

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**P3HT/PCBM ESASLI ORGANİK FOTOVOLTAİK GÜNEŞ
PİLLERİNDE FAZ YAPISININ KARIŞIM ORANLARI VE
KARBONDİOKSİT TAVLAMASI ÜZERİNDEN
KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Adem KAYGISIZ**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR**

Yüksek Lisans Tezi

**Nisan 2023
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**P3HT/PCBM ESASLI ORGANİK FOTOVOLTAİK GÜNEŞ
PİLLERİNDE FAZ YAPISININ KARIŞIM ORANLARI VE
KARBONDİOKSİT TAVLAMASI ÜZERİNDEN
KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Adem KAYGISIZ**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR**

**Nisan 2023
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adem KAYGISIZ

İmza

“P3HT/PCBM Esaslı Organik Fotovoltaik Güneş Pillerinde Faz Yapısının Karışım Oranları ve Karbondioksit Tavlama Üzerinden Kontrolünün Araştırılması” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Adem KAYGISIZ

İmza

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi SELDA TOPÇU ŞENDOĞDULAR

İmza

Nanobilim ve Nanