{nm}\pm 1\text{nm}$ 'ye düşmüştür.

Bu sonuçlara göre 24 saat sonundaki hacimsel P3HT adaları nanotellerin ortalama yüksekliğini arttırırken, P3HT nanotel üzerinde seyrek dizilen bu

hacimsel adalar zamana bağı nanotel üzerinde birleşmeye başlamıştır. Bu da nanotellerin ortalama yüksekliklerinin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca çapları ortalama 80 nm olan bu adalar nanotel üzerinde 2. günün sonunda incelmış ve nanotellerin kalınlıklarının da azalmasına neden olmuştur. 3. günün sonunda ise daha daha fazla hacimsel adanın nanotel gelişimine katkısı olduğundan, nanotellerin kalınlıkları tekrardan artmaya başlamıştır.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:40):



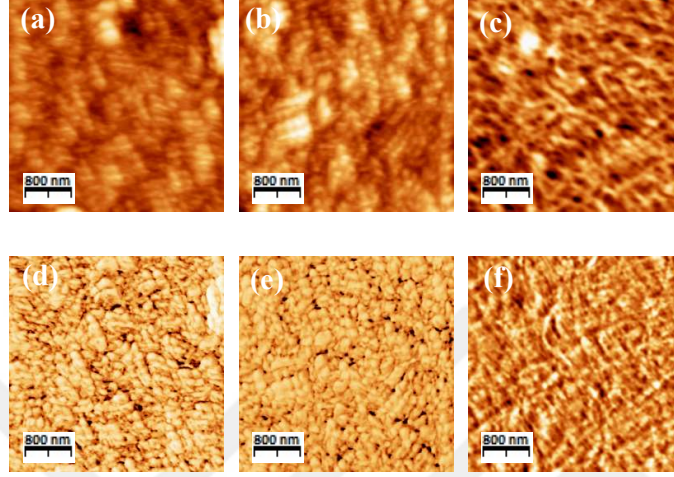
Şekil 3.6. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 40 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri

DCB: CHN (100:40) oranı (100:30) oranı ile kıyaslandığında morfolojideki değişiklikler paralellik göstermektedir. Ana çözelti 24 saat bekletildikten sonra oluşan nanotellerin kalınlıkları CHN miktarının artması ile $45\text{nm} \pm 15\text{nm}$ 'ye yükseklikleri ise $9\text{nm} \pm 1\text{nm}$ 'ye kadar azalmıştır. İkinci gün bekletilen çözeltide ise hacimsel P3HT adaların tekrar oryantasyonu ile nanotellerin kalınlıkları $30\text{nm} \pm 10\text{nm}$ ve yükseklikleri de $7\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 'ye düşmüştür. Üçüncü günün sonunda ise nanotellerin kalınlığı $53\text{nm} \pm 20\text{nm}$ 'ye çıkmış, yükseklikleri ise $6\text{nm} \pm 2\text{nm}$ 'ye inmiştir.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:50)

DCB:CHN (100:50) oranında olduğunda ilk iki gün boyunca hacimsel P3HT adaların varlığı net bir şekilde gözükmemektedir. Aralarda bulunan nanoteller incelendiğinde ise ana çözeltinin 1 günlük bekleme süresi sonundaki nanotellerin

kalınlıkları $40\text{nm}\pm 3\text{nm}$, yükseklikleri de $6\text{nm}\pm 2\text{nm}$ 'dir. İkinci günün sonunda hem nanotel kalınlığı $40\text{nm}\pm 3\text{nm}$, hem de yükseklik $6\text{nm}\pm 1\text{nm}$ olarak sabit kalmıştır.



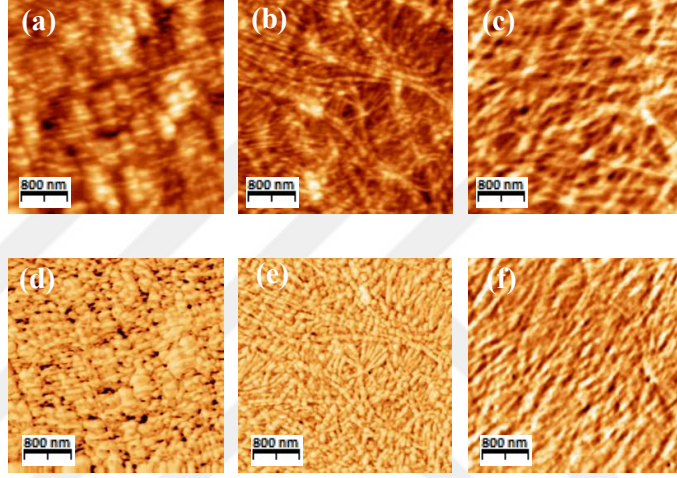
Şekil 3.7. 100µl P3HT çözeltisi üzerine 50 µl CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri

Üçüncü günün sonunda yükseklikte herhangi bir değişme gözlenmezken, nanotel kalınlığı $38\text{nm}\pm 3\text{nm}$ 'ye düşmüştür. DCB:CHN (100:40) oranında olduğu gibi, CHN miktarı arttıkça nanotellerin kalınlıklarında azalma söz konusudur. Ancak diğer oranlarda üçüncü günde nanotel kalınlığı artarken (100:50) oranında azalma gözlenmiştir. Bu durum ise çözelti içerisindeki nanotel sayısı ile açıklanabilir. CHN miktarı belli bir oranın altında iken nanotel gelişimi, hacimsel P3HT'lerin nanotellerin üstünü sararak onları kalınlaştırması yönündedir. CHN miktarını arttırmak, çekirdek-nanotel oluşma olasılığını arttırmak ve buna bağlı birim başına düşen çekirdek nanotel sayısını da arttırmak anlamına gelmektedir. Yani bir kısım P3HT polimerleri hacimsel yapı oluşturarak, nanotel kalınlığına katkı sağlarken, bir kısım P3HT polimeri ise çekirdek nanotel oluşturmaya devam etmiştir. Ana çözeltide kalınlığa etki eden hacimsel P3HT'lerin oranı azaldığından, daha ince nanoteller elde edilmiştir.

DCB içerisinde P3HT:CHN (100:60)

DCB:CHN oranı (100:60)'a çıkarıldığında, nanotel gelişiminin hızlandığı görülmektedir. Her üç bekleme süresinde de oluşan nanotellerin yükseklikleri $4\text{nm}\pm 1\text{nm}$ olarak elde edilmiştir. Kalınlıkları ise anaçözeltiyi bekletme süresine

göre sırayla, nanotel kalınlığı 1. gün = $39\text{nm} \pm 5\text{ nm}$, nanotel kalınlığı 2. gün = $39\text{nm} \pm 5\text{ nm}$ ve nanotel kalınlığı 3. gün = $36\text{nm} \pm 5\text{ nm}$ olarak tespit edilmiştir. Hacimsel P3HT adaların oranı daha 2. günde büyük ölçüde azalmış, nanotel konsantrasyonu hacimsel yapıların oranına kıyasla baskın olmuştur. Üçüncü günün sonunda ise tüm film yüzeyi kalınlıkları 31nm 'ye kadar azalan nanoteller ile kaplanmıştır. Nanotellerin birçoğu birbirine yaklaşık 25nm uzaklıkta paralel doğrultuda uzanmıştır.



Şekil 3.8. $100\mu\text{l}$ P3HT çözeltisi üzerine $60\mu\text{l}$ CHN eklendikten sonra gün bazında bekletilerek oluşturulan nanoyapıların AFM görüntüleri. . (a) 1. gün, (b) 2. gün ve (c) 3. güne ait topografik görüntüleri ve (d) 1. gün, (e) 2. gün ve (f) 3. güne ait faz görüntüleri

3.1.2.2. P3HT-çözeltisi:CHN (100:70)

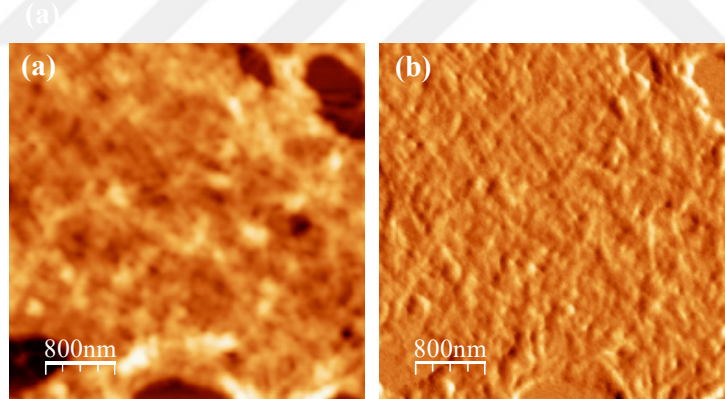
Bu bölümde, gerek nanotel oluşumunun hızlı olması, gerekse nanotel kalınlığının OGH üretimi için ideal olması sebebiyle, P3HT çözeltisi:CHN (100:70) oranında hazırlanan nanotellerin analizleri detaylı olarak ele alınmıştır. Öncelikle nanotel gelişim mekanizmasının makro boyutta aydınlatılması amacı ile hazırlanan nanotel çözeltisi dakika bazında incelenmiş, daha sonra ise nanotel gelişimi gün bazında incelenerek cihaz üretiminde en ideal morfoloji tespit edilmiştir.

Nanotel gelişim analizi için ana çözelti hazırlandıktan sonra, 1 saniyeden 30 dakikaya kadar belli zaman aralıklarında 10 mikrolitre lik örnekler alınarak, temiz mika cam atlıkların üstüne 4000 rpm hızda 1 dakika boyunca dönü kaplama metodu ile kaplanmıştır. Elde edilen filmler, herhangi bir ısıtma işlemi

uygulanmadan en az 15 dakika kurutulduktan sonra topografik görüntüleri incelenmiştir.

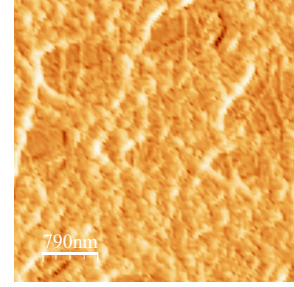
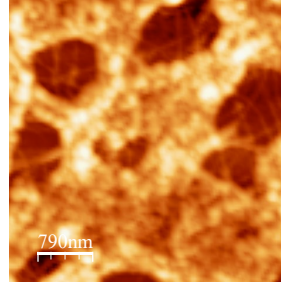
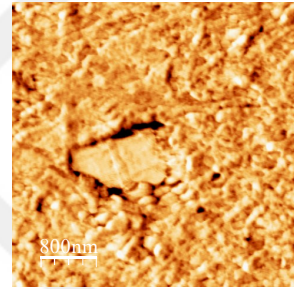
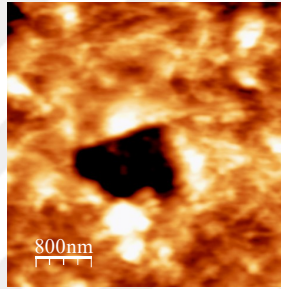
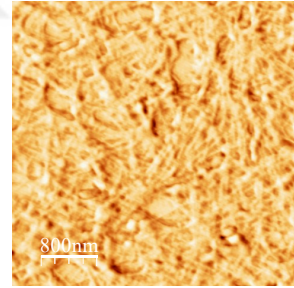
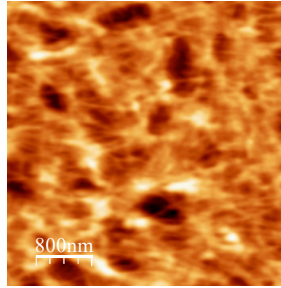
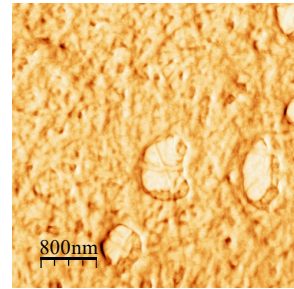
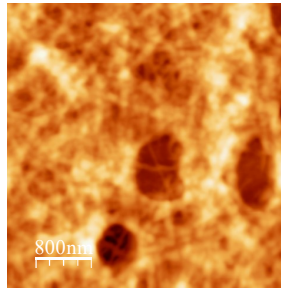
İlk saniyede CHN zayıf çözgeni daha polimerlerin arasına yeterince sızamadığından, örnek CHN ile P3HT:DCB arayüzeyinden alınmıştır. Şekil 3.9. çözeltilerin arayüzeyinde oluşan ilk nanotelleri göstermektedir. P3HT nanotellerin boyları 10 μm 'yi geçerken yarıçapları ise $40\pm 5\text{nm}$ civarındadır. Nanoteller bir ağ gibi tüm yüzeye yayılarak 1.1 nm RMS pürüzlülükte bir alan oluşturmuştur. Bu sonuçlara göre çekirdek organik nanoteller zayıf çözgen eklenmesi ile anlık olarak (mikron saniye mertebesinde) ara yüzeyde oluştuğunu işaret etmektedir.

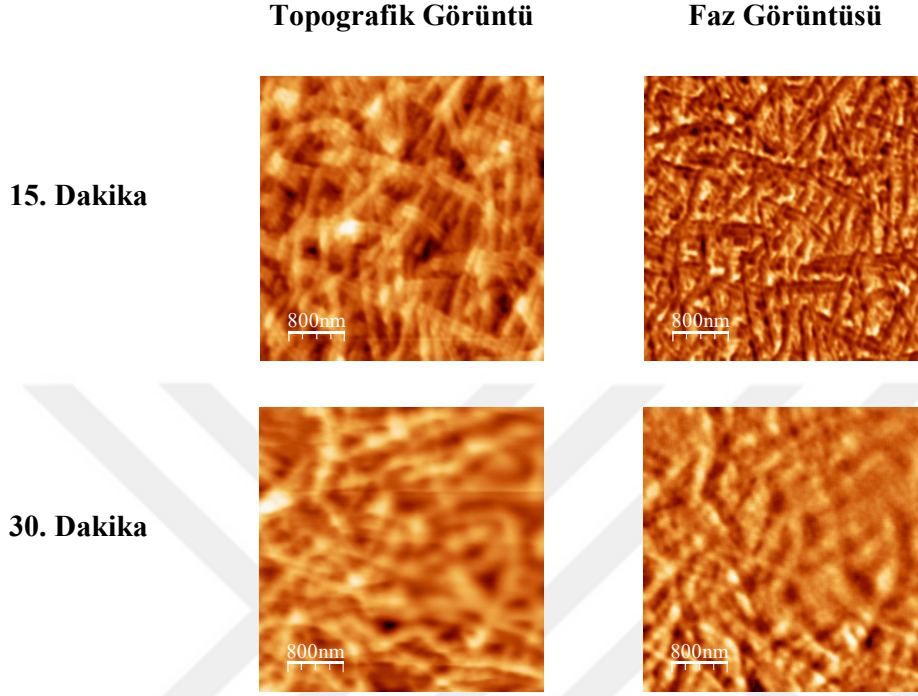
Ayrıca AFM görüntüsünde, 200nm ile mikrona ulaşan farklı genişliklerde ve ortalama 25 nm derinliğinde çukurlar göze çarpmaktadır. Kramer ve çalışma arkadaşları, araştırmalarında bu geniş çukurların CHN'dan kaynaklandığını öne sürmüşlerdir (Kramer et al., 2013). Zayıf çözgen polimer çözeltisi içerisinde yayılmadan önce küçük kümeler halinde bulunmakta ve dönü kaplama esnasında da CHN, film yüzeyinden kayıp uzaklaşmakta ve yerine bu çukurları bırakmaktadır.



Şekil 3.9. CHN ile P3HT çözeltisinin arayüzeyinden alınan örneğin (a) topografik ve (b) faz görüntüsü

Şekil 3.10. nanotel çözeltinin bekletilme süresine bağlı olarak nanotel gelişimini ve yüzey morfolojisinin değişimini göstermektedir. Şekil 3.10.'a göre, 1 dakikalık bekleme süresinin sonunda, yüzeyi ağ gibi saran ve kalınlıkları $29\pm 6\text{nm}$ civarında değişen ince nanoteller gözükmemektedir. Ayrıca bu nanoteller çapları 200 nm ile 1 μm arasında değişiklik gösteren çukurların arasında da net bir biçimde seçilebilmekte ve sanki iki ayrı tabakanın üst üste bindiği izlenimini vermektedir. Üst tabakadaki mevcut nanotellerin aralarında ve üstünde çapları $120\pm 20\text{nm}$ ve yükseklikleri ortalama 10 nm olan P3HT hacimsel yapıya ait adalar

Topografik Görüntü**Faz Görüntüsü****1. Dakika****2. Dakika****4. Dakika****8. Dakika**



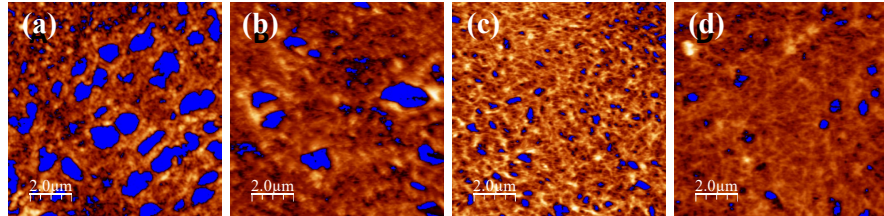
Şekil 3.10. Zayıf Çözgen Ekleme Tekniği: 70µl Sikloheksanon'un 100µl Diklorobenzen'de çözülüş P3HT'nin Üstüne Eklendikten Sonra Zamana Bağlı AFM Görüntüleri. Sol taraftakiler topografik, sağ taraftakiler ise faz görüntüleri

bulunmaktadır. Bu da ana çözeltide, nanotel gelişimine katılmamış serbest P3HT polimerlerin olduğunu gösterir. İkinci dakikanın sonunda alınan ana çözgenin yüzeyi incelendiğinde, nanotelerin kalınlıklarının 26 nm ile 100 nm arasında geniş bir dağılıma sahiptir. AFM faz görüntüsünde daha net ayırt edilebilen ve ortalama genişlikleri 44 nm olan nanoteller, hem derin çukurlar arasından hem de yüzeye yayılmış olarak gözlenmiştir. Yüzeyde nanotel konsantrasyonunda fark edilebilir bir artış olmasına rağmen, yüzeyde hala daha nanotel oluşumuna katılmamış hacimsel yapıların varlığı söz konusudur.

Dördüncü dakikanın sonunda, ortalama nanotel kalınlığı 30 nm ile 150 nm arasında değişkenlik göstermiş, çoğunluğu oluşturan nanotellerin çapları 50 nm olarak hesaplanmıştır. Faz görüntüsünde en dikkat çekici nokta, bazı nanotellerin birbirlerinden sadece 10 nm uzaklıkta ve birbirlerine paralel olacak şekilde uzanmaktadır. Bu durum nanoteller arasındaki π -etkileşmesi sonucu, nanotellerin demet oluşturma eğiliminin başlamasının bir işaretidir. Görüntülerde ayrıca hacimsel yapıların varlığı yok denecek kadar azalmış ve sekizinci dakikanın

sonunda artık kaybolmuştur. Sekizinci dakikada, nanotel demetleri birbirine yaklaşmış ve tek bir nanotel gibi gözükerek, kalınlık dağılımının homojen gibi gözükmesine sebep olmaktadır. Bazı nanotel demetlerinin kalınlığı 150 nm'ye kadar ulaşmış ve hem topografik hem de faz görüntüsünde nanotellerin tüm yüzeye yayılmıştır. Faz görüntüsüne göre demetleri oluşturan nanotellerin ortalama genişliği 53 nm civarındadır. İleriki dakikada ise nanotellerin birbiri ile etkileşerek yeni demetleri oluşmaya devam etmiştir. Bunun en açık örneği de 15. ve 30. dakikalarda gözükmemektedir. Oluşan demetler, nanotel genişliği hesabında sapmalara neden olmaktadır. Demet oluşturmaya bağımsız nanoteller incelendiğinde, 15. dakikada nanotellerin ortalama kalınlığı 70 nm civarında, 30. dakika sonunda da nanotellerin ortalama kalınlığının 90 nm civarında olduğu tespit edilmiştir.

Zamana bağlı olarak derin çukurların değişimini 10 μm X 10 μm 'lik geniş topografik görüntüde incelediğimizde, 1 dakikalık bekleme süresinde oluşan derin ve geniş çukurların, tüm yüzeyin % 23.04'ünü kapladığı tespit edilmiştir. 2 dakika, 4 dakika ve 8 dakikalık bekleme süresi sonucunda bu çukurların yüzeyi kaplama oranı sırasıyla %16.39, %10.13 ve %1.56 olarak azalmıştır. 15. dakikadan sonra çukurlar tamamiyle yüzeyden kaybolmuş ve yüzeyin nanoteller ile kaplanmış. Zamana bağlı nanotel konsantrasyonu artarken derin çukurların da azalması, zayıf çözgen CHN'un nanotel oluşumu ve gelişimine katkıda bulunarak CHN molekül konsantrasyonunun zamanla azalmasına işaret etmektedir.



Şekil 3.11 (a) 1 dakikalık (b) 2 dakikalık (c) 4 dakikalık ve (d) 8 dakikalık bekleme sürelerine göre nanotel filminde oluşan derin çukurların topografik analizi

Tablo 3.2. , Şekil 3.10.'da yer alan filmlerin, S_a (ortalama pürüzlülük), S_q (karekök pürüzlülüğü) ve S_z (farklı on noktadan hesaplanan ortalama film yüksekliği) analizleri özetlenmektedir. CHN/P3HT:DCB arayüzeyinden anlık olarak alınan örneğin filminde S_a 1.1 nm olarak hesaplanırken, bekletilme süresi 1 dakikadan 30 dakikaya kadar olan örneklerde pürüzlülük sırasıyla; $S_{a-1 \text{ dakika}} = 6.6$

nm, $S_{a-2 \text{ dakika}} = 9.8 \text{ nm}$, $S_{a-4 \text{ dakika}} = 10.3 \text{ nm}$, $S_{a-8 \text{ dakika}} = 11.5 \text{ nm}$, $S_{a-15 \text{ dakika}} = 6.1 \text{ nm}$ ve $S_{a-30 \text{ dakika}} = 1.2 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur.

Hem S_a değerlerinin hem de S_q değerlerinin “8. dakika” bekleme süresine kadar artıp “15. dakika” dan sonra da azalmasının nedeni, ortalama yükseklik ile geniş derin çukurların bir sonucudur. İlk dakikalarda, CHN’un ana çözelti içerisinde oluşturduğu çukurların varlığı baskın iken 8. dakikaya doğru hem çukurlar hem de nanotellerin üstüste binmesi ile oluşan tepeler pürüzlülüğe katkıda bulunmuştur. 15. dakikanın sonunda CHN’dan kaynaklı çukurların varlığının kaybolması ile daha düzgün bir film yüzeyi elde edilmiş, bunun sonucunda da pürüzlülük ve ortalama yükseklik değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Çözelti içerisinde morfoloji hem gelişmeye ve hem de iyileşmeye devam etmiş ve 30. dakika sonunda $S_q : 1.5 \text{ nm’ye}$ ve $S_z : 12 \text{ nm’ye}$ kadar inmiştir.

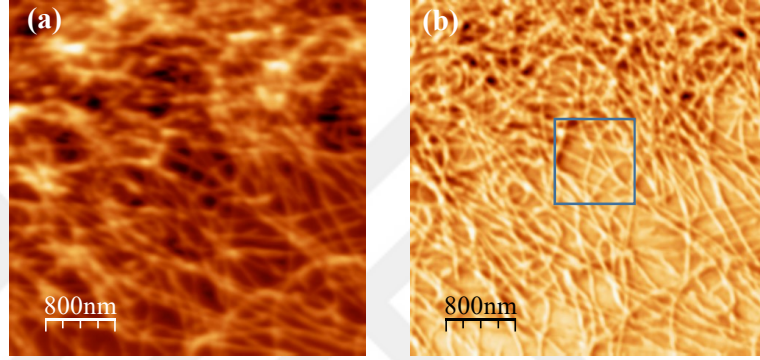
Tablo 3.2. P3HT-nanotelçözeltisi:CHN (100:70) oranlı çözeltinin dakika bazında bekleme sürelerine bağlı morfolojik parametreleri

	$S_a \text{ (nm)}$	$S_q \text{ (nm)}$	$S_z \text{ (nm)}$	Ortalama nanotel kalınlığı (nm)
1 saniye	1.1	1.5	15.6	40
1 dakika	6.6	8.7	64.5	29
2 dakika	9.8	12	70	44
4 dakika	10.3	13	93.8	50
8 dakika	11.5	15	121	53
15 dakika	6.1	7.5	48	70
30 dakika	1.2	1.5	12	90

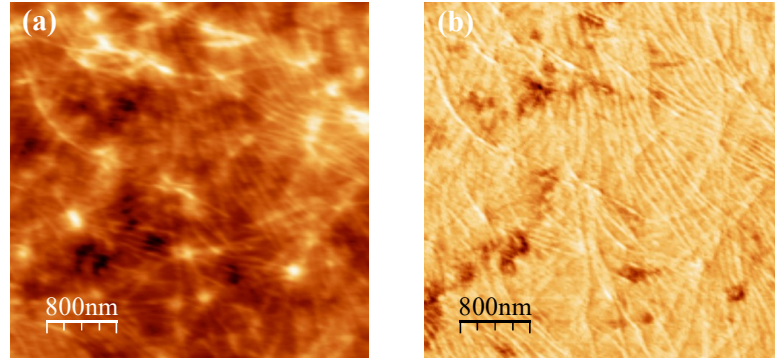
Sonuç olarak, nanotel oluşumu dördüncü dakikanın sonuna kadar devam etmekte ve dördüncü dakikadan sonra serbest P3HT polimerlerin konsantrasyonu azaldığı için nanotel oluşumu yavaşlamaktadır. Nanoteller arasındaki en göze çarpan sonuç zamana bağlı olarak kalınlıklarının artmasıdır. Bunun arkasında yatan nedeni, çekirdek nanotellerin CHN/P3HT çözeltisi arayüzeyinde oluşması ve serbest P3HT polimerlerin ise bu çekirdek nanotellere π - π etkileşmesi ile yandan katılması şeklinde yorumlayabiliriz. Sekizinci dakikanın sonunda P3HT nanoteller, π -elektron bulutu yüzünden Van der Waals kuvvetleri sayesinde birbirleri ile etkileşmeye başlayıp demetler oluşturmaya başlamıştır.

OGH üretiminde kullanılmak üzere hazırlanan nanotel çözeltisi oniki saat ile sekiz gün arasında belirli zamanlarda bekletilmiş ve nanotellerin morfolojik değişimleri incelenmiştir.

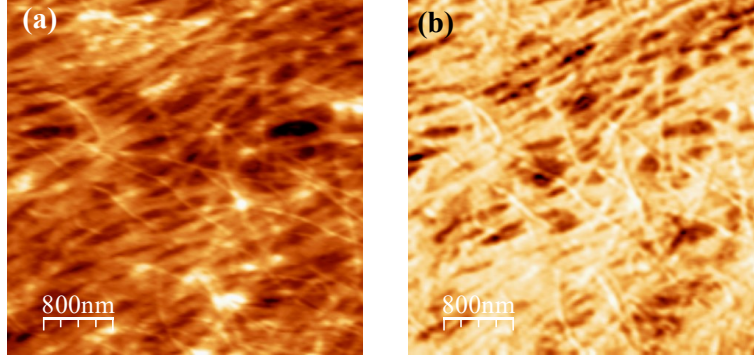
Şekil 3.12., 12 saatin sonunda oluşan nanotellerin topografik ve faz görüntülerini göstermektedir. P3HT nanoteller ile kaplı filmin ortalama pürüzlülüğü 6.15 nm, RMS pürüzlülüğü ise 7.72 nm'dir. Ortalama çapları 60 nm olan nanoteller boğumlu bir yığın oluşturmuşlardır. Bu kümenin oluşturduğu



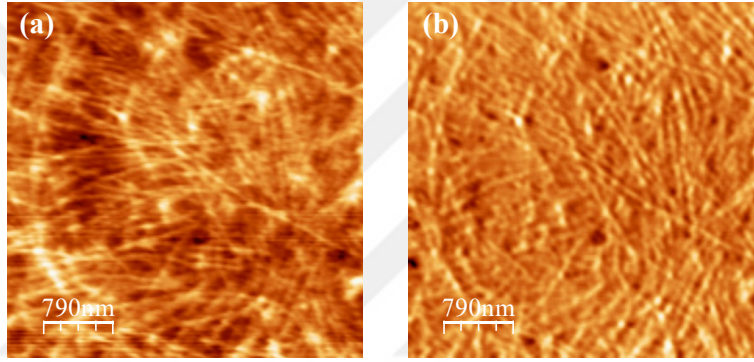
Şekil 3.12. P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 12 saat beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri



Şekil 3.13 P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 24 saat beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri



Şekil 3.14.P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 2 gün beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri

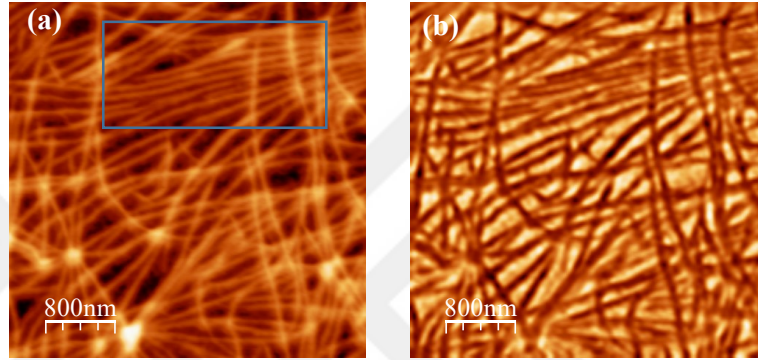


Şekil 3.15.P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 3 gün beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri

ortalama yükseklik ise 33 nm'dir. Çapları 50nm olan ince nanotellerin yükseklikleri 5 nm civarında seyrederken, 70 nm çaptaki kalın nanotellerin ortalama yükseklikleri de 11 nm'ye ulaşmıştır. Faz görüntüsüne göre, bazı nanoteller yer yer çatallaşarak ayrılmakta veya üst üste binerek tek bir tel gibi gözükmemektedir. Bu da onların bazı bölgelerde demet oluşturdukları bazı bölgelerde ise nanoteller arası π - π etkileşimi ile nanotellerin planerizasyona doğru ilerlediğini göstermektedir.

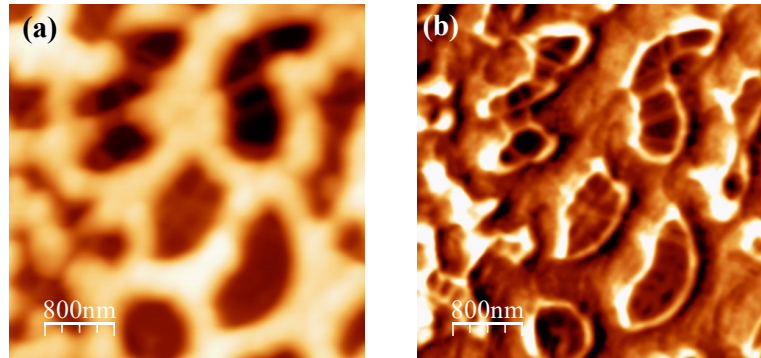
Şekil 3.13.ise çözelti içinde 24 saat bekletilen P3HT nanotellerin morfolojisini göstermektedir. Film yüzeyinde nanoteller birbirine ortalama 20 nm mesafe ile paralel durmakta, ve kimi yerde yine üst üste binmektedir. Nanotellerin kalınlıkları ortalama 45 nm'de seyretmiş, ortalama yükseklikleri ise 3.5 nm'yi bulmuştur. Kalınlık ve yükseklik dağılımı daha homojen olan filmde, ortalama pürüzlülük de 2.96 nm'ye ve RMS pürüzlülük de 3.90'a düşmüştür. Ortalama film yüksekliği ise 11.63 nm olarak hesaplanmıştır.

İkinci (Şekil 3.14) ve üçüncü gün (Şekil 3.15) sonunda, nanotellerin kalınlıkları ve yüksekliklerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. İkinci gün sonunda nanoteller ortalama 45 nm kalınlıkta ve 6 nm yükseklikteyken, üçüncü gün sonunda ise kalınlıkları 48 nm ve yükseklikleri ise 6 nm civarında olmuştur. Bunların yanında film pürüzlülüğündeki düşme devam etmiştir. İkinci günün sonunda ortalama ve RMS pürüzlülüğü sırasıyla 2.63 nm ve 3.41nm olmuştur. Üçüncü günde ise ortalama pürüzlülük 2.29 nm iken RMS pürüzlülük ise 3.01 nm'dir.



Şekil 3.16.P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 4 gün beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri

Dördüncü günün sonunda (Şekil 3.16.), ortalama kalınlıkları 50 nm ve yükseklikleri ise 8 nm olan çok sayıda nanoteller birbirine yaklaşık demet oluşturmaya başlamıştır. Bu sebepten dolayı nanotellerin üst üste binme olasılıkları da artmış, bu da film pürüzlülüğünü arttırmıştır. Filmlerin hesaplanan ortalama pürüzlülüğü 7.70 nm'ye, RMS pürüzlülüğü ise 10.10 nm'ye kadar çıkmıştır.



Şekil 3.17.P3HT çözeltisi:CHN (100:70) karışımını 8 gün beklettikten sonra alınan (a) topografik ve (b) faz görüntüleri

Sekiz günün sonunda, nanotel-nanotel etkileşiminin yüksek olması, film yüzeyinin fiber ağlar ile kaplanmasına yol açmıştır (Şekil 3.17.). Bu fiberlerin ortalama yüksekliği 110 nm, ortalama genişliği ise 400 nm civarındadır. Faz görüntüsünden fiberlerin üstünde, birbirine paralel nano-uzantıların olduğu nadiren seçilebilmektedir. Ayrıca fiberlerin oluşturduğu $1 \mu\text{m}^2$ alanlı derin çukurların içerisinde de yükseklikleri 10 nm'yi bulan ve kalınlıkları ortalama 40 nm olan nanotellerin varlığı göze çarpmaktadır.

Tablo 3.3. P3HT-nanotelçözültisi:CHN (100:70) oranlı çözeltinin gün bazında bekleme sürelerine bağlı morfolojik parametreleri

P3HT nanotel çözültisinin bekleme süresi	Sq (nm)	Sa (nm)	Sz (nm)	Ortalama nanotel kalınlığı (nm)
12 saat	7.42	5.88	17.61	60
1 gün	3.90	2.96	11.63	45
2 gün	3.41	2.63	16.30	45
3 gün	3.01	2.29	13.25	48
4 gün	10.10	7.70	34.47	50
8 gün	47.32	40.07	139.93	40 (fiber:400)

3.1.2.4. CHN miktarına ve zamana bağlı nanotel gelişiminin özeti

Tüm CHN oranlarını, topografik ve faz görüntülerine incelendiğinde, P3HT-çözültisi:CHN (100:X,X:1, 2, 3, 4 ve 5) oranlı çözeltiler 3 gün bekletildikten sonra nanotel oluşumlarını tamamlamışlardır. 48 saat ve altındaki sürelerde bir kısım nanotellerin üzerlerinin hacimsel P3HT yığını ile kaplı olduğu görülmektedir. Bu hacimsel P3HT adaların boyutları yaklaşık olarak 90 ± 10 nm civarında değişmektedir. P3HT-çözültisi:CHN (100:60) oranlı karışımda nanotel oluşumu 2 günde tamamlanırken, P3HT-çözültisi:CHN (100:70) oranlı karışımda ise serbest P3HT polimerlerin tükenmesi sadece 12 saati almıştır.

Nanotellerin gelişim mekanizmasını genel olarak özetlersek:

- CHN miktarının az olduğu konsantrasyonlarda nanotel gelişim mekanizması da yavaş olmaktadır. Oluşan çekirdek nanotellerin üstünde

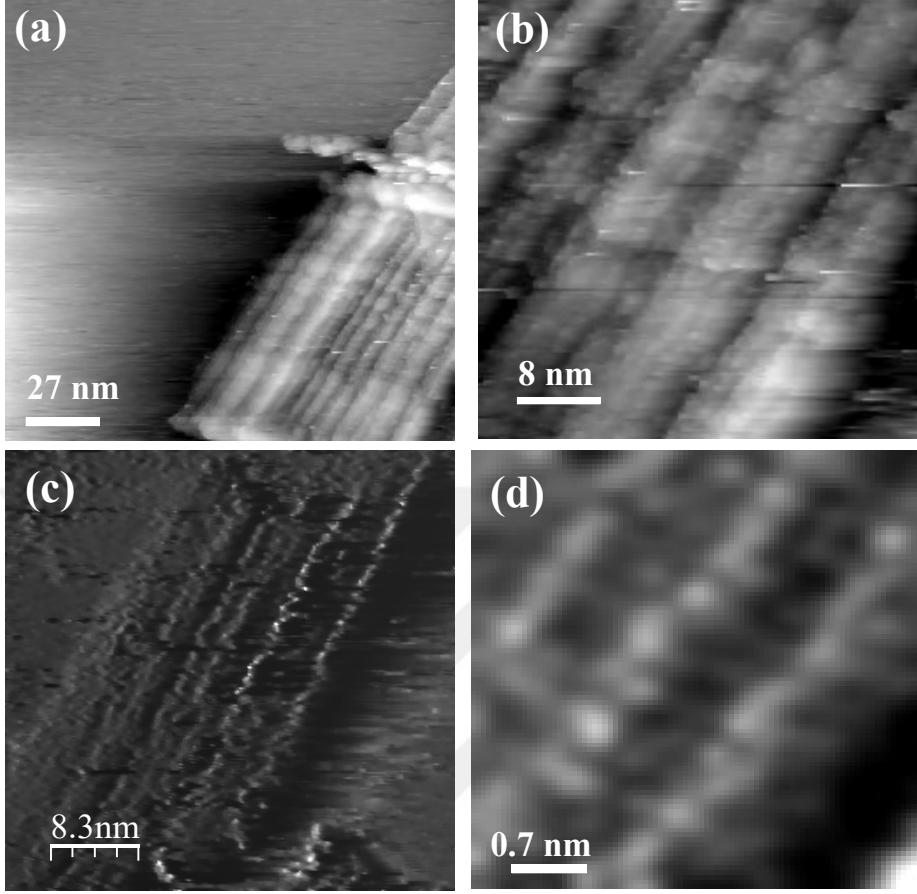
belirli aralıklarla serbest P3HT kümeleri mevcuttur. Zamanla bu hacimsel polimer kümeleri nanotel üzerinde yayılmış ve π - π etkileşmesiyle nanotellerin kalınlığını arttırmıştır.

- Zamana bağlı olarak hem yeni nanoteller oluşmaya devam etmiş, hem de ilk oluşan nanoteller kalınlaşmıştır. Bu da nanotel kalınlık dağılımının geniş olmasına yol açmıştır.
- Hacimsel yapılar tükenirken yakın ve çözelti içerisindeki serbest P3HT polimerler varlığı azalırken, nanotel-nanotel etkileşmesi gözlenmeye başlamış ve nanoteller demetler oluşturmuştur.
- 8 gün bekleme süresi sonunda ise nanotel demetleri 400 nm kalınlıkta fiber oluşturmuştur.

3.2. Taramalı Tünellemeli Mikroskop (STM) Analizi:

Bir nanotelde P3HT polimerlerin diziliminin detaylı görüntülenmesi için yüksek çözünürlükte taramalı tünellemeli mikroskop (STM) kullanılmıştır. Şekil 3.18., yüksek kaliteli pirolitik grafit üzerine kaplanmış nanotel demetini göstermektedir. Şekil 3.18 (a)'daki görüntüde 100 nm kalınlığa sahip bir nanotel incelenmiştir. P3HT nanotel'in parçası büyütülerek tarandığında, nanotelin yaklaşık 8 nm kalınlığında demetlerden oluştuğu (Bkz. Şekil 3.18.(b)) ve her bir nanotel arası 0.7 ± 0.3 nm uzaklıkta olduğu tespit edilmiştir. Tip akımı görüntüsünde, S- şeklindeki polimerlerin birbirine paralel durması nanotel kalınlığının π - π etkileşmesine bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 3.18.(d)'de daha parlak olan noktalar tiyofen gruplarına işaret ederken, daha koyu bölgedeki uzantılar ise P3HT'nin hekzil zincirlerini göstermektedir.

Görüntülere göre $8 \pm 1 \text{ \AA}$ aralıkta ve birbirine paralel iki polimerin hekzil zincirleri birbirleri arasına girmiştir. Nanotellerin kalınlıkları P3HT polimerlerin zincirleri arası etkileşimden kaynaklanırken, yükseklikleri ise polimerlerin π - π etkileşmesinden oluşmaktadır. AFM görüntülerinden elde edilen 4 nm'lik yükseklik ise 8 polimerin istiflendiği anlamına gelmektedir. Buradan da AFM ile uyumlu sonuçlar veren STM görüntülerinden, nanotel uzunluğunun polimer omurgası yönünde olduğunu ve bu uzunluğun da polimerin köşelerinden π - π etkileşmesine bağlı olduğu sonucu çıkarılır.



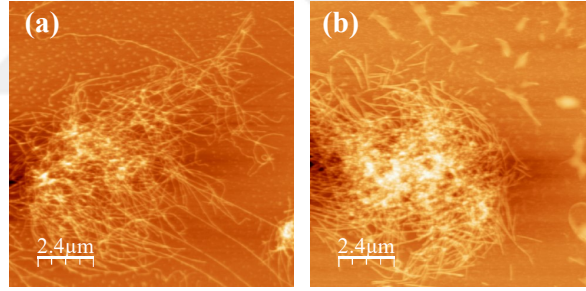
Şekil 3.18. Düzenli yapı oluşturan P3HT nanoyapıların STM görüntüsü (a) geniş ölçekli yapı, (b) 8.0 ölçekli (c) 8.3 nm ölçekli ve (d) 0.7nm ölçekli büyütülmüş STM görüntüsü

3.3. Kendiliğinden Oluşan Moleküler Yapılarda Arayüzey Alan Etkisi

Mikrosaniye mertebesinde oluşan çekirdek nanoteller ilk önce DCB içinde çözülmüş P3HT ile CHN arayüzeyinde oluşur. Polimer çözeltisi üstüne katılan CHN'un P3HT'nin hekzil grupları ile etkileşerek polimerlerin π - π etkileşmesine ve böylece çekirdek nanotellerin oluşmasına önayak olduğu teorik hesaplamalar ile göstermiştir (Kiyamaz et al., 2016). Ancak ileriki zamanlarda, CHN'un P3HT polimerleri arasından sızarak nanotellerin gelişmesini nasıl etkilediğinin detaylı incelenmesine ihtiyaç vardır. Bu amaç doğrultusunda aynı hacme sahip polimer karışımlarında, P3HT/CHN arayüzey alanları farklı tutularak nanotel gelişimi incelenmiştir.

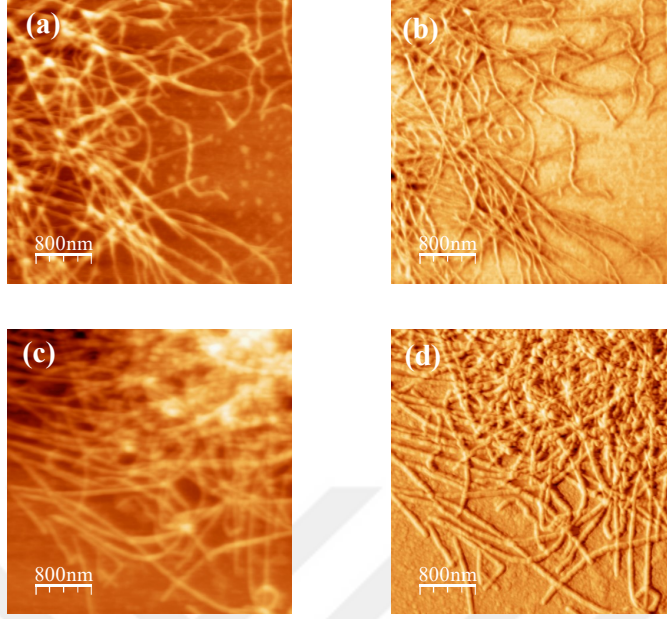
Hacimce 20 mg/ml P3HT, DCB içerisinde hazırlandıktan sonra 100 μ l'lik çözeltiler 15 cm ve 11 cm'lik iki farklı çaplardaki viallere konuldu. Daha sonra P3HT çözeltisi üzerlerine 70 μ l CHN eklenmiş ve tüm P3HT polimerlerin nanotel oluşumuna katkı sağlaması için bütün gece yaklaşık 18°C'de bekletilmiştir. Her bir örnek temiz mika yüzeyine 4000 rpm hızda 1 dakika boyunca döndürülerek kaplanmış ve yüzey topografisi kontak dışı modda AFM ile incelenmiştir.

Şekil 3.19.(a) 15 cm çaplı vialdeki örneğin, şekil 3.19.(b) ise 11cm çaplı vialdeki örneğin topografik görüntüsünü göstermektedir. Büyütülmüş detaylı topografik ve faz görüntüleri ise Şekil 3.20'de verilmiştir. 15 cm çaplı geniş vialde, nanotellerin genişliği 23 ± 5 nm civarında, boyları ise 10 μ m'yi aşmaktadır. Ayrıca hem faz görüntüsünden hem de topografik görüntüsünden birbirine paralel nanotellerin oluşturduğu nanotel demetleri kolayca ayırt edilebilmektedir. Buna karşılık 11 cm çaplı küçük vialde nanotel çapları 30 nm ila 70 nm arasında farklılık göstermekte ve oluşan nanotel demeti faz görüntüsünden ayırt edilememektedir.



Şekil 3.19. (a) 15 cm ve (b) 11 cm çaplı viallerdeki solisyonların AFM görüntüsü

CHN'un DCB içerisinde ilerlemesinin nanotel oluşum süresinden daha yavaş olması, çekirdek nanotellerin ilk önce ve mikrosaniye mertebesinde CHN/P3HT-çözeltisi arayüzlerinde oluştuğu anlamına gelir. Zamanla hem çekirdek nanoteller hem de CHN molekülleri serbest P3HT ve DCB içerisine nüfuz eder. Daha az CHN/P3HT-çözeltisi arayüz alanı demek, daha az sayıda çekirdek nanotel oluşumu demektir. Zamanla yeni nanoteller oluşurken, serbest polimerler de nanotellerle etkileşmeye devam ederek nanotel kalınlığını etkiler. Bu sebeple daha dar vial kullanıldığında daha geniş nanoteller elde edilmiştir.



Şekil 3.20. 15 mm çaplı viallerde oluşan nanotellerin büyütülmüş (a) topografik ve (b) faz görüntüleri ile 11 mm çaplı viallerde oluşan nanotellerin büyütülmüş (c) topografik ve (d) faz görüntüleri

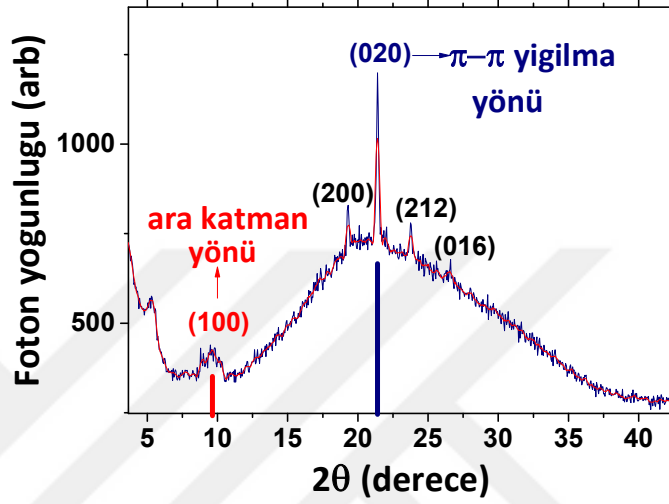
3.4. XRD ve Fotospektroskopik Analizler

Oluşan P3HT nanotellerin kristal yapı tayini için X ışını kırınımı metoduyla düzlem içi ölçümler alınmıştır. XRD analizlerine göre (Şekil 3.21) 9.65° 'de oluşan pik katmanlar arası uzaklıktan kaynaklı (100) kırınımıdır. Bunun yanında en yüksek yoğunlukta gözlenen 23.8° 'deki (020) kırınım piki ise π - π istiflenme yönünü işaret etmektedir. XRD analizine göre hekzil yan zincirleri arasındaki mesafe (d_{100}) 22.07 Å, istiflenme uzaklığı (d_{020}) 8.03 Å ve polimerde tiyofen tekrarlanma mesafesi ise 9.20 Å olarak hesaplanmıştır.

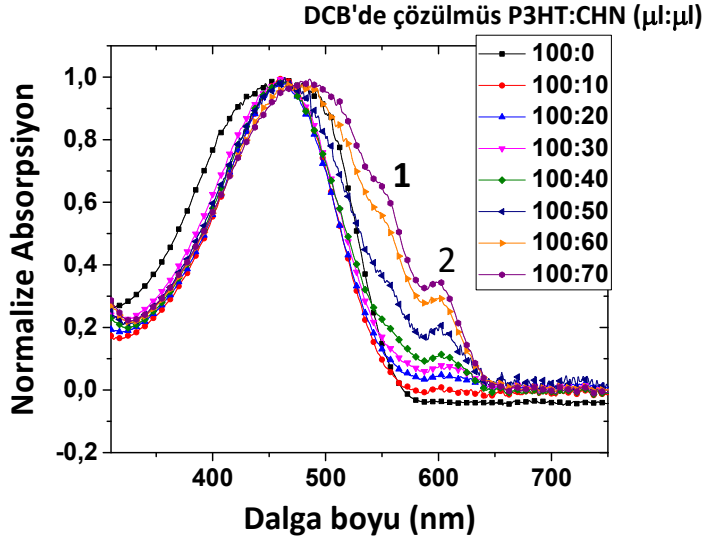
Zayıf çözgenin etkisini gözlemleyebilmek için, 8 ayrı vial'de 100 µl 1,2 diklorobenzen içinde hacimce 20mg/ml'lik konsantrasyonda çözölmüş P3HT polimerlerinin üstüne farklı oranlarda CHN eklenmiş ve karışımlar 24 saat karıştırılmadan soğuk ortamda ($>18^\circ\text{C}$) tutulmuştur. Daha sonra her bir çözeltiden 10 µl alınarak 2 cam lamel arasına sıkıştırılarak absorpsiyonlarına bakılmıştır.

Şekil 3.22 1,2 diklorobenzen içinde hazırlanan P3HT çözeltilerinin üstüne CHN eklendikten sonra absorpsiyonlarındaki değişimleri göstermektedir. CHN katkısız çözeltide, 463 nm'de tamamen çözölmüş P3HT zincirlerinin tipik π - π^*

geçiş piki gözükmemektedir (Brown et al., 2003; Rughooputh and Hotta, 1987). Zayıf çözgen olan CHN P3HT çözeltisinin üstüne eklendikten sonra 602 nm’de Şekil 3.22’de 2 numara ile işaretlenen fazlardan bir pik belirlemeye başlamıştır.



Şekil 3.21. P3HT nanotel filmlerin XRD ölçümü



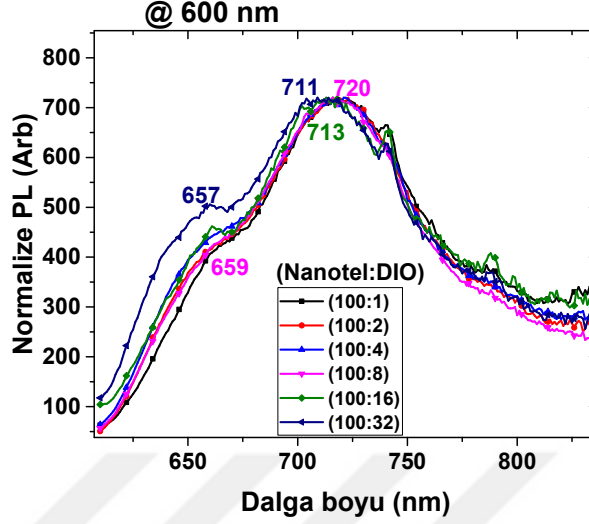
Şekil 3.22. 1,2-diklorobenzen içinde hazırlanmış 20mg/ml konsantrasyondaki P3HT üstüne farklı oranlarda CHN eklenerek hazırlanan çözeltilerin normalize soğurma spektrumu

Ayrıca P3HT çözeltisi:CHN oranı 100 μ l:50 μ l ve daha yüksek katkılamaalarda 555nm’de ikinci bir omuz belirmiştir (Bkz. Şekil 3.22, 1 ile işaretli alan). Katkılama ile oluşan bu pikler kristal benzeri nanofiber oluşumları ile ilişkilidir.

602 nm'deki pik, π - π istiflenmesiyle oluşan polimer zincirleri arası (interchain) titreşim modlarına (Brown et al., 2003) işaret etmektedir. Bu da çözelti üzerine düşük oranlarda dahi CHN katılmasıyla P3HT polimerlerin kendiliğinden organize olarak düzenli yapılar oluşturmaya başladığını gösterir. 555 nm'de beliren pik ise zincir içi (intrachain) titreşim modu (Rughooputh and Hotta, 1987) ile ilişkilendirilir. Bu absorpsiyon omuzları yüksek oranda zayıf çözgen eklendikten sonra, nano-tellerin etkileşerek düzlemsel katman oluşturmalarının (planarization) bir sonucudur.

OGH üretiminde, nanotel çözeltisi içerisinde demetlerin oluşması cihaz morfolojisini ve buna bağlı olarak da cihaz verimini etkileyen önemli bir parametredir. Bir OGH'de yüksek verim elde edebilmek için donör ve akseptör malzemenin homojen bir karışım oluşturmaları beklenir. Böylece hem yük enjeksiyonu hem de serbest yük taşınımı da verimli olur. Nanotel:akseptör karışımı içerisinde serbest nanoteller yerine demetlerin olması, akseptör malzemenin nanoteller içerisine sızmasını zorlaştırır ve filmde geniş akseptör alanları oluşmasına sebebiyet verebilir. İyi bir donör:akseptör karışımı hazırlamak için 1,8-diiodooktan (DIO) malzemesi kullanılmaktadır. Donör:akseptör karışımı DIO ile katkılандığında, DIO donör malzemenin arasına sızarak polimerleri birbirinden uzaklaştırır. Böylece akseptör malzeme donör içerisine daha fazla nüfuz edebilir. Bu çalışmada akseptör malzemenin nanotel içerisine nüfuz edebileceği ancak nanotelleri oluşturan π - π bağlarını etkilemeyen kritik DIO katkı oranı tespit edildi.

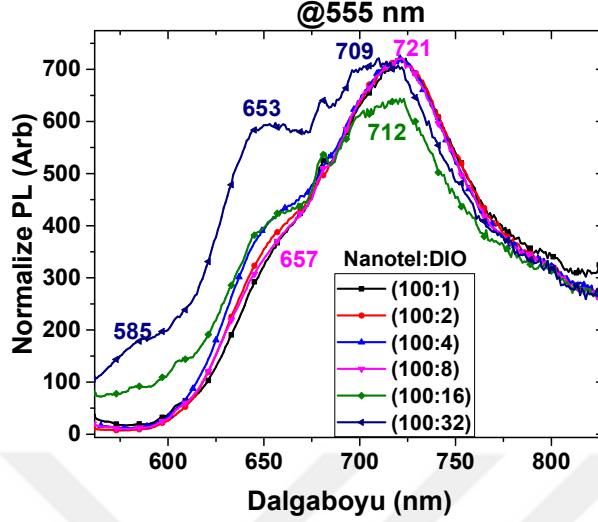
DIO katkısının P3HT nanotel emisyonu üzerindeki etkisini anlamak için, 600 nm, 555 nm ve 465 nm'deki absorpsiyon piklerine karşılık gelen emisyon spektrumu incelenmiştir. Öncelikle, DCB içerisinde hacimce 20mg/ml konsantrasyonluk 100 μ l P3HT çözeltisi üzerine, yine hacimce 70 μ l CHN eklenmesiyle ve çözeltinin 1 gün bekletilmesi ile P3HT nanoteller oluşturulmuştur. Daha sonra çözeltilerin üstüne, nanotel çözeltisi:DIO oranı hacimce (100:X, X:1, 2, 4, 8, 16 ve 32) olacak şekilde DIO katkısı eklenmiş ve ana çözelti 1 gün daha bekletilmiştir. Filmleri oluşturmak için, temiz cam üzerine 20 μ l çözeltilerden damlatılmış ve filmler 1 gece boyunca argon atmosferi altında kurumaya bırakılmıştır. Düşük DIO katkılı filmlerde, hacimsel P3HT nanotel katı fazda elde edilirken, DIO'nun yüksek buharlaşma noktası yüzünden, DCB:DIO (100:8) ve daha yüksek katkılı filmlerin kurumadığı söylemekte fayda vardır.



Şekil 3.23. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin $\lambda_{uy} = 600\text{nm}$ 'deki normalize fotoluminesans spektrumu

(Şekil 3.23), soğurma spektrumunda, π - π etkileşmesiyle zincirler arası titreşim modundan kaynaklı 600 nm dalga boyundaki omuzun emisyon davranışını göstermektedir. (100:X, X:1, 2, 4 ve 8) DIO katkılı filmlerden 720 nm'de ana pik ve 659 nm'de ise bir omuz görülmüştür. Emisyon tepe noktalarında DIO katkısına bağlı herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Ancak (100:16) DIO katkılı filmde sadece 720 nm'deki emisyon tepe noktası maviye kayarak 713 nm'de pik vermiştir. P3HT nanotel çözeltisi:DIO oranı (100:32) iken ise her iki tepe noktası da mavi bölgeye doğru sadece 2 nm kaymıştır.

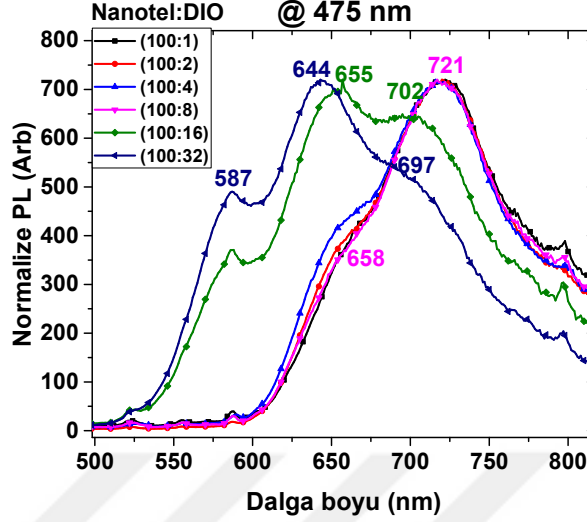
Şekil 3.24. soğurma grafiğindeki 555 nm'deki omuz'un tepe noktasına ait emisyon spektrasını göstermektedir. Nanotellerdeki planarizasyondan kaynaklı ve zincirler içi titreşim moduna atfedilen bu dalga boyunun emisyon spektrumunun davranışı, 600 nm dalga boyundaki emisyon davranışını ile benzerlik göstermektedir. (100:X, X:1, 2, 4 ve 8) DIO katkılı filmlerden emisyon tepe noktası 721 nm'dedir. Ana pik (100:16) DIO katkısı ile 712 nm'ye, (100:32) DIO katkısı ile de 709 nm'ye kaymıştır. 657 nm'deki omuza odaklanacak olursak, (100:16) DIO katkılı filmde fazla bir değişiklik olmazken, (100:32) DIO katkısıyla 4 nm maviye kaymıştır. (100:32) oranlı çözeltinin grafiğinde 585nm'de ayrıca bir tepe noktası oluşmuştur.



Şekil 3.24. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin $\lambda_{uy} = 555\text{nm}$ 'deki normalize fotoluminesans spektrumu

Hem zincirler arası hem de zincirler içi titreşim modlarını uyarmak için yeterli enerjiye sahip 475 nm'deki ana soğurma pikinin emisyon spektrumu Şekil 3.25.'da verilmiştir. Diğer ölçümlerde de gözlemlendiği üzere, (100:X, X:1, 2, 4 ve 8) DIO katkılı filmlerde, ana pik 721 nm civarında, omuz ise 658 nm'de belirmiştir. (100:16) ve (100:32) katkılı filmlerde ise hem ana pik hem de omuz maviye kayarken, ayrıca 585nm'deki ekstra omuz belirgin hale gelmiştir. Bununla birlikte, yüksek katkılı bu filmlerde, 600 nm uyarma dalga boyunda elde edilen pikler ile 475 nm uyarma dalga boyundan elde edilen piklerin tepe noktalarında da bir kayma söz konusudur.

Literatürdeki kuantum kimya hesaplamalara göre, polimerlerin birbirlerinin omurgaları ile etkileşme uzaklığı yaklaşık olarak $3.5 \text{ \AA}$ olduğunda uyarılma hallerinin potansiyel enerjileri, eksimer halleri ile sağlanır. Bu mesafe polimerlerin π - π etkileşme uzaklığına da eş bir uzaklıktır (Guo et al., 2014; Scharsich et al., 2012). Bu hesaplamalar doğrultusunda nanotellerdeki uyarılmanın da eksimer uyarılma hallerinden gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Eğer polimerlerdeki zincirler arası mesafe daha da arttırılırsa, eksimerlerin hallerinin yerine zincirler içi eksiton enerjisinden söz etmek gerekir.



Şekil 3.25. Kuartz üstünde farklı oranlarda DIO katkılı P3HT-nanotel çözeltisinin $\lambda_{uy} = 475\text{nm}$ 'deki normalize fotoluminesans spektrumu

Ayrıca π - π etkileşme uzaklığına bağlı yasak bant aralığı hakkında yapılan çalışmalar göstermiştir ki, π - π etkileşmesi ile istiflenmiş polimerlerin arası arttıkça yasak bant aralığının enerjisi de artmaktadır. Yasak bantın enerjisinin değişimi yaklaşık 4.5 Å'lık polimerler arası mesafeye kadar üstsel yükselmekte, daha yüksek mesafelerde de sabit kalmaktadır.(Guo et al., 2014) Emisyon ölçümünde de yüksek DIO katkılanması ile planerizasyon ve π - π etkileşmesinden kaynaklı titreşim modlarında maviye kayma gözlenmiştir. Ayrıca (100:16) ve (100:32) katkılı filmlerde farklı uyarılma dalga boyuna bağlı maksimum pik değerlerinde de kayma olması, P3HT nanotel çözeltisi:DIO (100:16) ve daha fazla DIO katkı oranında polimerler arası etkileşmenin azalarak yasak bant aralığının da tekrardan düzenlendiği anlamına gelir. Yüksek katkılı filmlerde, hacimsel P3HT'nin bant aralık enerjisine denk olan 585 nm'de ekstra pik çıkması ise bazı nanotellerin π - π bağlarının kırıldığına ve ana çözeltide hem nanotellerin hem de serbest polimerlerin olduğuna işaret etmektedir.

3.5. Elektriksel Karakterizasyonlar

Organik fotovoltaiiklerde nanoteller, cihaz veriminin geliştirilmesinde gelecek vaadeden nanoyapılardır. Organik hacimsel heteroeklem yapıların yerini organik nanotel/fiber'lerin alması ile hem yük transferi arzu edilen doğrultu boyunca ve düşük rekombinasyon ile gerçekleşecek hem de aktif alanda homojen donor/akseptör dağılımı ile yüksek verimde yük ayrışması sağlanır. Bu bölümde,

hem kesintisiz yük iletiminde bulunacağından, hem de eksiton rekombinasyonlarının oranının düşük olacağı için, DCB içerisinde P3HT:CHN (100:70) konsantrasyonunda üretilen nanoteller kullanılmıştır. Çalışmanın bu bölümünde morfolojik iyileştirme yapılmadan önce ve DIO katkısı kullanılarak yapılan morfolojik iyileştirmeden sonra, cihaz verimlerindeki değişimler ve yük transfer mekanizması karşılaştırılmıştır. Yük transfer mekanizmasının aydınlatılması için empedans spektroskopisine başvurulmuş ve sistemdeki tuzak hallerinin türü ve etkisi ortaya çıkarılmıştır.

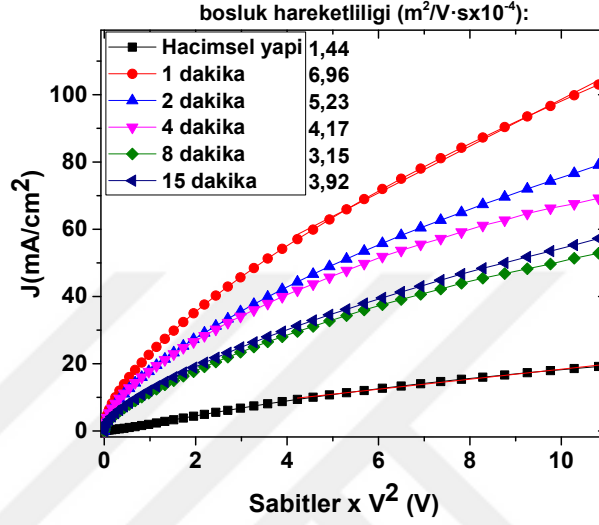
3.5.1. Dakika bazında oluşan P3HT nanotellerin cihaz verimleri

3.1.2. bölümündeki morfoloji çalışmasını özetlersek; P3HT nanotellerin oluşumları ve gelişimleri esnasında, çözümleri karıştırdıktan sonraki ilk dakikalarda ana çözümlerin içerisinde hem serbest polimerler hem de nanoteller mevcuttur. Zamanla serbest polimerler de nanotel oluşumuna ve gelişimine katkıda bulunurlar ve hem nanotel konsantrasyonu artar, hem de nanoteller kalınlaşmaya başlar. Nanotellerin kalınlığını etkileyen iki faktör vardır. Biri serbest polimerlerin de nanotel üzerine bağlanması, diğeri ise nanotel-nanotel etkileşimi ile demetlerin oluşmasıdır. Bu bölümde ana çözelti içerisinde oluşumu ve gelişmesi devam eden nanotellerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Öncelikle SCLC yöntemi kullanılarak boşluk hareketliliği inceleniş, daha sonra organik güneş hücrelerinin davranışları incelenmiştir.

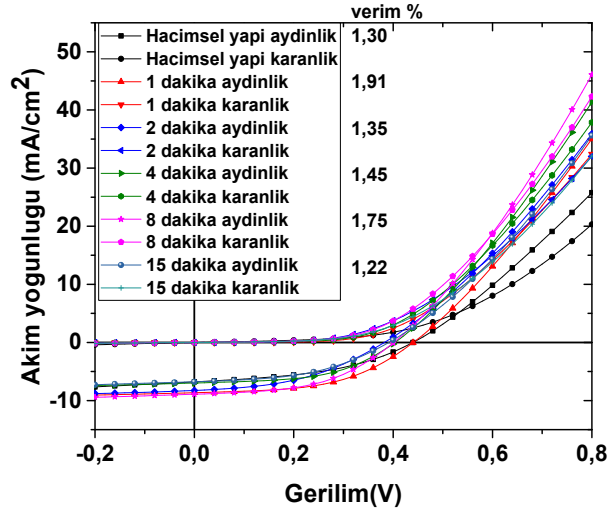
Şekil 3.26. farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözümlerin boşluk hareketlilik eğrilerini göstermektedir. Y eksenini akım yoğunluğunu gösterirken, X eksenini ise sabitlerle (Bkz. denklem 23) çarpılmış gerilimin karesini göstermektedir. SCLC yöntemi için, ITO üzerine 2000 rpm’de dönü kaplanan P3HT nanotel çözeltisi (DCB içerisinde hacimce 20mg/ml P3HT:CHN (100:70,hacimce)) 140 °C’de 15 dakika boyunca vakum ortamında kurutulmuş, daha sonra üzerine 50 nm altın kaplanmıştır.

Hacimsel P3HT’de boşluk hareketliliği $1.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ değerinde hesaplanmıştır. Nanotel oluşumunun 1 dakika bekletilmesi ile elde edilen, ve çözeltisinde hem nanotel hem de serbest polimerleri barındıran P3HT nanotel çözeltisinde boşluk hareketliliği $6.96 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ değerinde çıkmıştır. Çözeltide serbest polimerlerin konsantrasyonu azalırken ve nanotellerin kalınlıkları artarken, boşluk hareketliliğinde ise azalma görülmüştür. Boşluk hareketlilik değerleri 2 dakikalık bekleme süresinde $5.33 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ ’ye, 4 dakikalık bekleme

süresinde $4.17 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s'ye}$ ve 8 dakikalık bekleme süresinde ise $3.15 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s'ye}$ kadar düşmüştür. 15 dakikanın sonunda boşluk hareketliliği hafif artarak $3.92 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ değerinde olmuştur.



Şekil 3.26. SCLC yöntemi ile farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotellerin J-V² eğrileri



Şekil 3.27. Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının akım-gerilim eğrileri

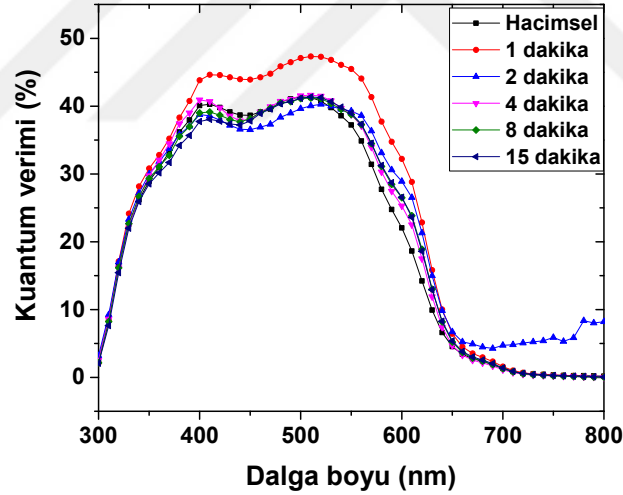
Nanotel çözeltilerinin organik güneş hücreleri Al (70 nm)/ Ca (30 nm)/ P3HT-nanotel:PCBM (1:1, 2000 rpm)/ PEDOT:PSS (3000 rpm)/ ITO konfigürasyonda hazırlanmıştır. Şekil 3.27 cihazların akım-gerilim eğrisini

gösterirken, Tablo 3.4 ise cihazların elektriksel parametrelerini vermektedir. Referans hücre olan hacimsel heterokavşaklı P3HT:PCBM karışımli cihazda J_{sc} 6.79 mA/cm², V_{oc} 440mV, dolum faktörü % 43 ve verim ise %1.3 değerlerinde elde edilmiştir. 1 dakikada oluşan P3HT nanotellerin cihazlarında ise %1.91 değerle en yüksek verim elde edilmiştir. V_{oc} değerinde bir değişme olmazken, hem J_{sc} 8.65 mA/cm²'e hem de dolum faktörü %50'ye çıkmıştır. Akım yoğunluğundaki artış IPCE ölçümlerinden de rahatlıkla görülebilmektedir (Şekil 3.28). 300 nm ile 650 nm arasında geniş bir spektrumu olan IPCE ölçümünde dışsal kuantum verimi 410 nm dalga boyunda % 44.6, 510 nm dalga boyunda ise %47.3 değerinde bulunmuştur. Hacimsel P3HT içerisinde, diğer dakikalara kıyasla daha az konsantrasyona sahip nanoteller kesintisiz bir boşluk iletim yolları oluşturmuştur. Böylece elektron-boşluk çiftleri ayrıştıktan sonra yükler daha az rekombinasyona uğrayarak elektrotlara ulaşabilmişlerdir. Bunun sonucunda da hem akım yoğunluğu artmış, hem de diyotun rekombinasyonlara bağlı idealite faktörü iyileştigiinden dolum faktörü de iyileşmiştir.

Tablo 3.4. Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının elektriksel parametreleri

P3HTnanotel: PC₇₁BM (1:1)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
0 dakika	6.79	440	43	1.30
1 dakika	8.65	440	50	1.91
2 dakika	8.26	380	43	1.35
4 dakika	6.98	400	52	1.45
8 dakika	8.90	400	49	1.75
15 dakika	6.78	400	45	1.22

P3HT nanotel oluşum/gelişim süreleri arttıkça, V_{oc} değerleri düşmüş ve hem J_{sc} değerlerinde hem de cihaz verimlerinde dalgalanmalar gözlenmiştir. verimdeki değişikliklere morfolojik yönden yaklaştığımızda, serbest polimer kümelerinin donör:akseptör karışımında ölü bölgeler oluşturduğu bilinmektedir. Nanotel gelişimi esnasında, zamana bağlı olarak nanotel konsantrasyonunun artması, çözelti içerisinde serbest polimer:DCB çözügen konsantrasyonunda da değişikliklere yol açmış olabilir. Buna bağlı olarak da serbest polimer kümeleri PCBM içerisinde ölü bölgelere sebep olmuş olabilir. Bu ölü bölgelerin konsantrasyonu, serbest polimerlerin, donör:akseptör karışımı içerisindeki nanotellerden uzaklaşma konsantrasyonu ile orantılıdır. 1 dakikalık nanotel gelişimi ile elde edilen çözgüde hacimsel yapı baskın olduğundan, ölü bölgelerin etkileri de az olmuştur. Ancak nanotel konsantrasyonunun artması, donör:akseptör morfolojisinin kontrollü bir şekilde oluşturulmasını ve tekrarlanabilirliğini limitlemiştir.

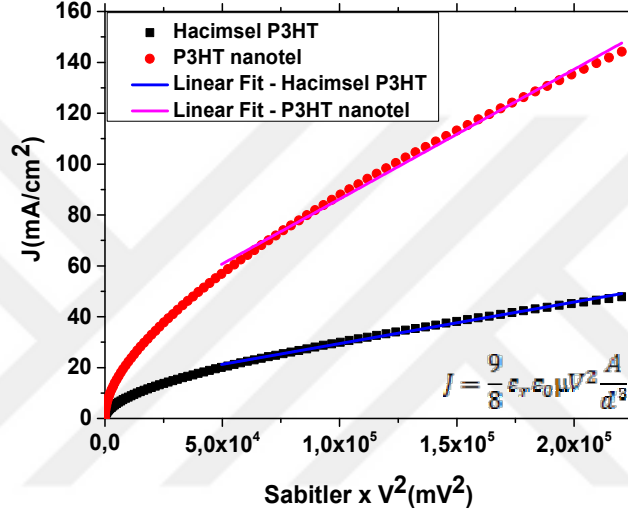


Şekil 3.28.Farklı oluşum sürelerine ait P3HT nanotel çözeltilerinden elde edilen P3HTnanotel:PCBM (1:1) cihazlarının IPCE spektrumu

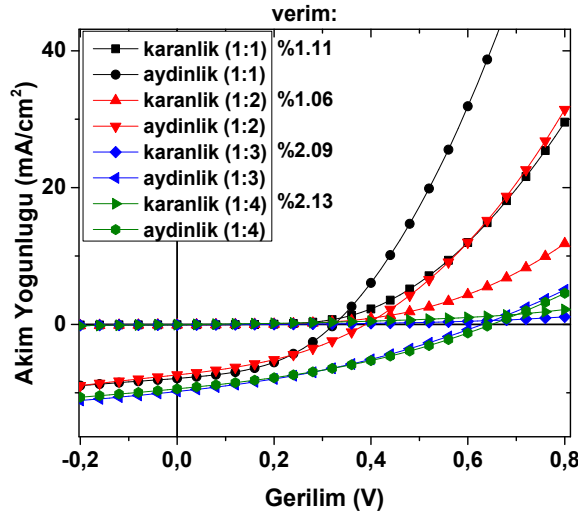
3.5.2. DCB:CHN (100:70) nanoteller ile oluşturulan OGH

Bu bölümde, kontrollü morfoloji elde etmek amacıyla, tüm serbest P3HT polimerlerin nanotel gelişimne katılmasına izin verdik. Bu sebeple hazırlanan P3HT nanotel çözeltisi, 2 gün boyunca, 18°C'nin altında ve azot ortamına tutulmuştur. Daha sonra oluşturulan nanotel çözeltisi ile hacimsel P3HT'nin boşluk hareketliliği SCLC yöntemi ile karşılaştırılmıştır.

Hacimsel P3HT'nin boşluk hareketliliği $1.63 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}$ olarak bulunmuştur. Bu değer bir önceki çalışma ile uyumlu bir sonuçtur (Bkz. Şekil 3.26.). Bunun yanında sadece P3HT nanotellerden oluşan filmde (saf nanotel), boşluk hareketliliğinin $5.10 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{V}$ 'a yükseldiği görülmüştür. Saf nanotellerin yük hareketliliğinin, hacimsel P3HT'ye nazaran 3 katından daha yüksek olması, ileriki cihaz çalışmalarında saf nanotel kullanmamıza olanak sağlamıştır.



Şekil 3.29. 2 gün ana çözeltide bekletilen P3HT nanoteller ile hacimsel P3HT'nin SCLC eğrileri



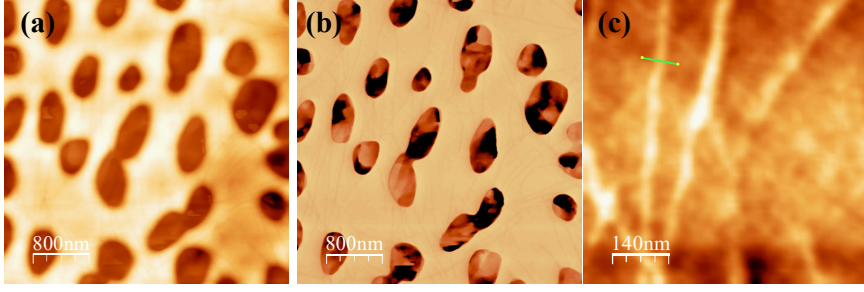
Şekil 3.30. P3HT nanotel:PCBM (1:X, X:1, 2, 3, 4) cihazlarının akım-gerilim eğrileri

Tablo 3.5. P3HT nanotel:PCBM (1:X, X:1, 2, 3, 4) cihazlarının elektriksel parametreleri

P3HTnanotel :PC₇₁BM	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
(1:1)	7.90	320	44	1.11
(1:2)	7.38	380	38	1.06
(1:3)	9.80	640	33	2.09
(1:4)	9.42	640	35	2.13

Şekil 3.30.'da farklı akseptör oranlı kullanılarak hazırlanmış P3HT nanotel:PCBM hücrelerinin J-V eğrileri vardır. Tablo 3.6. ise cihazların elektriksel parametrelerini göstermektedir. P3HT:PCBM (1:1) oranlı cihazda, J_{sc} 7.90mA/cm², V_{oc} 320 mV ve verim ise %1.11 değerinde olmuştur. Açık devre gerilimi düşük çıkması nanoteller ile akseptörün iyi karışamamayıp, aktif alan morfolojisinin pürüzlü olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde (1:2) oranlı karışımda da düşük V_{oc} değeri görülmüştür. J_{sc} değeri 7.38mA/cm² ve verim ise %1.06 değerinde olmuştur. (1:3) oranlı aktif alanın morfolojisi iyileşmeye başlamış, bu da hem J_{sc} hem de V_{oc} değerlerinin artmasına sebep olmuştur. J_{sc} değeri 9.80 mA/cm², V_{oc} değerleri 640 mV ve verim de %2.09 olmuştur. En yüksek verim, en pürüzsüz morfolojiye sahip olan (1:4) karışımı ile elde edilmiştir. (1:4) karışımında J_{sc} değeri 9.42 mA/cm², V_{oc} değerleri 640 mV ve verim de %2.13 olmuştur.

Şekil 3.31. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:1) oranlı karışımın topografik ve faz görüntülerini göstermektedir. Topografik görüntünün analizi ile ortalama film pürüzlülüğü 11.45 nm ve RMS pürüzlülük ise 9.93 nm olarak hesaplanmıştır. Filmin ortalama yüksekliği ise 32.45 nm'dir. Film yüzeyini 1µm² civarında derin çukurlar kaplamıştır. WSXM programı kullanarak, geniş alanlı topografik görüntüde yer alan derin çukurlar incelendiğinde (Şekil 3.35.), çukurların tüm yüzeyin %32.54' ünü kapladığı görülmüştür. 8µm x 8µm'lik bir görüntü alanında, çukurlar 20.85 µm²' lik alana ve 2.39 x 10⁸ nm³'lük hacme sahiptir. Büyütülmüş faz görüntüsü incelendiğinde, derin çukurların hem içinde hem de yüzeyide ortalama 26 nm kalınlıkta nanoteller göze çarpmaktadır. Bu da P3HT nanoteller ile PCBM'in iyi karışmadığına işaret etmektedir.



Şekil 3. 31. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:1) oranlı karışımın (a) topografik görüntüsü, (b) faz görüntüsü ve (c) büyütülmüş faz görüntüsü

P3HT nanotel:PCBM oranı hacimce (1:2)'ye çıkarıldığında, yüzeyde oluşan derin çukurların küçüldüğü ve film morfolojisinin iyileştiği görülmektedir (Şekil 3.32.). Derin çukurların kapladığı alan oranı %16.17'ye kadar düşmüştür. $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik bir alanda çukurların kapladığı alan $10.34\mu\text{m}^2$ ve kapladığı hacim ise $9.69 \times 10^7\text{ nm}^3$ 'tür. Filmlerin ortalama pürüzlülüğü 8.44nm 'ye ve RMS pürüzlülüğü ise 6.31 nm 'ye düşmüştür. Ancak filmin ortalama yüksekliği çok değişmeyerek 31.53 nm civarında seyretmiştir. Faz görüntüsü dikkatli incelendiğinde (1:1) oranlı karışımdaki gibi nanotellere rastlanmamıştır ve film yüzeyi daha çok hacimsel yapıyı andırmaktadır.

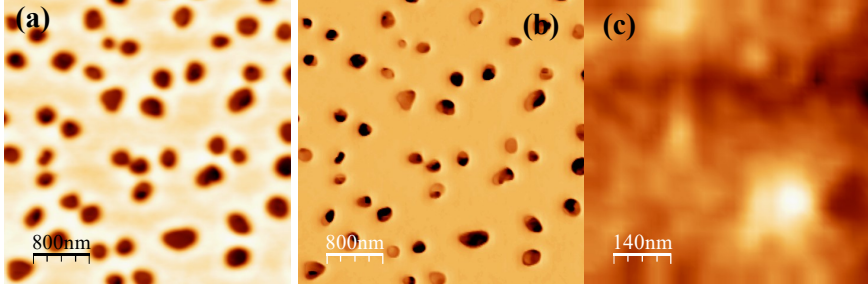
P3HT: PCBM (1:3) oranındayken, derin çukurların oranı %11.33'e kadar düşmüş ve film hacimsel yapı özelliğini korumuştur (Şekil 3.33.). Boşlukların kapladığı alan $7.25\mu\text{m}^2$, hacim ise $1.35 \times 10^7\text{nm}^3$ olmuştur. Buna bağlı olarak da film pürüzlülük değerlerinde keskin bir azalma olmuştur. Ortalama film pürüzlülüğü 2.01nm ve RMS pürüzlülüğü ise 1.49nm olmuştur. Ayrıca ortalama film yüksekliği de üçte bir oranında azalarak 10.50nm 'ye düşmüştür.

P3HT: PCBM (1:4) oranında morfolojik iyileşme devam etmiştir (Şekil 3.34.). Sadece çukurların boyutları küçülmemiş, ayrıca P3HT nanotel:PCBM (1:3) filmi ile kıyaslandığında, sayıca konsantrasyonlarında da azalma gözlenmiştir. Çukurların kapladıkları alan oranı % 6.88 olmuş, boşluk alanı $4.40\mu\text{m}^2$ 'ye ve boşluk hacmi ise $9.45 \times 10^6\text{ nm}^3$ 'e inmiştir. Buna bağlı olarak da ortalama pürüzlülük 1.65 nm ve RMS pürüzlülük 1.07 nm 'ye kadar azalmıştır. Film kalınlığında ciddi bir azalma olmamış ve ortalama yükseklik 9.65 nm civarında seyretmiştir.

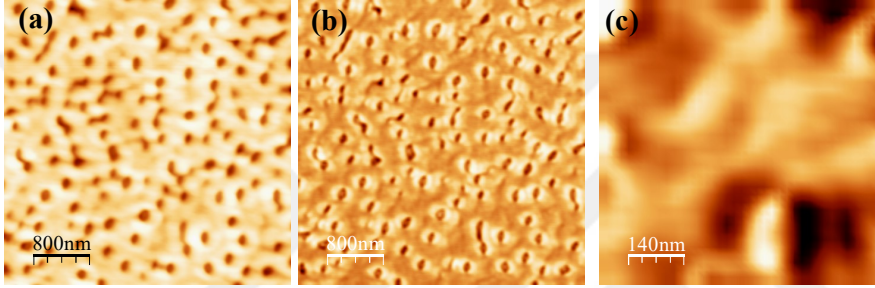
Tablo 3.6. P3HT nanotel:PCBM karışımlarının morfolojik parametreleri

P3HT nanotel:PCBM	S_a (nm)	S_q (nm)	S_z (nm)	Ortalama Nanotel kalınlığı (nm)
1:1	11.45	9.93	32.45	26±4 nm
1:2	8.44	6.31	31.53	-
1:3	2.01	1.49	10.50	-
1:4	1.65	1.07	9.65	-

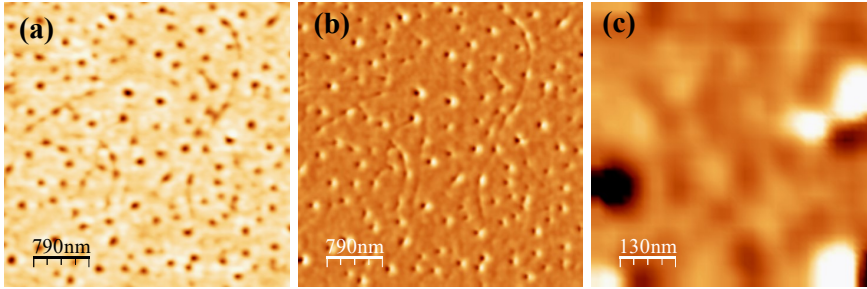
Sonuç olarak, nanoteller kesintisiz boşluk iletim yolları oluşturarak rekombinasyonları azaltmış ve daha fazla yük yoğunluğunun elektrotlara ulaşmasına olanak tanımıştır. Bunun en çarpıcı örneği, hacimsel P3HT içerisinde az konsantrasyonlarda oluşmuş nanotellerden üretilen cihazlardır. Ancak nanotellerin morfolojik yönden dezavantajları da vardır. Çözelti içerisinde, nanotel konsantrasyonu artıp, hacimsel P3HT yoğunluğu azaldığında, cihaz yapımı esnasında oluşan ölü bölgelerin varlığı, cihaz verimini limitleyen önemli bir faktördür. Bununla birlikte saf P3HT nanoteller ile akseptörün düzgün karışıp, pürüzsüz bir aktif alan elde edilmesi de cihaz verimi için önemlidir. İyi bir nanotel:akseptör karışımı akseptör oranının arttırılması ile elde edilebilir. Çünkü akseptör oranının arttırılması, donör:akseptör çözeltisi içerisinde nanotel:çözgen oranını da değiştirir ve akseptör malzeme nanotelleri içerisine kolaylıkla sızabilir. P3HT:PCBM (1:2) oranındaki çözgenlerden elde edilen filmler hacimsel yapı gibi gözüktü de derin çukurların genişliği ve konsantrasyonun sebep olduğu pürüzlülük, organik güneş hücre yapımı için ideal bir morfoloji sağlamamıştır. OGH veriminin yüksek olması için daha homojen bir donör:akseptör karışımına ihtiyaç duyulmuştur. P3HT:PCBM (1:3) ve daha yüksek karışım oranlarında ise istenen homojen karışım elde edilmiş ve hem J_{sc} değerleri hem de V_{oc} değerleri artarak cihaz verimleri iyileşmiştir.



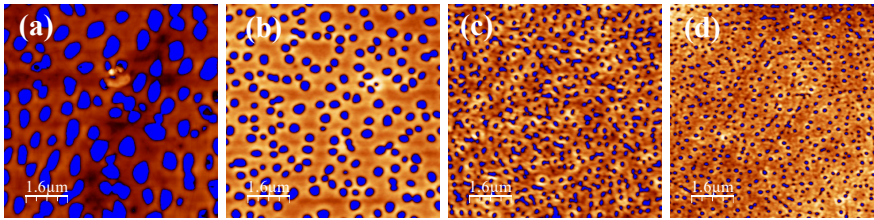
Şekil 3.32. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:2) oranlı karışımın (a) topografik görüntüsü, (b) faz görüntüsü ve (c) büyütülmüş faz görüntüsü



Şekil 3.33. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:3) oranlı karışımın (a) topografik görüntüsü, (b) faz görüntüsü ve (c) büyütülmüş faz görüntüsü



Şekil 3.34. P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:4) oranlı karışımın (a) topografik görüntüsü, (b) faz görüntüsü ve (c) büyütülmüş faz görüntüsü



Şekil 3.35. P3HT nanotel:PCBM hacimce (a) (1:1), (b) (1:2) (c) (1:3) ve (d) (1:4) oranlı karışımlarının filmlerindeki boşluk analizi

Morfolojiyi iyileştirmek için kullanılan diğer bir yöntem ise donor:akseptör çözeltisi içerisine özel katkı maddelerinin eklenmesidir. Bu sebeple bir sonraki bölümde DIO katkı malzemesinin oranının morfolojik çalışmaları ve katkı oranlarına bağlı elektriksel parametreleri incelenmiştir.

Tablo 3.7. P3HT nanotel:PCBM karışımlarında oluşan boşlukların parametreleri

P3HT nanotel:PCBM	Boşluk Hacmi(nm³)	Boşluk Alan oranı (nm)	Boşluk alanı (µm²)
1:1	2.39 x10 ⁸	%32.54	20.85
1:2	9.69 x10 ⁷	%16.17	10.34
1:3	1.35 x10 ⁷	%11.33	7.25
1:4	9.45 x10 ⁶	%6.88	4.40

3.5.3. Yüzey morfolojisinin DIO ile iyileştirilmesi

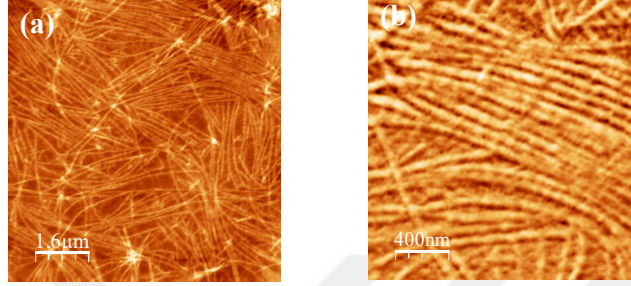
3.5.3.1. DIO katkılı P3HT-nanotel:PCBM (1:1) cihazların morfolojik ve elektriksel karakterizasyonu

Morfolojik analiz:

Şekil 3.36.(a) mika cam üzerine kaplanan P3HT nanotellerin AFM topografisini, Şekil 3.36.(b)'de ise büyütülmüş detaylı faz görüntüsünü göstermektedir. Topografik görüntüye göre 40nm±20nm kalınlığında ve 10 mikrondan daha uzun P3HT nanoteller tüm yüzeyi kaplamış gözükmemektedir. Büyütülmüş faz görüntüsü incelendiğinde ise, yüzeyde ayrıca 16nm±2nm nanotellerin varlığı da açıkça seçilebilmektedir. Kalın tellerde olduğu gibi ince nanoteller de birbirine paralel, aynı doğrultudadırlar.

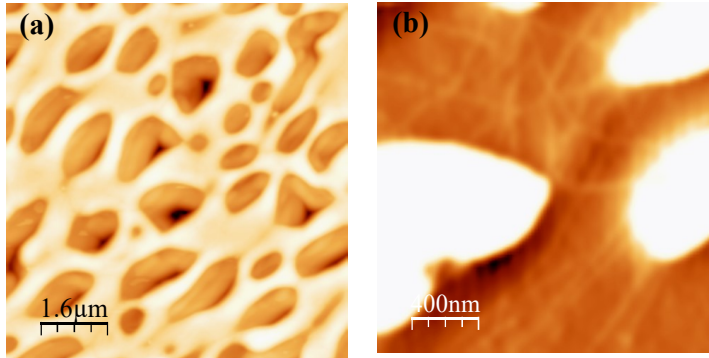
P3HT nanotel çözeltisinin üstüne, 20 mg/ml DCB içerisinde çözölmüş PCBM çözeltisi hacimce (1:1) oranında eklendiğinde PCBM fullerenlerinin nanoteller arasına verimli olarak sızamadığı gözlenmiştir (Şekil 3.37.). Bu sebeple film yüzeyi boyunca 80 nm derinlikte ve 1 mikrondan daha geniş çukurlar oluşmuştur.bu çukurların hem iç hem de üst yüzeyinde (parlak alanlar)

nanotellerin varlığı mevcuttur. enteresan bir şekilde nanotellerin kalınlıkları PCBM çözeltisi eklenmesi ile $35\text{nm} \pm 10\text{ nm}$ 'ye düşmüştür. Bu da sisteme eklenen DCB oranının artması ile ana çözeltinin seyrelmesine ve demet halindeki nanotellerin birbirinden biraz daha uzaklaştığına işaret etmektedir.



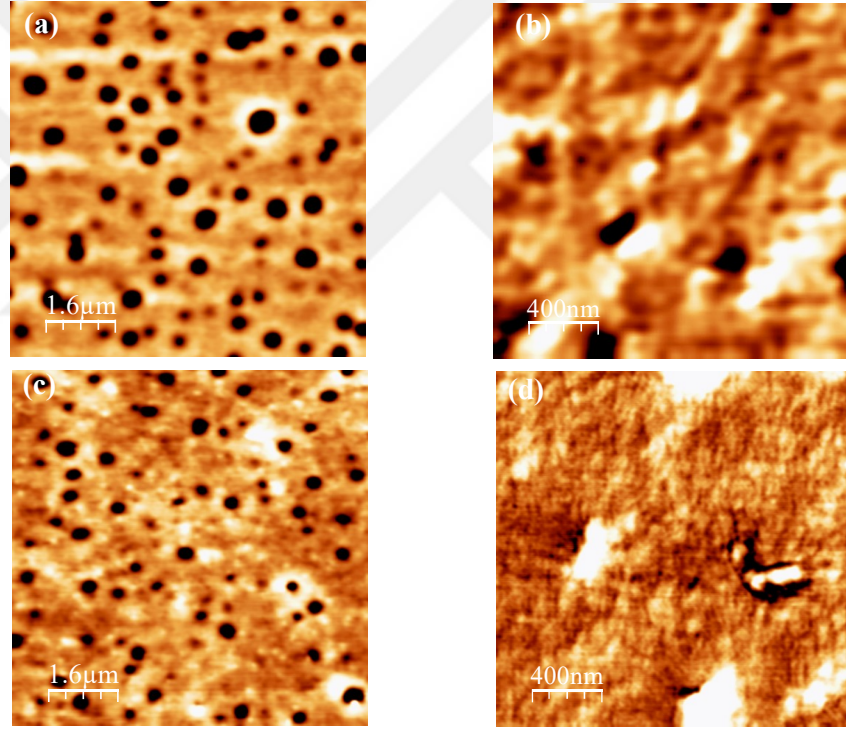
Şekil 3.36. P3HT-çözeltisi:CHN (100:70, hacimce) ana çözeltisinin (a) topografik ve (b) faz görüntüsü

DIO katkısının morfolojiye bağlı cihaz verimini incelemek için deneysel kısımda belirtildiği gibi P3HT nanotel çözeltisi hazırlandıktan ve 2 gün bekletildikten sonra üstüne hacimce farklı oranlarda DIO eklendi. Hem nanotel oluşum süresinin tamamlanması hem de DIO çözügeninin nanoteller içerisine verimli sızabilmesi için çözelti 24 saat oda sıcaklığında ($\sim 18^\circ\text{C}$) bekletildi. Son olarak 20mg/ml konsantrasyonunda DCB içerisinde hazırlanmış PCBM çözeltisi ana P3HT nanotel+DIO çözeltinin üstüne, hacimce (1:1) oranında eklenmiş ve tekrardan 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Cihaz yapımına başlamadan evvel aktif alanı oluşturacak çözügen mekanik karıştırıcının en düşük devrinde 1 saat boyunca karıştırılmıştır.



Şekil 3.37. P3HT nanotel:PCBM (1:1, hacimce) çözeltisinin (a) topografik ve (b) faz görüntüsü

%1 DIO katkılı cihazlarda, film yüzeyini kaplayan geniş çukurların çapı $400\text{nm} \pm 20\text{nm}$ 'ye, ortalama derinliği ise $\sim 28\text{nm}$ 'ye kadar düşmüş, böylece katkısız aktif alana kıyasla daha düzgün bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Şekil 3.38.(a) %1 DIO katkısı ile elde edilen homojen P3HT nanotel:PCBM aktif alanın topografik görüntüsünü göstermektedir. Şekil 3.38.(b)'deki büyütülmüş faz görüntüsünde film yüzeyini ağ gibi saran enterkonnekte kısa nanoteller mevcuttur. Bu nanotellerin kalınlıkları %1 DIO katkısından etkilenmeyerek $45\text{nm} \pm 10\text{nm}$ civarında kalmış ancak P3HT nanotellerin PCBM ile iyi bir karışım oluşturduğundan boyları hakkında bir yorum yapılamamaktadır.



Şekil 3.38. P3HT nanotel:PCBM çözgenine DIO katkılanarak oluşturulmuş cihazların AFM görüntüsü. % 1 DIO katkılı cihazın (a) topografik ve (b) faz görüntüleri ile % 3 DIO katkılı cihazın (c) topografik ve (d) faz görüntüleri

%3 DIO katkısı kullanıldığında ise çukurların genişliği ortalama $140\text{nm} \pm 20\text{nm}$ 'ye ve derinlikleri de $\sim 12\text{nm}$ 'ye düşmüştür. Film yüzeyinde bulunan nanotellerin kalınlıkları ise şaşırtıcı biçimde 20nm 'ye kadar düşmüş ve ortalama nanotel kalınlığı ise $25\text{nm} \pm 5\text{nm}$ civarında olmuştur. Kalınlıktaki bu azalma P3HT

nanotel demetlerinin %3 DIO katkı malzemesi ile birbirinden ayrıldığı bir işaretiyken, geniş çukurlarının hacminin azalarak daha düzgün film morfolojisi elde edilmesi ise PCBM polimerinin nanotel arasına daha iyi sızmasının bir göstergesidir.

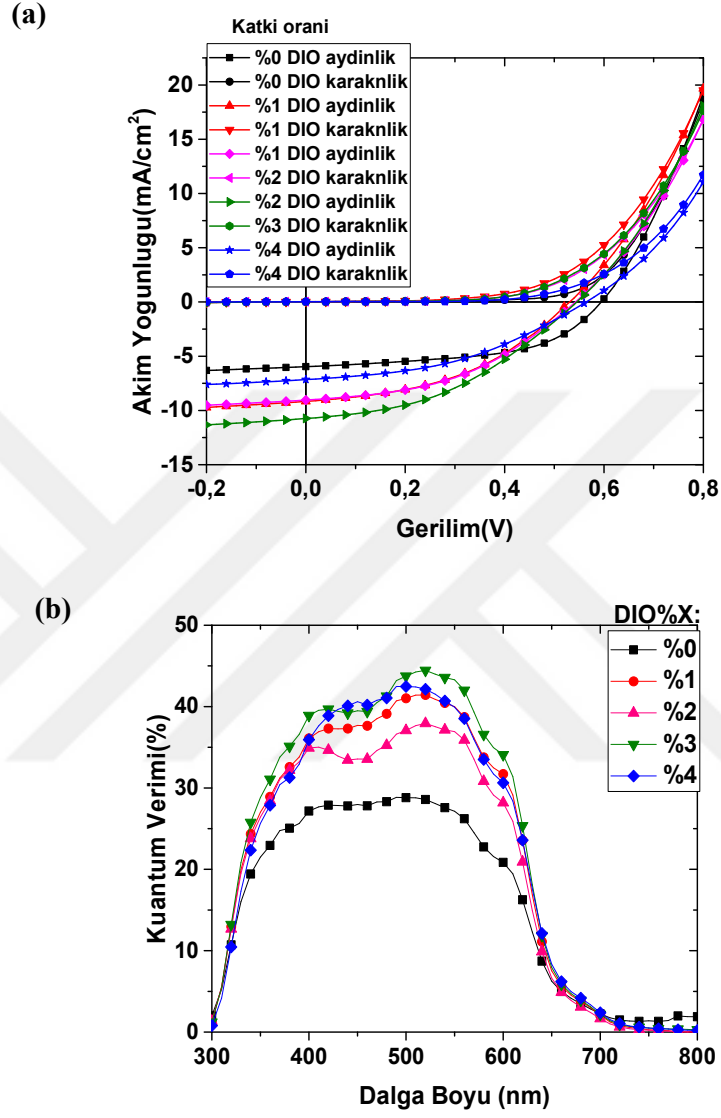
Katkı oranının iyi ayarlanması daha düzgün film morfolojisi elde etmek ve buna bağlı olarak da daha yüksek oranda yük ekstrasyonu için elzemdir. Literatürde P3HT malzemesi için, eksiton difüzyon uzunluğu 8.5 nm olarak bulunmuştur. Bu doğrultuda ~45 nm kalınlığa sahip P3HT nanoteller ile oluşturulan cihazlardaki rekombinasyon olasılığı %3 DIO katkısı ile elde edilen ~20nm kalınlığındaki nanotellerin cihazlarından daha fazla olacaktır.

Tablo 3.8. Farklı oranlarda DIO katkılı P3HT nanotel:PCBM karışımlarının yüzey analizi

DIO%	Sq (nm)	Sa (nm)	Ortalama Nanotel Kalınlığı (nm)	Boşluk Alanı (μm)	Boşluk Hacmi ($\times 10^7 \text{ nm}^3$)
0%	13.35	11.39	35 $\pm$ 10	23.34	22.44
1%	7.82	4.54	35 $\pm$ 10	8.45	9.18
3%	3.71	2.34	25 $\pm$ 5	2.74	1.58

J-V ve C-V karakterizasyonu

Şekil 3.39.'da farklı oranlarda DIO katkılı P3HT nanotel:PCBM cihazlarının akım yoğunluğu-gerilim eğrilerini göstermektedir. DIO katkısız cihazlarda V_{oc} 600mV iken, çözeltilere DIO katkılıandığında V_{oc} 540mV'a düşmüş, %4 DIO katkı oranlı cihazlarda ise V_{oc} 560mV'a yükselmiştir. Akım yoğunluğu ise katkısız cihazlarda 5.96mA/cm² elde edilirken, DIO katkısı ile akım yoğunluğunda ani bir artış olmuştur. %1 DIO katkı oranı ile J_{sc} = 9.16 mA/cm², %2 DIO katkı oranı ile J_{sc} = 9.04 mA/cm², %3 DIO katkı oranı ile J_{sc} = 10.74 mA/cm² elde edilirken %4 DIO katkı oranı ile J_{sc} = 7.15 mA/cm²'e düşmüştür. Buna bağlı olarak cihazlardan elde edilen maksimum verim sırasıyla; $\eta_{\%0}$ =% 1.90, $\eta_{\%1}$ =% 2.10, $\eta_{\%2}$ =% 2.13, $\eta_{\%3}$ =% 2.40, ve $\eta_{\%4}$ =% 1.68 olmuştur.



Şekil 3.39.Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel:PCBM (1:1)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının (a) aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri ile (b) IPCE ölçümleri

Tablo 3.9. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların elektriksel parametreleri

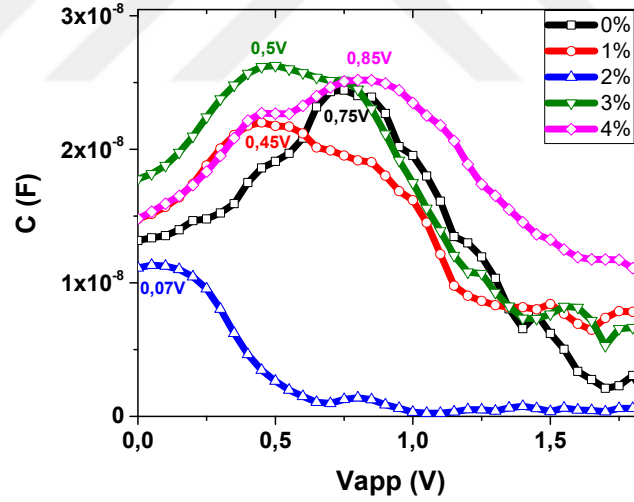
P3HTnanotel:P C₇₁BM:DIO%	I_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η(%)
(1:1:0%)	5.96	600	0.53	1.90
(1:1:1%)	9.16	540	0.43	2.10
(1:1:2%)	9.04	540	0.44	2.13
(1:1:3%)	10.74	540	0.41	2.40
(1:1:4%)	7.15	560	0.42	1.68

Aktif katmanın foton-tepki performansı hakkında bilgi sahibi olmak için fotovoltaiik cihazların 1 mm²'lik alanına IPCE ölçümü uygulanmıştır. Cihazlar glovebox içerisinde serlyen kullanılarak cam ile 80°C'de izole edildikten sonra dışarı çıkarılmıştır. Şekil 3.39.(b)'ye göre cihazların IPCE spektrumları 320nm ile 670nm arasını kaplamaktadır ve 420nm, 520nm ve 670nm'de üç tepe noktası mevcuttur. Katkısız cihazlarda maksimum harici kuantum verimi, 520nm'de %28.79 elde edilmiştir. DIO katkısı eklenmesiyle kuantum verimleri sırasıyla, QE_{%1}= % 41.43, QE_{%2}= % 37.59, QE_{%3}= % 44.45, ve QE_{%4}= %42.21'dir. Kuantum verim değerleri, kısa devre akımları ile uyumludur.

Organik güneş hücrelerinde kapasite değeri, ters akım ve built in (V_{bi})(bariyer potansiyeli) gerilimi arasında bir öngerilim voltajı uygulandığında, azınlık yük taşıyıcılarının (elektron) birikimi (akümülayon) ile artar. Ters akım koşusunda Mott Schottky karakteriği baskındır. Bu sebeple elektrot/organik katman arayüzeyinde biriken yükler yüksek kapasite değerine sebep olur. Bununla birlikte, uygulanan öngerilim voltajı gerilimini V_{bi}'ye doğru arttırdığımızda, tükenim bölgesinin (depletion region) genişliği azalır ve azınlık yükleri sürüklenmeye başlar. Daha yüksek değerlerde öngerilim voltajı uygulandığında ise kapasite değerlerinde azalma olur. Yük enjeksiyonu, yük taşınım (transport)

yönünün tersi yönünde olduğundan, V_{bi} 'den sonraki bölgede yük rekombinasyonları gözlenir (Garcia-Belmonte et al., 2008; Zang et al., 2014).

Şekil 3.40.'da karanlık ortamda ve 10 kHz frekansta ölçülmüş kapasite-öngerilim voltajı grafiğini göstermektedir. Maksimum kapasite değeri DIO katkılama ile önce negatif bölgeye kaymış, %3 DIO katkı oranından sonra da pozitif bölgeye doğru kaymıştır. Kapasite tepe noktalarındaki bu kaymalar, katkı oranına göre değişen V_{oc} değeri ile paralellik göstermektedir. Kapasite tepe noktalarına karşılık gelen gerilim değerlerinin kaymasına V_{oc} değerlerindeki değişimlerin eşlik etmesi P3HT nanotel:PCBM/Al arayüzeyinde efektif potansiyel bariyerinin değişmesi ile açıklanmaktadır. %3 katkı oranına kadar efektif potansiyel bariyeri önce azalmış, %3 DIO katkı oranından sonra da tekrardan artmıştır. Çünkü DIO katkısı ile değişen morfoloji daha fazla azınlık yüklerin birikmesine ve ayrıca farklı yüzey yük birikimine sebep olmuştur. Buna bağlı olarak da kapasite değerlerinde kaymalar gözlenmiştir.



Şekil 3.40. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların C-V ölçümleri

Mott Schottky bağıntısı ele alındığında akseptör safsızlık konsantrasyonu (N_A) aşağıdaki formüle (Kirchartz et al., 2012) göre hesaplanabilmektedir:

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{A^2 e \epsilon N_A \epsilon} \quad (31).$$

Denkleme göre “A” aktif alanın yüzölçümü (üretilen her cihaz için 9 mm²), “e” temel yük ($1.60217662 \times 10^{-19}$ Coulomb) ve “ ϵ ” ise P3HT:PC₇₁BM

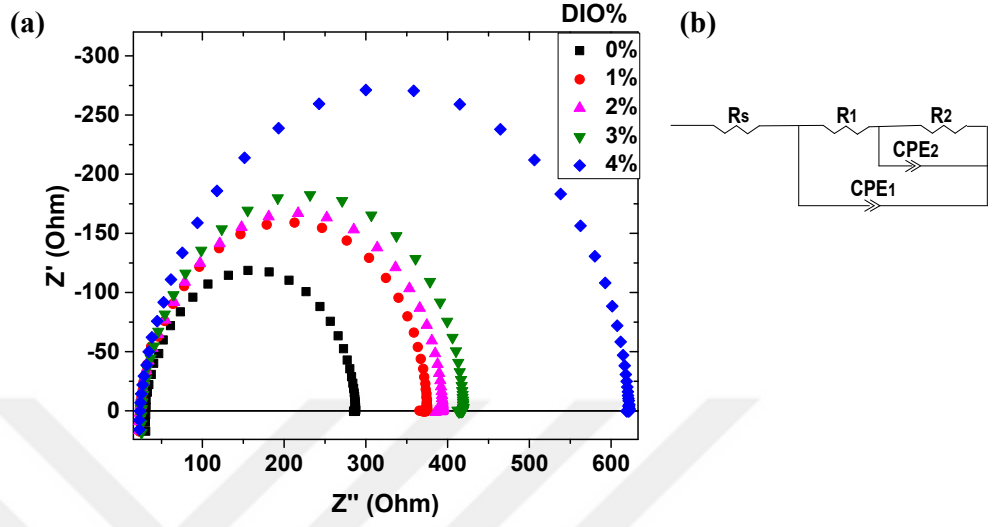
katmanının dielektrik sabitidir (Literatürde hacimsel yapının dielektrik sabiti 3 olarak hesaplanmıştır). Bu denkleme dayanarak cihazların hesaplanan V_{bi} ve akseptör safsızlıkları ise Tablo 3.10'da özetlenmiştir.

Tablo 3.10. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların akseptör safsızlık ormaları

DIO%	V_{bi}	$N_A(x10^{16})$
0%	1.33	5.16
1%	1.23	8.57
2%	0.44	13.9
3%	1.30	6.06
4%	1.56	5.59

Empedans ölçümleri

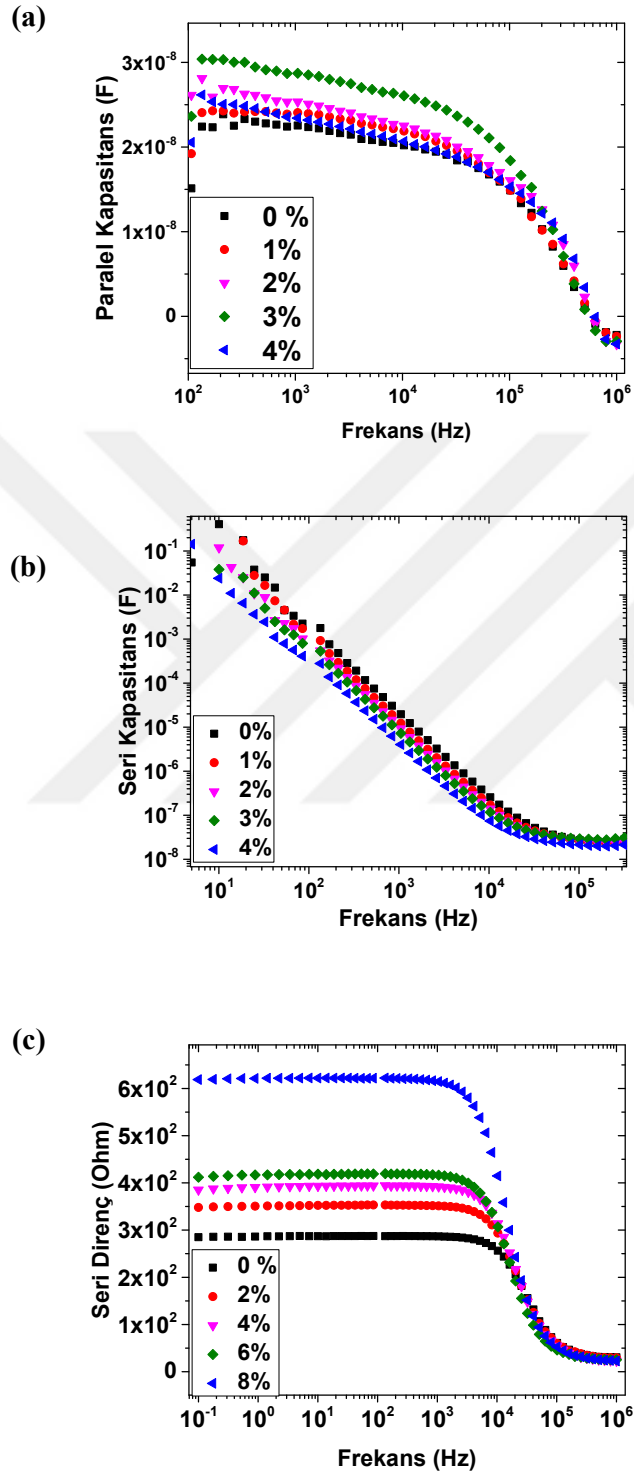
Şekil 3.41. organik güneş hücrelerinin açık devre koşulundaki empedans değerlerini göstermektedir. Empedans eğrileri Garcia-Belmonte ve çalışma arkadaşlarının geliştirdiği eş-devre modeline göre fit edilerek güneş hücrelerinin elektriksel davranışları açıklanmıştır (Garcia-Belmonte et al., 2008). Modele göre “ R_1 ” elektronların yük transfer direncine atfedilirken, “ R_2 ” ise iletkenlik bandındaki elektron ile değerlik bandındaki boşlukların bimoleküler rekombinasyon direnci olarak tanımlanmıştır. Tüm devreye paralel olarak yerleştirilen sabit faz elementi “ CPE_1 ” cihazın genel kapasitesi olup diyotun dielektrik katkısından doğmaktadır. “ CPE_2 ” ile gösterilen sabit faz elementi ise depolanan fazla azınlık yüklerinin sonucu oluşan bloke arayüz kapasitedir. Son olarak seri direnç olan R_s ise kablo ve kontakların katkısından gelmektedir (Garcia-Belmonte et al., 2008; Perrier et al., 2012).



Şekil 3.41. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların (a) empedans ölçümü ile (b) eşdevre modeli

Tablo 3.11. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların empedans ölçümü sonucunda, eşdeğer devre modelindeki elemanlarının değerleri

DIO katkısı:	% 0	% 1	% 2	% 3	% 4
L_s (uH)	3.86	3.85	3.91	3.93	3.93
R_s (Ohm)	29.39	22.97	22.41	24.73	22.31
R_1 (Ohm)	178.90	207.54	203.79	190.31	292.92
R_2 (Ohm)	79.02	143.85	167.62	203.77	306.85
CPE_2 (nF)	116.52	71.83	63.16	47.72	27.64
CPE_1 (nF)	26.90	22.32	25.43	29.56	32.18



Şekil 3.42. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:1) cihazların empedans ölçümünden elde edilen (a) paralel kapasitans-frekans (b) seri kapasitans-frekans ve (c) seri direnç-frekans eğrileri

Efektif ömür (μ) hakkında bilgi, düşük frekans bölgesindeki yarım-daireden hesaplanmaktadır. Yarım dairenin tepe noktasından elde edilen kimyasal kapasite (CPE_2) ile dairenin X-eksenini kesen noktası ile elde edilen rekombinasyon direncinin (R_2) çarpımı efektif ömür değerini verir. Bu denkleme dayanarak fit edilen cihazların efektif ömürleri Tablo 3.12.'de verilmiştir. DIO katkı oranının artması ile elektron yaşam ömürleri de artmaktadır. Bu da DIO katkısı ile gelişen morfoloji ile elektronların, elektron-boşluk rekombinasyonuna uğramadan daha uzun ömre sahip olduğuna işaret eder.

Tablo 3.12. Fit edilen empedans parametrelerinden hesaplanan efektif ömür değerleri

	0%	1%	2%	3%	4%
Efektif Ömür ($\times 10^5$)	0,92	1,03	3,41	3,18	8,99

Empedans ölçümlerini detaylı analizleyebilmek için veriler, ZMAN programı kullanılarak frekansa bağlı paralel kapasite (Şekil 3.42(a)), seri kapasite (Şekil 3.42(b)) ve paralel direnç (Şekil 3.42(c)) grafiklerine ayrılmış ve ayrı ayrı yorumlanmıştır. Böylece eşdevre elemanlarını etkileyen katkı ve morfoloji faktörlerine nano ve mikro boyutta açıklama getirilmiştir.

Frekansa bağlı seri kapasite değerlerine bakıldığında, düşük frekans bölgesinde DIO katkı oranı artarken seri kapasite değerinin azaldığı görülmektedir. Seri kapasitenin dielektrik sabiti ile doğru orantılı olduğu göz önünde bulundurulursa ($C = \epsilon_0 \epsilon A/d$, paralel levha), DIO katkı oranı ile cihazlardaki dielektrik sabitinin de azaldığı söylenebilir. Bu bulgular doğrultusunda, DIO katkısı kullanmadan elde edilen daha pürüzlü morfoloji ile diyotun dielektrik sabitinin ideal değerinden daha yüksek olduğu ve aktif alan morfolojisinin geliştirilmesi ile donör/akseptör karışımının dielektrik sabitinin ideal değerine yaklaştığını söylemek mümkündür.

Düşük frekans bölgesinde seri direnç tuzak halleri ile bağlantılıdır. Garcia-Belmonte, seri direnç davranışlarını açıklayan çalışmalarında, katkı malzemenin eklenmesi ile donör malzemenin HOMO seviyesinde fazladan enerji seviyelerinin oluştuğunu göstermiştir (Guerrero et al., 2012; Ripolles et al., 2013). Belmonte'nin bulguları ile ölçümlerimiz kıyaslayacak olursak; DIO katkı oranı ile artan seri direnç değerleri bizim sistemimizde tuzak hallerin sayısının da arttığına

işaret etmektedir. Bu tuzak hallerin varlığını destekleyen bir başka ölçüm ise frekansa bağlı paralel kapasite eğrileridir.

Paralel kapasite grafiğinde, düşük frekans bölgesinde kapasite değeri 20nF-30nF aralığında iken, 10kHz'den sonra grafik omuz verip daha eğimli azalmaya başlamıştır. 100kHz'den sonra ise tüm cihazların kapasite değerleri neredeyse eş değerlerde azalmaya devam etmiştir. Kapasite grafiğindeki bu davranış yavaş sığ tuzaklarının varlığını göstermektedir (Montero and Bisquert, 2012).

Tuzakların olduğu bir sistemde yük iletiminde iki önemli davranışı vurgulamak gerekir. Birinci davranışta, cihaza yüksek gerilim uygulandığında, tüm tuzak haller yükler tarafından doldurulur ve elektronlar transport hallerinde sürüklenmeye başlar. İkinci davranış ise elektronların tuzaklanma ömürleri ile transport ömürleri kıyaslandığında, sistemde yük transportu daha baskındır (Eck et al., 2014). DIO katkılı cihazlarda ölçümler açık devre koşulunda alındığından tüm tuzaklar elektronlar tarafından doldurulamamış, tuzak halleri ile transport halleri arasında bir denge söz konusu değildir. Bu da paralel kapasite grafiğinde bir omuzun gözükmesine neden olmaktadır. En düşük paralel kapasite değeri katkısız P3HT nanotel:PCBM cihazından elde edilirken, DIO katkı oranı arttıkça paralel kapasite değerinde de artış olmuştur. %4 DIO katkı oranında ise paralel kapasite değeri tekrardan düşmüştür. Kapasite değerlerinde, tuzak hallerin varlığı ve morfolojik etki göz önünde bulundurulduğunda, morfolojik iyileştirme ile elde edilen ~20 nm kalınlıktaki nanoteller ile donör/akseptör arayüzeyinde daha fazla yük ayrışması olmuş ve daha fazla tuzak halleri dolmuştur. Tuzak hallerinin dolması ise paralel kapasitans değerini arttırmıştır.

Bütün bu bulguların yanında Şekil 3.41.'deki Nyquist grafiğini inceleyecek olduğumuzda, yarım dairenin yüksek frekans bölgesinde düz bir çizgi gibi indiği ve düşük frekans bölgesinde ise katkı oranına bağlı olarak genişlediği gözükmektedir. Bisquert empedans ölçümündeki bu davranışı, difüzyon-rekombinasyon modeli ile açıklamıştır. Katottan enjekte olan elektronların diyet içerisinde yayılarak anoda doğru ilerlemeleri empedans ölçümünde genişleyen bir yarım daire oluşmasına sebep olur. DIO katkısı ile daha fazla donör/akseptör arayüzeylerinin oluşmuş ve P3HT nanotel demetlerinin açılarak donör ve akseptör malzeme içerisinde daha fazla kesintisiz yük transfer yollarının oluşmuştur. Böylece daha fazla elektron katottan hacimsel içerisine nüfuz ederek PEDOT:PSS katmanına erişmiştir.

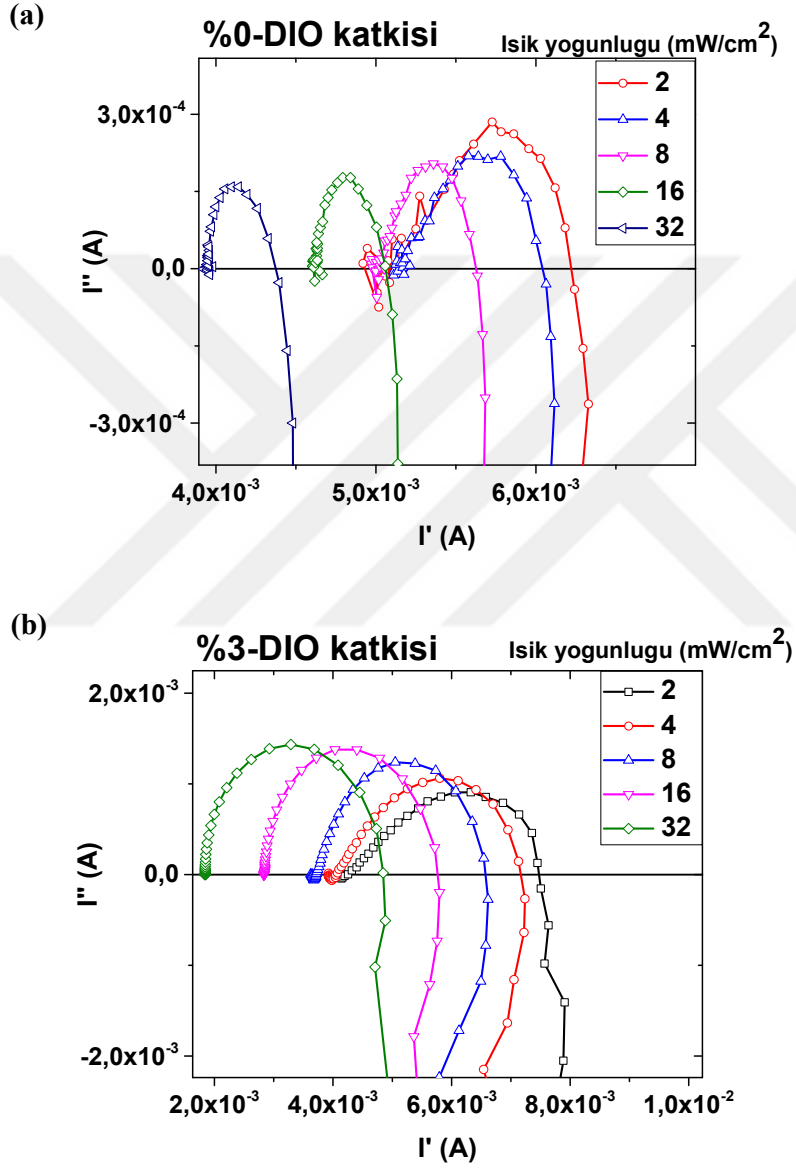
Farklı DC ışık yoğunluğunda foto-akım/gerilim spektroskopisi (IMPS/IMVS)

Bir cihazın içerisinde fotoakım, bimoleküler rekombinasyon, tuzaklanma, tuzaktan kurtulma, yük transferi gibi farklı mekanizmalar gerçekleşmektedir ve bu mekanizmalar farklı ışık frekanslarında gözlemlenebilmektedir. Yoğunluğu ayarlanmış fotoakım ölçümlerinde cihazın üstüne farklı frekans titreşiminde ve farklı yoğunlukta ışık gönderilerek sistemdeki tuzak çeşitleri anlaşılmalı çalışılmaktadır. Literatürde organik güneş hücreleri hakkında, IMPS ölçümünde oluşan pozitif bölgede (quadrant 1) oluşan yarı arkı açıklayan 2 önemli çalışma bulunmaktadır (Byers et al., 2011; Set et al., 2013). Joachim Luther e göre tuzak mekanizması kHz mertebesinde gözlenir ve quadrant 1 bölgesinde oluşan arkın maksimum olduğu yerdeki frekans elektron transport ömrünü gösterir (Set et al., 2013). Eğer arklar büyükse bunun iki sebebi olabilir. 1. daha derin tuzak halleri veya 2. daha yüksek yük hareketliliği. Daha derin tuzaklardaki rekombinasyonlar arkların maximumlarındaki frekansın düşmesine sebep olur. Daha şiddetli ışıpta daha fazla rekombinasyon olacağından I_{max} 'ın frekanslarında da azalma meydana gelir. Ancak bizim ölçümlerimizde (hem katkılı hem de katkısız cihazlarda) frekans değerlerinde ışık şiddetine bağlı artış meydana gelmektedir. Yani hızlı ayrışmadan kaynaklı yüksek yük hareketliliği söz konusudur (Byers et al., 2011). Yük ayrışmasının dominant olduğu bu durum I_{max} 'ın frekans değerinin artmasına yol açmıştır. DIO katkılı cihazdaki arklar ile katkısız cihazın ark boyutu kıyaslanacak olursa, DIO katkısının daha fazla yük ayrışmasına sebep olduğu, DIO'nun donör/akseptör arayüz alanını arttırdığı vurgulanabilir.

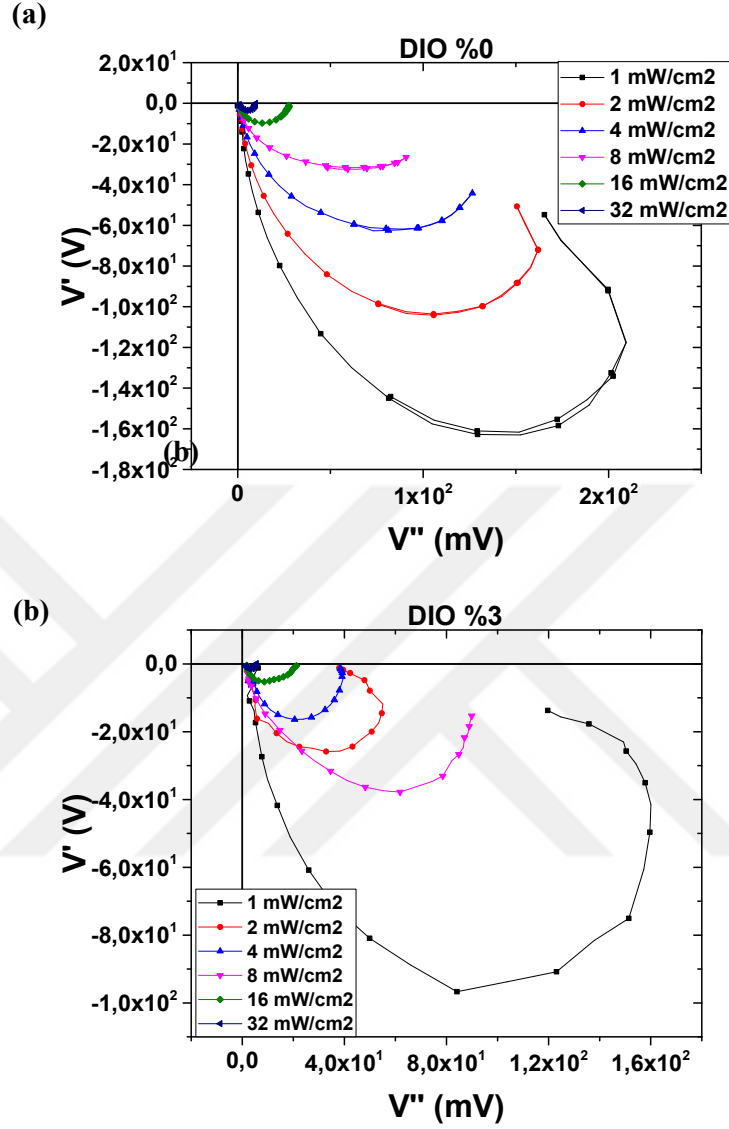
Diğer bir çalışma ise eksiton ayrışması gerçekleşmediği durumlarda donör/akseptör arayüzünün boşluk/elektron ile yüklenmesi yaklaşımıdır. (Byers et al., 2011) Foton ile oluşturulan eksitonlar donör içerisinde donör/akseptör arayüzüne doğru ilerler ve elektron donör'un LUMO'sundan akseptörün LUMO'suna geçer. Böylece yüksek frekans bölgesinde fotoakımın artmasını sağlar. Ancak eksiton ayrışmazsa düşük frekans bölgesinde gözlemlenen arayüz rekombinasyonları olur ve yükler arayüz hallerinde (state) tuzaklanır. Böylece fotoakım gecikir ve frekanslarda negatife doğru kayma gözlenir. Daha küçük ark daha az yüzey rekombinasyonu demektir.

Özetle bu çalışmaları bizim sistemimize uyarladığımızda DIO katkısı donör/akseptör arayüzünü arttırdığından daha fazla hem daha fazla yük ayrışmasına ve yük hareketliliğine sebep olmakta hem de arayüz rekombinasyon olasılığını da arttırmaktadır. Katkısız cihazlara kıyasla, arayüz rekombinasyonları

daha fazla olmasına rağmen yük ayrışması da daha fazla olduğundan toplam fotoakım DIO katkısıyla artmaktadır.



Şekil 3.43. (a) DIO katkısız ve (b) %3 DIO katkılı cihazların farklı ışıık yoğunluğu altındaki IMPS spektroskopisi



Şekil 3.44. (a) DIO katkısız ve (b) %3-DIO katkılı cihazların farklı ışık şiddetinde ölçülen IMPV spektrumu

Açık devre akımı durumunda ölçülen foto-gerilim bize yük ayrışması değil, arayüzeylerden yüklerin toplanması (accumulation) hakkında bilgi vermektedir. Işık yoğunluğu ile rekombinasyon oranı da azalmaktadır. IMPV ile IMPS'deki maksimum frekans değerlerinin çok az farklı olması, arayüz durumlarında az sayıda fotoakım ayrışmasının olduğuna işaret eder. Işık şiddeti ile frekansın artıyor olması elektron ömrünün azalmasını ve rekombinasyonların artmasını işaret eder. DIO katkılı cihazlarda daha yüksek frekans artışının olması ise rekombinasyonların daha fazla olduğunu gösterir. Bunun sebebini tekrardan daha fazla üretilen foto-akım ile açıklayabiliriz. Bisquert'in çalışmaları göstermiştir ki

foto-akımın yüksek olması rekombinasyon olasılığını da arttırmaktadır (Bisquert et al., 2014).

Tablo 3.13. IMPV ölçümünde minimum frekans ve rekombinasyon ömür değerleri

Işık yoğunluğu (mW/cm ²)	$f_{DIO\ 0\%}$ (Hz)	$\tau_{REC-DIO\ 0\%}$	$f_{DIO\ 3\%}$ (Hz)	$\tau_{REC-DIO\ 3\%}$
1	631	2,52E-04	2500	6,37E-05
2	631	2,52E-04	4000	3,98E-05
4	631	2,52E-04	10000	1,59E-05
8	631	2,52E-04	1300	1,22E-04
16	3200	4,98E-05	6000	2,65E-05
32	6300	2,53E-05	25000	6,37E-06

3.5.3.2. DIO katkılı P3HT-nanotel:PCBM (1:2) cihazların elektriksel karakterizasyonu

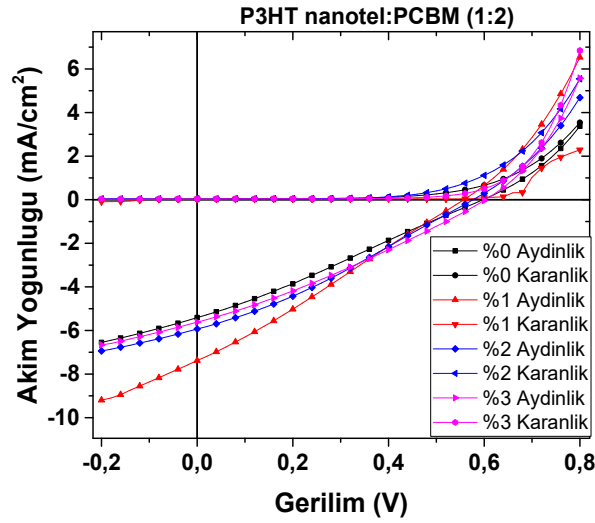
P3HT nanotel:PCBM hacimce (1:2) oranında karıştırılarak hazırlanan cihazlarda verim %0.86 elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 5.41 mA/cm² ve açık devre gerilimi ise 600 mV olmuştur. Ana çözelti %1 DIO katkısı ile hazırlandığında, akım yoğunluğu 7.75 mA/cm²'e ve verim de %1.26'ya yükselmiş, ancak açık devre gerilimi 580mV'a düşmüştür. Daha yüksek DIO katkılarında açık devre gerilimi yükselmeye başlamıştır. Ancak bu sefer de akım yoğunluğu azalmaya başlamıştır. DIO katkısına bağlı açık devre gerilimi ile kısa devre akımı sırası ile; $V_{OC-\%2}=580\text{ mV}$, $V_{OC-\%3}=605\text{ mV}$ ve $J_{sc-\%2}=5.93\text{ mA/cm}^2$, $J_{sc-\%3}=5.42\text{ mA/cm}^2$ 'dir. Dolum oranı (FF) değerlerinin ise DIO katkısı ile arttığını görmekteyiz. Bu da morfolojik iyileştirme sonucu, cihazların daha ideal hücre gibi davrandığını göstermektedir.

Denklem (31)'e göre kapasitans-gerilim grafiğinden (Şekil 3.46.) hesaplanan akseptör safsızlık yoğunluğu Tablo 3.15.'te özetlenmiştir. Katkısız cihazın kimyasal kapasitans değeri, DIO katkılı cihazlara göre çok yüksektir. Bunun yanında yine hesaplanan en yüksek akseptör safsızlığına sahiptir. DIO

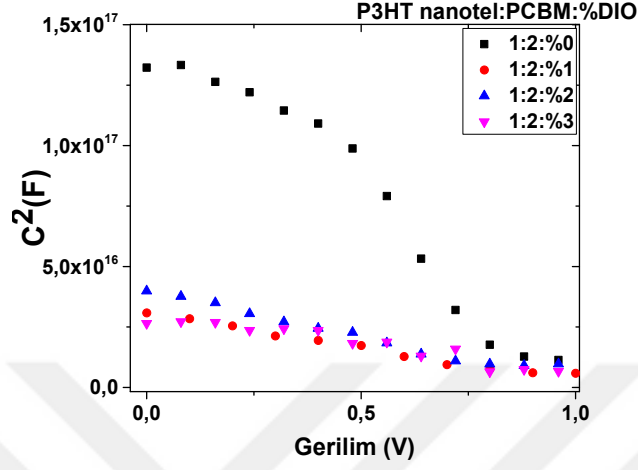
katkı oranı arttıkça, akseptör safsızlığı sırasıyla $N_{A-\%1} = 9.93 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ve $N_{A-\%2} = 7.10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ değerlerine düşmüş, %3 DIO katkısı ile yeniden $N_{A-\%3} = 10.17 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ değerine yükselmiştir. Akseptör malzeme içerisinde mevcut ve oksijen, nem... vs kaynaklı safsızlıklar akseptör içerisinde derin veya sık tuzaklarına sebep olmaktadır.(Choudhury et al., 2014)

Tablo 3.14. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların elektriksel parametreleri

P3HTnanotel: PC ₇₁ BM:DIO%	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η(%)
(1:2:0%)	5.41	600	0.27	0.86
(1:2:1%)	7.75	580	0.28	1.26
(1:2:2%)	5.93	580	0.29	1.01
(1:2:3%)	5.42	605	0.30	0.96



Şekil 3.45. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel:PCBM (1:2)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri



Şekil 3.46. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların C^2 -V ölçümleri

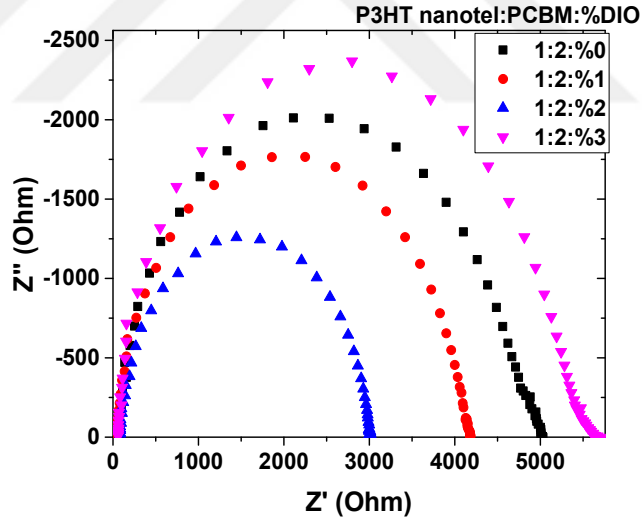
Tablo 3.15. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların akseptör safsızlık ormaları

P3HTnanotel: PC ₇₁ BM:DIO%	V_{bi} (V)	Akseptör safsızlığı (cm ⁻³)
(1:2:%0)	0.85	13.43x10 ¹³
(1:2:%1)	1.04	9.93x10 ¹³
(1:2:%2)	0.99	7.10x10 ¹³
(1:2::%3)	1.07	10.17 x10 ¹³

Katkısız cihazın kimyasal kapasitans değerlerinin yüksek olması, aslında cihazda eksiton üretiminin ve bununla beraber oluşan elektron-boşluk çiftlerinin ayrılarak serbest yük yoğunluğunun iyi olduğu anlamına gelir. Ancak gerek safsızlıklar gerekse morfolojik kusurlar yüzünden serbest yükler, elektrotlara

doğru ilerlemek yerine tuzak hallerini doldurarak kimyasal kapasitans değerinin de artmasına sebep olmuştur (Bertoluzzi et al., 2014). DIO katkılı cihazların kimyasal kapasitans değerleri ise birbirine çok yakın ve düşük değerlerdedir. Bu da aktif alanlarında ya daha az yoğunlukta tuzak hallerinin bulunduğu ya da eksiton üretiminin düşük olduğu anlamına gelmektedir. Mevcut tuzak hallerinin cinsini ve eksiton yoğunluğunu doğru yorumlayabilmek için empedans analizlerinin akım yoğunluğu ile yorumlanması gerekmektedir.

Şekil 3.48.'de empedans analizini paralel/seri kapasitans ve direnç elemanlarının frekansa bağlı değerlerini göstermektedir. DIO katkısız cihaz için paralel kapasitansın düşük değerde olması, enjeksiyon yük yoğunluğunun düşük olmasına işaretler. Ayrıca hem paralel hem de seri direncin yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu da sistemde yeterli konsantrasyonda eksiton oluşmasına rağmen, yüklerin yeterli sayıda elektrotlara ulaşamadığını göstermektedir. Bu sonuçlar da yukarıda elde edilen C-V ölçümleri ile uyumludur.



Şekil 3.47. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotet:PCBM (1:2) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri

En yüksek DIO katkılı cihaza odaklanacak olursak (%3 DIO katkılı cihaz) (Şekil 3.47), düşük frekans bölgesinde seri direnç, cihazlar içinde en yüksek değere sahiptir. Bu da empedans eğrilerinde en büyük arka sahip olmasına neden olmuştur. Katkılı cihazlarda, seri direncin donör malzemenin HOMO seviyesinde oluşmuş tuzak hallerini simgediği göz önünde bulundurulduğunda, donör seviyesinde en fazla tuzak halin %3 DIO katkılı cihazda olduğunu söyleyebiliriz.

Bununla beraber orta frekans bölgesinde paralel kapasitans değerleri düşüktür. Akım-voltaj grafiği ile kıyasladığımızda sistemde enjekte yük konsantrasyonun az olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple yavaş tuzak hallerinin tamamı azınlık yükleri tarafından tamamen doldurulamamış ve buna bağlı olarak da paralel kapasitans değerinin düşük olmasına yol açmıştır.

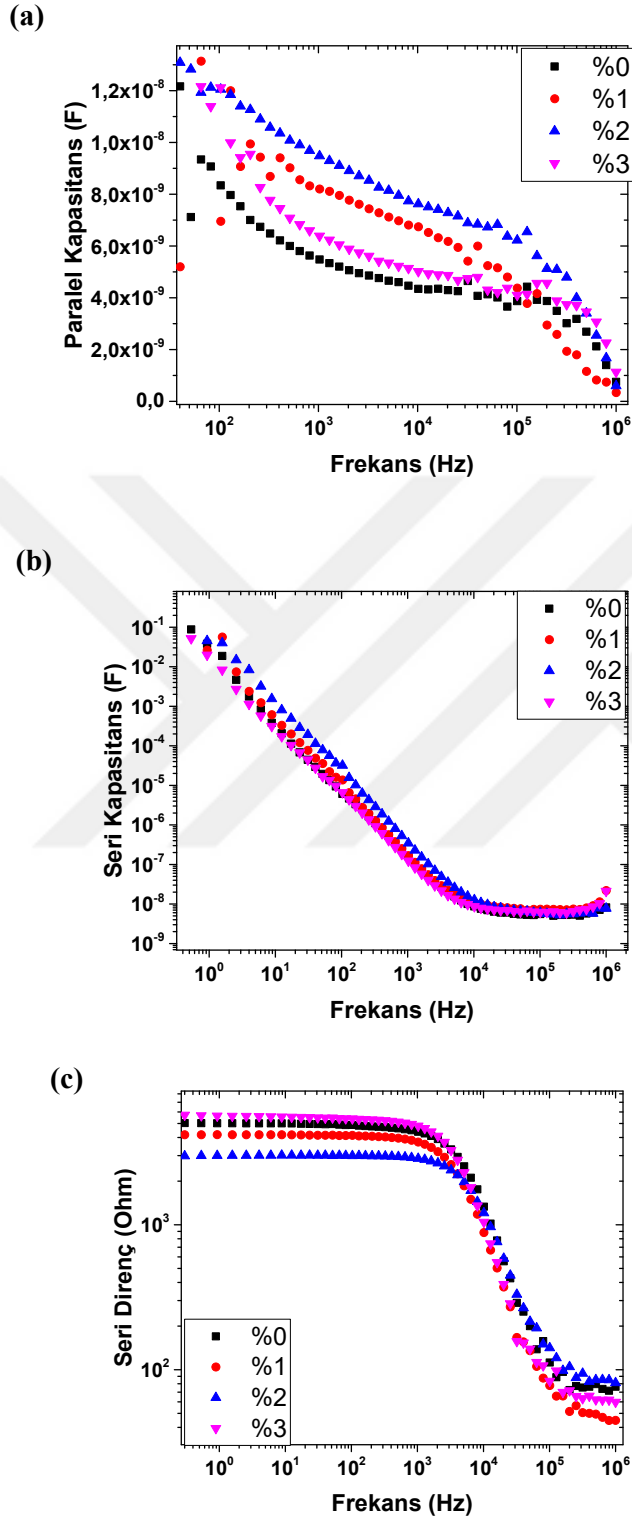
Bir önceki bölümde de bahsedildiği üzere (bölüm 3.5.4.), paralel kapasitans yavaş sığ tuzak halleri ile açıklanırken, seri kapasitans ise malzemenin dielektrik özelliğini yansıtmaktadır. En yüksek akım yoğunluğuna sahip %1 DIO katkılı cihazda hem seri direnç değeri düşük hem de paralel ve seri kapasitans değerleri yüksektir. Bu sonuçlar sonucunda en fazla yük enjeksiyonun %1 DIO katkısı ile elde edildiğini söyleyebiliriz. %2 DIO katkılı cihaz ise katkılı cihazlara göre hem en yüksek kimyasal kapasitans değerine hem de en yüksek yavaş sığ tuzak yoğunluğuna sahiptir. Bu da serbest elektronların tuzaklanması ile akım yoğunluğunun düştüğüne işaret etmektedir.

Garcia-Belmonte, organik güneş hücresinde yük transfer kinetiklerini durum yoğunlukları üzerinden açıklamıştır (Garcia-Belmonte et al., 2010a). Eksiton ayrışmasından sonra serbest elektronlar baskın olarak akseptörün LUMO'daki lokalize enerji hallerini doldururken, boşluklar ise donör malzemenin HOMO'daki enerji hallerini doldurur. Eksiton ayrışmasından sonra yükler enerji hallerinde düzenlenir. Bu düzenleme iki şekilde olabilir. Birinci ihtimale göre akseptör içinde yer alan lokalize hallerindeki elektronun donör malzeme içerisindeki lokalize hallerde yer alan boşlukla rekombinasyona uğrar. İkinci ihtimalde ise elektron yakınında bulunan boş lokalize hallerine sıçrayarak arayüzeyden uzaklaşır. Akseptör/donör malzeme içerisinde tuzak hallerinin bulunması elektronların/boşlukların rekombinasyona uğrama veya tuzaklanma olasılığını arttırır.

Katkısız cihazlarda donör nanoteller ile akseptör malzemenin iyi karışmamasından kaynaklı morfolojik kusurlar (bölüm 3.5.4.), aktif alandaki tuzak hallerinin yoğunluğunu da arttırdığı aşıkardır. Deney sonuçları literatürdeki yük transfer/rekombinasyon mekanizmaları ile karşılaştırıldığında, katkısız cihazlarda yüksek elektron-boşluk çift ayrışma yoğunluğuna karşın serbest yüklerin tuzaklanması ve buna bağlı olarak da elektrotlara ulaşan yüklerin konsantrasyonlarının düşük olması akım yoğunluğunu düşüren en büyük etken olarak yorumlanabilir. DIO katkısı ile akseptör malzeme P3HT nanotellerin arasına iyi sızdığı için morfolojik kusurlar azalmış, donör/akseptör arayüz alanı

artmış ve hem donör hem de akseptörün domain alanları azalmıştır. Bu da eksitonun ayrışma olasılığının arttırmıştır. Deneysel sonuçlar doğrultusunda %1 DIO katkısı ile morfolojik iyileşme sonucu derin tuzak yoğunluğu azalmıştır. Yavaş sığ tuzaklarının oluşmasına rağmen eksiton ayrışması verimli olması, ve yüklerin fazla tuzaklanmadan elektrotlara ulaşabilmesi sebebiyle yüksek konsantrasyonlarda yükler elektrotlar tarafından toplanabilmiştir. DIO katkı oranının %2'ye çıkarılması ile yükselen dolum faktörü değeri morfolojinin de iyileştiğini göstermektedir. Böyle bir durumda yük ayrışmasının da gelişmesi beklenmektedir. Ancak aktif alandaki DIO katkısının oluşturduğu tuzak hallerin konsantrasyonunda da artış olması, daha yüksek oranda elektronların tuzak halleri tarafından doldurulmasına (Bkz. %2DIO katkılı cihazın yüksek paralel kapasitans değeri) ve daha az oranda azınlık yüklerin alüminyum elektrottan toplanmasına sebep olmuştur.

%3 DIO katkısı ile akım yoğunluğunun ve paralel kapasitans değerinin düşük olması elektron-boşluk çiftinin ayrışma yoğunluğunu da düşük olduğunu göstermiştir. DIO katkısı ile akseptör içindeki safsızlıkların oluşturduğu tuzak hallerinin konsantrasyonları da artmış ancak yeterli oranda yük ayrışması elde edilemediğinden bu tuzak halleri de azınlık yükleri tarafından doldurulamamış ve paralel kapasitans değerinin düşük olmasına sebep olmuştur.

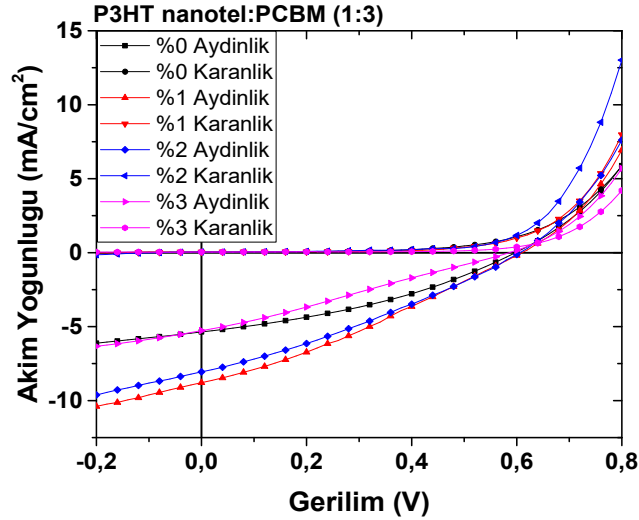


Şekil 3.48. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotel:PCBM (1:2) cihazların empedans ölçümünden elde edilen (a) paralel kapasitans-frekans (b) seri kapasitans-frekans ve (c) seri direnç-frekans eğrileri

3.5.3.3. DIO katkılı P3HT-nanotel:PCBM (1:3) cihazların elektriksel karakterizasyonu

P3HT nanotel:PCBM oranı hacimce (1:3) olduğunda, DIO katkı oranına bağlı akım-gerilim eğrileri Şekil 3.49.'da gösterilmiştir. DIO katkısına bağlı akım yoğunluğu ve verim değişimi aynı (1:2) karışımındaki gibi bir davranış sergilemiştir. Katkısız cihazların kısa devre akımı ve verim değeri sırasıyla 5.38 mA/cm² ve %1.14 iken, %1 DIO katkısının ana çözeltiye eklenmesi ile akım yoğunluğu 8.84 mA/cm² ve verim de %1.60'a yükselmiştir. Katkı oranı %2 olduğunda hem akım yoğunluğunda hem de verim değerlerinde düşme görülmüştür. Elde edilen değerler sırası ile $J_{sc-\%2}=8.05$ mA/cm² ve $\eta_{\%2} = \%1.48$ 'dir. %3 DIO katkısında ise akım yoğunluğu etkileyici bir şekilde 5.38 mA/cm²'a ve verim de %0.81'e düşmüştür.

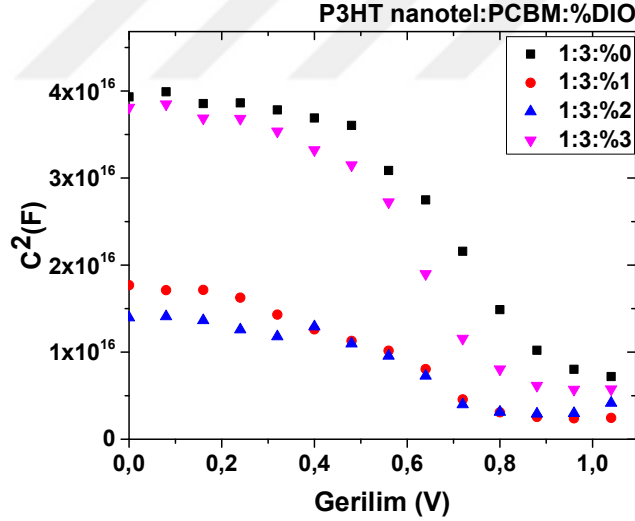
Kapasitans-gerilim ölçümlerinde, cihazların kapasitans değerleri P3HT nanotel:PCBM (1:2) oranlı cihazlardan daha düşük değerlerde çıkmıştır. Bu da akseptör oranı ile toplam çözgüde, P3HT nanotel: DCB oranı da değişmiş ve PCBM nanoteller arasına sızarak daha düzgün morfoloji oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Böylece tuzak hallerinin oranı da düşmüştür



Şekil 3.49. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel:PCBM (1:3)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri

Tablo 3.16. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların elektriksel parametreleri

P3HTnanotel: PC ₇₁ BM:DIO%	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η(%)
(1:3:0%)	5.38	600	0.36	1.14
(1:3:1%)	8.84	610	0.29	1.60
(1:3:2%)	8.05	605	0.30	1.48
(1:3:3%)	5.38	585	0.26	0.81



Şekil 3.50. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların C²-V ölçümleri

. Katkısız cihazda akseptör safsızlığı düşük olmasına rağmen kapasitans değeri diğer cihazlara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Bu da morfolojik kusurlardan kaynaklanan tuzakların varlığına işaret etmektedir. %1 DIO katkısı ile akseptör safsızlığı $13.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 'ye çıkmışken kapasitans değeri düşmüştür. Katkı oranının %2'ye çıkması ile safsızlık ve kapasitans değerlerinde çok fazla değişme olmazken, %3 DIO katkısından hem kapasitans değeri aniden yükselmiş, hem de akseptör safsızlık oranı azalmıştır. %3 katkıyla sistemde oluşan derin

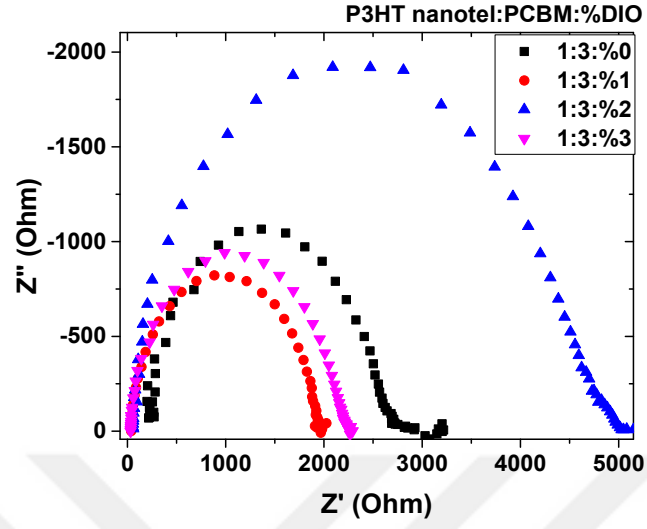
tuzaklar, serbest yükleri tuzaklamış ve hem kapasitans değerlerini yükseltmiş, hem de akım yoğunluğunun düşmesine neden olmuştur.

Empedans analizlerine göre, dielektrik değerleri (seri kapasitans ölçümleri) katkı oranıyla azalmıştır. Donor malzemenin HOMO seviyesinde oluşan tuzak halleri ise (seri direnç ölçümleri), en yüksek akım değerinin elde edildiği %1 ve %2 katkılı cihazlarda, en düşük yoğunluktadır. Bunların yanında en yüksek donor malzemedeki tuzak yoğunluğu ise %3 DIO katkılı cihazlarda görülmüştür. Paralel kapasitans ölçümlerinden inceleyecek olursak, en yüksek akım yoğunluğuna sahip %1 ve %2 katkılı cihazlarda yükler, yavaş tuzak hallerini doldurarak kapasitans değerinin yükselmesine sebep olmuştur. Katkısız ve %3 katkılı cihazlarda ise daha düşük yük ekstrasyonu, yavaş tuzak hallerinin daha az dolması ve buna bağlı paralel kapasitans değerinin de daha düşük olmasına yol açmıştır.

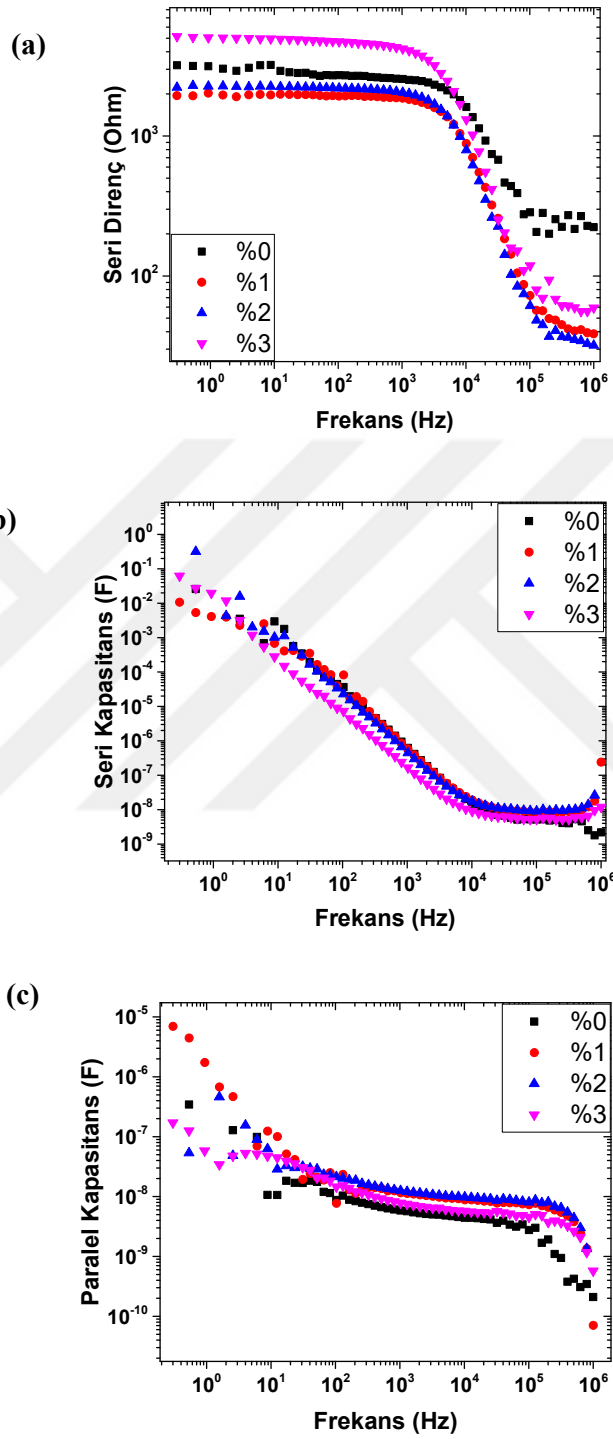
Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, katkısız cihazlarda morfolojik kusurlardan kaynaklı verim kayıpları olmuştur. %1 DIO katkısı ile morfolojinin iyileşmesi ve sistemde bulunan düşük oranlı tuzak halleri, tüm cihazlara kıyasla maksimum sayıda yüklerin elektrotlara ulaşabilmesine olanak sağlamıştır. %2 DIO katkısında donor malzemedeki tuzak halleri biraz daha yükselmeye başlamış ve akımın hafif düşmesine sebep olmuştur. %3 DIO katkısında ise hem donor malzemenin HOMO seviyesindeki tuzak halleri artmış, hem de eksiton ayrışma oranı azalmıştır. Ayrıca derin tuzakların oranının arttığı da gözlenmiştir. bu da akım yoğunluğunun düşmesine sebep olmuştur.

Tablo 3.17. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların akseptör safsızlık ormaları

P3HTnanotel: PC₇₁BM:DIO%	V_{bi} (V)	Akseptör safsızlığı (cm⁻³)
(1:3:%0)	1.05	4.37x10 ¹³
(1:3:%1)	0.96	13.13x10 ¹³
(1:3:%2)	0.89	10.89x10 ¹³
(1:3::%3)	0.89	3.76x10 ¹³



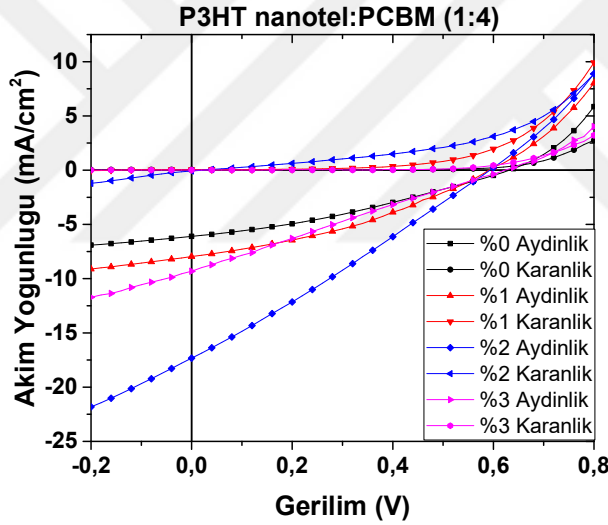
Şekil 3.51.Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri



Şekil 3.52. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:3) cihazların empedans ölçümünden elde edilen (a) seri direnç -frekans (b) seri kapasitans-frekans ve (c) paralel kapasitans -frekans eğrileri

3.5.3.4. DIO katkılı P3HT-nanotel:PCBM (1:4) cihazların elektriksel karakterizasyonu

P3HT nanotel:PCBM oranını hacimce (1:4) olan cihazların J-V eğrileri Şekil 3.53.'de ve elektriksel parametreler ise Tablo 3.18.'de gösterilmiştir. Katkısız cihazda kısa devre akımı 6.10 mA/cm^2 ve verim de %1.24'tür. %1 DIO katkısının eklenmesiyle, J_{sc} 7.95 mA/cm^2 'e, verim ise %1.67'ye yükselmiştir. %2 DIO katkısında ise bu artış çok daha keskin olmuştur. J_{sc} 17.35 mA/cm^2 'ye ulaşan cihazın verimi %2.76'ya kadar yükselmiştir. DIO katkı oranının arttırılması ise tekrardan hem akım yoğunluğunun hem de verimin düşmesine sebep olmuştur. %3 DIO katkılı cihazlarda J_{sc} 9.31 mA/cm^2 , verim ise %1.42 olmuştur.

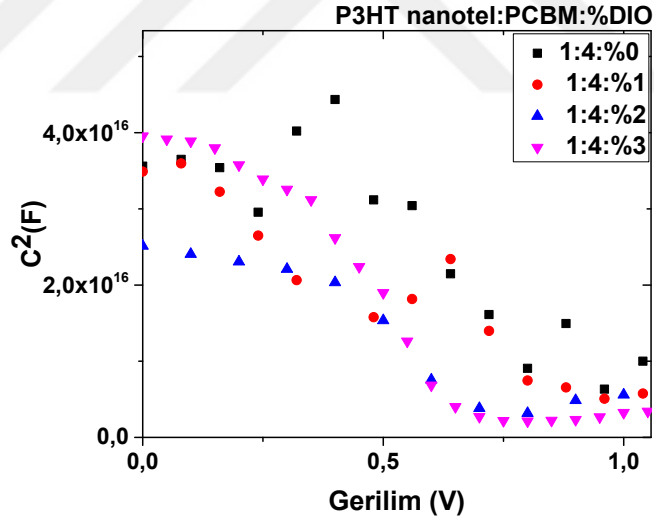


Şekil 3.53. Farklı DIO katkı oranı ile hazırlanmış Al (70nm)/Ca (30nm)/P3HT nanotel:PCBM (1:4)/PEDOT:PSS (40nm)/ITO cihazlarının aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu- gerilim eğrileri

P3HT nanotel:PCBM (1:4) oranlı cihazların gerilime bağlı kapasitans ölçümleri Şekil 3.54'de gösterilmiştir. Ölçümde tüm cihazların kapasitans değerleri birbirine yakın değerlerdedir. Katkısız cihazın ölçümünde çok fazla gürültü olmasından dolayı, kapasitans eğrisi origin programı kullanılarak gaussian modeline fit edilmiş ve hesaplamalar bu fit eğrisi üzerinden yapılmıştır. C-V ölçümlerine göre en düşük kapasitans değeri, en yüksek akım yoğunluğuna sahip olan %2 DIO katkılı cihaza aittir.

Tablo 3.18. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların elektriksel parametreleri

P3HTnanotel: PC ₇₁ BM:DIO%	I _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	η(%)
(1:4:%0)	6.10	640	0.32	1.24
(1:4:%1)	7.95	600	0.35	1.67
(1:4:%2)	17.35	600	0.27	2.76
(1:4:%3)	9.31	620	0.25	1.42



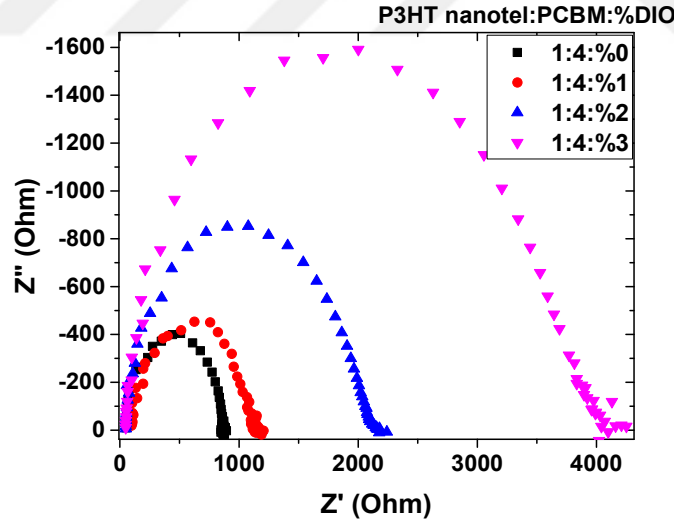
Şekil 3.54. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların C²-V ölçümleri

Empedans eğrilerine göre, donör malzemenin HOMO'sundaki tuzak hallerinin yoğunluğu (seri direnç ile orantılı), P3HT nanotel:PCBM (1:1) oranlı cihazlardaki davranışı sergileyerek, DIO katkısına göre artmıştır. Bununla birlikte diyotun dielektrik özelliği (seri kapasitans ile bağlantılı) ise DIO katkı oranı arttıkça azalmaktadır. Yavaş tuzak hallerinin yükler tarafından doldurulması ile bağdaştırılan paralel kapasitans ölçümlerinde, en yüksek paralel kapasitans değeri

%2 DIO katkısı ile sağlanmıştır. Bu değerleri takiben %3 DIO katkılı cihaz ve daha düşük paralel kapasitansa sahip %1 DIO katkılı cihaz izlemiştir.

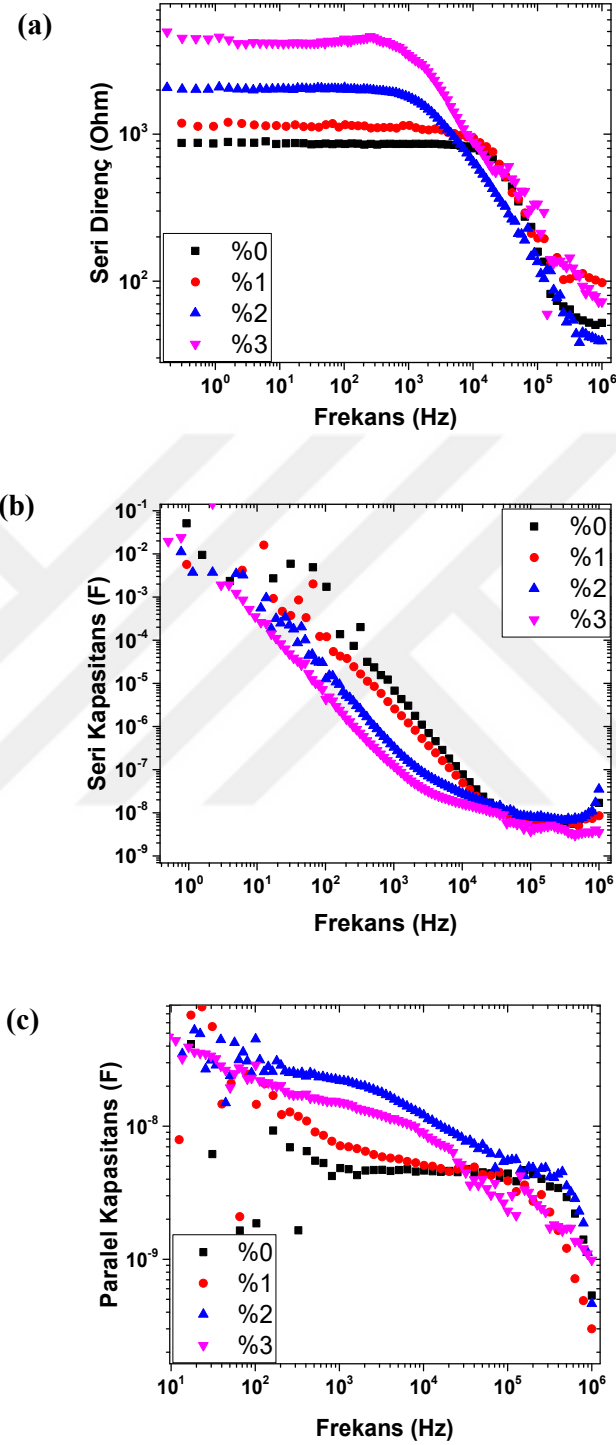
Tablo 3.19. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların akseptör safsızlık ormaları

P3HTnanotel: PC ₇₁ BM:DIO%	V _{bi} (V)	Akseptör safsızlığı (cm ⁻³)
(1:4:0%)	0.91	5.59x10 ¹³
(1:4:1%)	1.17	10.25x10 ¹³
(1:4:2%)	0.78	5.12x10 ¹³
(1:4:3%)	0.75	4.39x10 ¹³



Şekil 3.55. Farklı DIO katkı oranlı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların empedans (Nyquist) ölçümleri

Empedans ve akım yoğunluğu-gerilim sonuçları birbiri ile uyum olmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda, en yüksek eksiton ayrışması %2 DIO katkılı cihazda olmuştur. Serbest yüklerin yüksek yoğunluğu ve derin tuzakların düşük yoğunluğu sayesinde, yüksek oranda elektron ve boşluklar elektrotlara ulaşabilmektedir. Bu da hem yüksek J_{sc} hem de yüksek cihaz verimine yol açmıştır.



Şekil 3.56. Farklı DIO katkı oranılı P3HT nanotel:PCBM (1:4) cihazların empedans ölçümünden elde edilen (a) seri direnç-frekans (b) seri kapasitans-frekans ve (c) paralel kapasitans-frekans eğrileri

4. SONUÇ

Bir OGH’de toplam verim absorpsiyon verimi, eksiton ayrışma verimi ve serbest yüklerin toplanma verimi ile belirlenir. Eksiton veriminin içerisinde eksiton transportu önemli bir etkidir. 1948 yılında Förster’in kuantum mekaniksel hesaplamaları göstermiştir ki, yapısal olarak düzenli malzemelerde hem eksiton difüzyon uzunluğu artmakta, hem de eksitonların sıçrama yönü etkilenmektedir. Çünkü moleküler düzen ile donör/akseptör arayüzeyinde direk eksitonlar oluşmaktadır. Böylece düzenli yapılar ile eksiton verimi de artmaktadır (Feron et al., 2012). Bunun yanında serbest yük veriminde ise yük transportu önemli bir rol oynar. Serbest yükler sistemdeki tuzak hallerinden veya yapısal kusurlardan dolayı rekombinasyona uğraması, yüklerin toplanma veriminin düşmesine neden olur. 1-D düzenli yapılarda ise elektrotların enerji seviyelerinin farkından dolayı nanotellerin uçlarında dipolar etkileşimler oluşmakta ve serbest yükler zincir içi boyunca (intrachain) yüksek verimde taşınabilmektedir (Ye et al., 2014).

Bu tez çalışmasında, donör malzeme olan P3HT polimerlerinden nanoteller oluşturularak, OGH’de hem eksiton ayrışma verimi hem de serbest yüklerin transportu iyileştirilmiştir. Tezin ilk bölümünde, OGH üretiminde kullanılan ideal nanotelleri oluşturmak için, öncelikle polimerlerin kendiliğinden organize olma mekanizması incelenmiş ve kontrollü P3HT-nanotel büyütmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra P3HT nanotel:akseptör karışımından üretilen cihazlarında yapısal kusurlar azaltılarak cihaz verimleri iyileştirilmiştir.

Çekirdek nanotel oluşumunu gözlemlemek amacıyla “yavaş soğutma” tekniği kullanılırken, oluşan çekirdek nanotellerin gelişim mekanizmasının aydınlatılması için “zayıf çözgen ekleme” metodu kullanılmıştır. Bu metodu uygularken P3HT polimerleri çözmek için DCB çözücüsü kullanılmıştır. Polimer heksil zincirleri ile etkileşerek komşu polimerlerin elektronik π orbitallerinin üst üste binmesini kolaylaştıran zayıf çözgen olarak da CHN tercih edilmiştir. P3HT nanoteller kontrollü büyütüldükten sonra elektriksel karakterizasyonları yapıp, OGH yapımında kullanılarak verimleri incelenmiştir.

P3HT nanotellerin yapılarını ve cihaz morfolojisini incelemek amacıyla atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Nanotellerdeki polimer dizilimlerinin tayini için ise taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile X-ışını difraktometresi tercih edilmiştir. Absorpsiyon spektrofotometre, nanotel oluşumu

esnasında DCB:CHN konsantrasyonuna bağılı istiflenmeleri anlamamıza yardım etmiştir. Fotoluminesans spektrofotometre ise cihaz morfolojisini iyileştirmek için kullanılan DIO katkı maddesinin oranına bağılı nanotel deformasyonları hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olmuştur. Son olarak nanotellerde yük hareketliliği SCLC yöntem ile hesaplanırken, nanotel kullanılarak oluşturulan OGH'lerde yük transport mekanizması empedans spektroskopisi kullanılarak aydınlatılmıştır.

STM görüntüleri sonucunda nanotellerin boyları P3HT omurgasına paralel uzanmaktadır. Komşu polimerler arası π - π etkileşim ise nanotellerin yüksekliklerini belirlemektedir. Nanotel kalınlığı hem 2 komşu polimerin zincirlerinin etkileşmesine hem de planerizasyona bağılıdır.

Çekirdek nanotel oluşumu ve gelişimi hem STM sonuçları hem de her iki nanotel büyütme metodu birlikte yorumlanmalıdır. P3HT çözeltisinin üstüne CHN eklendiğinde, CHN'un oksijen atomları hekzil zincirleri ile etkileşerek, zincirin yüksek titreşim hareketini azaltır. Böylece iki komşu polimer konjuge omurgalarından, π - π etkileşmesi ile istiflenir. Serbest P3HT polimerleri istiflenen grubun açık uçlarından yine π - π etkileşmesi ile nanotele katılır ve nanotelin boyunun uzamasına sebep olur. Aynı şekilde bir başka serbest polimer ise nanotele eklenen polimerle etkileşerek hem nanotelin yüksekliğini arttırır hem de yeni açık uç oluşturur. Nanoteldeki hekzil gruplar ile polimerin hekzil zincirinin etkileşmesi ile nanotel kalınlığı değişir. Bu şekilde çekirdek nanoteller hem yüksekliğe, hem uzunluğa hem de kalınlığa bağılı 3 boyutlu büyürler. Nanotelde yükseklik ve kalınlığın nanometre, uzunluğun ise mikrometrelerce olduğu göz önünde bulundurulduğunda, polimerlerin daha çok nanotellerin açık uç taraftan istiflenmeyi tercih ettiğini söyleyebiliriz. Nanometre mertebesinde oluşan bu 3-D istiflenme, bazı hacimsel P3HT adaların arasında bir köprü gibi uzanmasıyla AFM yardımıyla gözlemlenebilmiştir. Zamanla bu köprü benzeri uzantıların hem sayısı artmış hem de boyları uzamıştır. Böylece ~25 nm kalınlıkta, ~ 3 nm yükseklikte ve birkaç mikron uzunlukta nanoteller oluşmuştur. Bu nanotellerin üzerine hacimsel P3HT adaları kümelenmiş ve zamanla nanotel üzerinde yayılarak nanotel kalınlığını etkilemiştir.

CHN miktarının artırılması ile nanotel gelişim hızı da artmıştır. P3HT-çözgen:CHN oranı (100:50) olduğunda, serbest P3HT polimerlerin nanotel gelişimine katılarak film morfolojisinde hacimsel yapı oluşturmaması için, ana çözelti 3 gün süreyle bekletiliyordu. P3HT-çözgen:CHN oranı (100:70)'e

çıkarıldığında ise bu süre 12 saate inmiştir. Nanotel konsantrasyonu yeterli sayıya ulaştığında, ana çözeltinin daha da bekletilmesi ile nanoteller birbiri ile etkileşmeye başlamıştır. Böylece nanotel demetleri oluşturmuşlardır. Eğer ana çözelti daha fazla bekletildiğinde ise nanotellerdeki π - etkileşimleri ile 400 nm genişliğinde fiberler oluşmuştur.

OGH çalışması için P3HT-çözgen:CHN (100:70) oranı tercih edilmiştir. Oluşturulan nanotellerin kalınlıkları yaklaşık 40 nm civarındadır ve hacimsel P3HT'ye kıyasla 3 kat daha yüksek boşluk hareketliliğe sahiptir. Ayrıca nanotel oluşumu hem hızlıdır hem de ana çözelti içerisinde tüm serbest P3HT polimerinin nanotel oluşumuna katılmasına yetecek kadar CHN molekülü mevcuttur. Bu sayede cihaz yapımı esnasında ölü donör bölge oluşma ihtimali minimuma iner.

Aktif alan morfolojisi OGH verimlerini etkileyen önemli unsurlardan birisidir. Nanoteller ile elektrotlara doğru yük transportu kesintisiz olması beklenir. Ayrıca donör/akseptör alanının da yüksek olması, verimli eksiton ayrışmasına olanak tanır. Bu sebeple iyi bir verim için P3HT nanoteller ile akseptör malzeme olan PCBM'in iyi karışabilmesi gerekir. Elde edilen akım-gerilim eğrileri ve AFM çalışmaları doğrultusunda ideal nanotel:akseptör karışımı iki yolla elde edilmiştir. Birinci yol, karışımda akseptör oranını yüksek tutmaktır. Akseptör oranını yüksek tutulunca, donör akseptör karışımında DCB oranının da yüksek olmuştur. Karışımdaki ana çözgünde nanotellerin konsantrasyonu hacimce azalması, nanoteller arasındaki mesafeyi arttırmıştır. Böylece PCBM, nanotellerin arasına daha kolaylıkla sızabilmiştir.

İyi bir akseptör:donör karışımı elde etmek için kullanılan diğer bir yol ise çözeltiyi katkılanmaktır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan DIO katkısı donör malzemenin arasını açmakta ve PCBM donör içerisine daha iyi sızmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan DIO, aktif alanı morfolojik yönden iyileştirmiş ve morfolojiye bağlı kayıpları minimuma indirmiştir. Ancak DIO katkısı aynı zamanda donör malzemenin HOMO seviyesinde tuzak hallerinin de oluşmasına sebep olmuştur. Bundan dolayı DIO katkı oranının, nanotel:PCBM karışımları için iyi ayarlanması gerekmiştir. Tüm cihazlar içerisinde, %2.76 değeri ile en yüksek verim %2 DIO katkısı ile hazırlanan P3HT- nanotel:PCBM (1:4,hacimce) karışımıyla elde edilmiştir.

KAYNAK DİZİNİ

- Ã, S.U., Kunugi, Y., Ohmori, H.,** 2013. Dye-Sensitized Solar Cell Utilizing Electrostatic Inkjet, The Japan Society of Applied Physics, 52, 1–5.
- Albrecht, T.R., Grütter, P., Horne, D., Rugar, D.,** 1991. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, J. Appl. Phys. 69, 668–673.
- Arredondo, B., Romero, B., Del Pozo, G., Sessler, M., Veit, C., Würfel, U.,** 2014. Impedance spectroscopy analysis of small molecule solution processed organic solar cell, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 128, 351–356.
- Barsoukov, E., Macdonald, J.R.,** 2005. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 595 p.
- Barton, T.J., Bull, L.M., Klemperer, W.G., Loy, D. a., McEnaney, B., Misono, M., Monson, P. a., Pez, gUIDO, Scherer, G.W., Vartuli, J.C., Yaghi, O.M.,** 1999. Tailored Porous Materials. Chem. Mater. 11, 2633–2656.
- Bertoluzzi, L., Herraiz-Cardona, I., Gottesman, R., Zaban, A., Bisquert, J.,** 2014. Relaxation of electron carriers in the density of states of nanocrystalline TiO₂. J. Phys. Chem. Lett. 5, 689–694.
- Bhushan, B.,** 2012. Encyclopedia of Nanotechnology, Springer, New York, 2868 p.
- Bisquert, J.,** 2003. Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 5360.
- <http://philschatz.com/chemistry-book/contents/m51058.html> (Erişim tarihi:4 Kasım 2016)
- Bisquert, J., Bertoluzzi, L., Mora-sero, I., Garcia-belmonte, G.,** 2014. Theory of Impedance and Capacitance Spectroscopy of Solar Cells with Dielectric Relaxation , Drift-Diffusion Transport , and Recombination. J. Phys. Chem. C 118, 18983–18991.
- Brown, P., Thomas, D., Köhler, A., Wilson, J., Kim, J.-S., Ramsdale, C., Sirringhaus, H., Friend, R.,** 2003. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). Phys. Rev. B 67, 1–16.
- Brütting, W.,** 2006. Physics of Organic Semiconductors, Physics of Organic Semiconductors. John Wiley & Sons, Weinheim, 657 p.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Byers, J.C., Ballantyne, S., Rodionov, K., Mann, A., Semenikhin, O. a,** 2011. Mechanism of recombination losses in bulk heterojunction P3HT:PCBM solar cells studied using intensity modulated photocurrent spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 392–401.
- Chamberlain, G.A.,** 1983. Organic solar cells: A review. *Sol. Cells* 8, 47–83.
- Chehata, N., Ltaief, A., Bkakri, R., Bouazizi, A.,** 2014. Optical and electrical properties of conducting polymer-functionalized carbon nanotubes nanocomposites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 22, 7–15.
- Cheknane, A., Hilal, H.S., Djeflal, F., Benyoucef, B., Charles, J.P.,** 2008. An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling. *Microelectronics J.* 39, 1173–1180.
- Chen, N., Liu, C., Zhang, J., Liu, H.,** 2012. Synthesis of (4-hexyloxybenzoyl)butylsaur methyl amide/poly(3-hexylthiophene) heterojunction nanowire arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4841–4845.
- Choudhury, B., Dey, M., Choudhury, A.,** 2014. Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO₂ nanoparticles on Cu doping. *Appl. Nanosci.* 4, 499–506.
- <http://zahner.de/pdf/CIMPS.pdf> (Erişim tarihi: 8 Kasım 2016)
- Dissanayake, N.M., Zhong, Z.,** 2011. Unexpected hole transfer leads to high efficiency single-walled carbon nanotube hybrid photovoltaic. *Nano Lett.* 11, 286–290.
- Eck, M., Pham, C. Van, Züfle, S., Neukom, M., Sessler, M., Scheunemann, D., Erdem, E., Weber, S., Borchert, H., Ruhstaller, B., Krüger, M.,** 2014. Improved efficiency of bulk heterojunction hybrid solar cells by utilizing CdSe quantum dot-graphene nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 12251–60.
- Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Mora-Seró, I., Bisquert, J.,** 2011a. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 9083–118.
- Feron, K., Belcher, W., Fell, C., Dastoor, P.,** 2012. Organic Solar Cells: Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer. *Int. J. Mol. Sci.* 13, 17019–17047.

<http://www.ntmdt.com/spm-principles> (Erişim tarihi: 8 Kasım 2016)

<https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/campaigns/afm-microscopes.html> (Erişim tarihi: 8 Kasım 2016)

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Fischer-Cripps, A.**, 1999. The Hertzian contact surface. *J. Mater. Sci.* 4, 129–137.
- Garcia-Belmonte, G., Boix, P.P., Bisquert, J., Lenes, M., Bolink, H.J., La Rosa, A., Filippone, S., Martín, N.**, 2010a. Influence of the intermediate density-of-states occupancy on open-circuit voltage of bulk heterojunction solar cells with different fullerene acceptors. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2566–2571.
- Garcia-Belmonte, G., Boix, P.P., Bisquert, J., Sessolo, M., Bolink, H.J.**, 2010b. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, 366–375.
- Garcia-Belmonte, G., Guerrero, A., Bisquert, J.**, 2013. Elucidating Operating Modes of Bulk-Heterojunction Solar Cells from Impedance Spectroscopy Analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 877–886.
- Garcia-Belmonte, G., Munar, A., Barea, E.M., Bisquert, J., Ugarte, I., Pacios, R.**, 2008. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 9, 847–851.
- Grinberg, A.A., Luryi, S., Pinto, M.R., Schryer, N.L.**, 1989. Space-charge-limited current in a film. *IEEE Trans. Electron Devices* 36, 1162–1170.
- Guerrero, A., Ripolles-Sanchis, T., Boix, P.P., Garcia-Belmonte, G.**, 2012. Series resistance in organic bulk-heterojunction solar devices: Modulating carrier transport with fullerene electron traps. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 13, 2326–2332.
- Guo, Z., Lee, D., Schaller, R.D., Zuo, X., Lee, B., Luo, T., Gao, H., Huang, L.**, 2014. Relationship between interchain interaction, exciton delocalization, and charge separation in low-bandgap copolymer blends. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 10024–10032.
- Hamaker, H.C.**, 1937. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4, 1058–1072.
- Huang, J.**, 2014. *Organic and Hybrid Solar Cells*. Springer, New York, 336 p.
- Johnson, C.E., Boucher, D.S.**, 2014. Poly(3-hexylthiophene) aggregate formation in binary solvent mixtures: An excitonic coupling analysis. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 52, 526–538.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Kirchartz, T., Gong, W., Hawks, S. a., Agostinelli, T., MacKenzie, R.C.I., Yang, Y., Nelson, J.**, 2012. Sensitivity of the Mott–Schottky Analysis in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 116, 7672–7680.
- Kiyamaz, D., Yagmurcukardes, M., Tomak, a, Sahin, H., Senger, R.T., Peeters, F.M., Zareie, H.M., Zafer, C.**, 2016. Controlled growth mechanism of poly (3-hexylthiophene) nanowires. *Nanotechnology* 27, 455604.
- Kramer, T.J., Chew, A.R., Schiros, T., Kymissis, I., Herman, I.P.**, 2013. Poly-(3)hexylthiophene nanowire networks for versatile fabrication of bulk heterojunctions with increased active volume. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 31, 031209.
- <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/campaigns/afm-microscopes.html> (Erişim tarihi: 4 Kasım 2016)
- Lee, S. woo, Sigmund, W.M.**, 2002. AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AFTM thin film and silica or alumina. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 204, 43–50.
- Maye, F.**, 2011. Morphological and Structural Study of Ultrathin Lithium Fluoride Films on Organic Molecule Surfaces, Ph.D. Thesis, Universität Stuttgart, 182 p (unpublished)
- Melis, C., Colombo, L., Mattoni, A.**, 2011. Self-assembling of poly(3-hexylthiophene). *J. Phys. Chem. C* 115, 576–581.
- Metzger, R.M.**, 2001. *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*. Springer, Berlin (Germany). 271 p.
- Mihailetchi, V.D., Xie, H., De Boer, B., Popescu, L.M., Hummelen, J.C., Blom, P.W.M., Koster, L.J.A.**, 2006. Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer. *Appl. Phys. Lett.* 89.
- Moliton, A., Nunzi, J.M.**, 2006. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polym. Int.* 55(6) , 583-600
- Montero, J.M., Bisquert, J.**, 2012. Features of capacitance and mobility of injected carriers in organic layers measured by impedance spectroscopy. *Isr. J. Chem.* 52, 519-528
- Perrier, G., de Bettignies, R., Berson, S., Lemaître, N., Guillerez, S.**, 2012. Impedance spectrometry of optimized standard and inverted P3HT-PCBM organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101, 210–216.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Podzorov, V., Menard, E., Borissov, A., Kiryukhin, V., Rogers, J.A., Gershenson, M.E.**, 2004. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 93.
- Pope, M., Swenberg, C.E.**, 1999. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press USA 2nd edition. 1328 p.
- Priambodo, P.S., Sukoco, D., Purnomo, W., Sudibyo, H., Hartanto, D.**, 2013. Electric Energy Management and Engineering in Solar Cell System. In: *Solar Cells - Research and Application Perspectives*. pp. 329–330.
- Ripolles, T.S., Guerrero, A., Garcia-Belmonte, G.**, 2013. Polymer defect states modulate open-circuit voltage in bulk-heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 103.
- Rughooputh, S., Hotta, S.**, 1987. Chromism of soluble polythienylenes. *J. Polym. ...* 25, 1071–1078.
- Scharsich, C., Lohwasser, R.H., Sommer, M., Asawapirom, U., Scherf, U., Thelakkat, M., Neher, D., Köhler, A.**, 2012. Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 50, 442–453.
- Set, Y.T., Heinemann, M.D., Birgersson, E., Luther, J.**, 2013. On the origin of the quadrant I semicircle in intensity-modulated photocurrent spectra of P3HT:PCBM Bulk heterojunction solar cells: Evidence of degradation-related trap-assisted recombination. *J. Phys. Chem. C* 117, 7993–8000.
- Shi, J., Guo, M., Li, B.**, 2008. Assembly of arbitrary and vertical optical couplers using flexible polymer micro/nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 93.
- Tang, C.W.**, 1986. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* 48, 183–185.
- Tjong, S.C., Chen, H.**, 2004. Nanocrystalline materials and coatings. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 45, 1–88.
- Wang, Q., Ito, S., Grätzel, M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Bisquert, J., Bessho, T., Imai, H.**, 2006. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B* 110, 25210–25221.
- Weber, E.R.**, 1979. *Semiconductors and semimetals Volume 14*. Academic Press, New York, 334 p.
- Ye, Z., Yang, X., Cui, H., Qiu, F.**, 2014. Nanowires with unusual packing of poly(3-hexylthiophene)s induced by electric fields. *J. Mater. Chem. C* 2, 6773–6780.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

- Zang, H., Hsiao, Y.-C., Hu, B.,** 2014. Surface-charge accumulation effects on open-circuit voltage in organic solar cells based on photoinduced impedance analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 4971–6.
- Zhang, X., Zhang, J., Song, W., Lu, Z.,** 2006. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. *J. Phys. Chem. B* 110, 1158–1165.



ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2007

Yüksek Lisans: Stuttgart Üniversitesi, Uluslararası Fizik Yüksek Lisans Programı, Fizik Bölümü, Almanya, 2011

Doktora: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2016

YAYINLARI

1. 2015, Haluk Dinçalp, Gözde Murat Saltan, **Deniz Aykut**, Ceylan Zafer, “Impact of the different electron-releasing subunits on the dye-sensitized solar cell performance of new triphenylamine–benzimidazole based molecules” Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 149, 157–165
2. 2016, **Deniz Kiymaz**, Mehmet Yagmurcukardes, Aysel Tomak, Hasan Sahin, Tugrul Senger, Francois Peeters, Hadi Zareie, Ceylan Zafer, “Controlled Growth Mechanism of Poly (3-Hexylthiophene) Nanowires” Nanotechnology, 27, 45, 455604
3. 2016, **Deniz Kiymaz**, Meryem Sezgin, Emre Sefer, Ceylan Zafer, Sermet Koyuncu, “Carbazole based D-A- π -A chromophores for dye sensitized solar cells: Effect of the side alkyl chain length on device performance” International journal of Hydrogene Energy, In Press

KATILMIŞ OLDUĞU ULUSAL VE ULUSLARARASI KONGRELER

1. 2012, 8th Nanoscience Nanotechnology Congress and IANM 3rd World Congress, Ankara, Poster Presentation
2. 2012, Solar Electricity Conference and Exhibition, Antalya, Speaker
3. 2013, International Summer School and Workshop on Physics and Chemistry of Solar Energy, Muğla, Poster Presentation
4. 2014, International Workshop on Flexible Bio-and Organik Printed Electronics, Konya, Speaker
5. 2016, International Workshop on Advanced Materials and Processes for Energy Applications, İstanbul, Poster Presentation

GÖREV ALDIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

1. “Organik opto-elektronik sistemlere yönelik CuInS₂ ve CuInSe₂ kuantum nokta yarıiletkenlerin sentezi ve güneş hücresi ve ışık yayan diyet uygulamaları” Tübitak (No: 110T645), 2011- 2013
2. “Fotovoltaik teknoloji için yeni tür donör-akseptör moleküllerin (makromolekül ve polimer) sentezi” Tübitak (No: 110T830), 2013-2014
3. “Kendiliğinden Organize Olabilen Donör-Akseptör Tipi Konjuge Polimerler ve Fotovoltaik Uygulamaları” Tübitak (No: 114Z064), 2014-2016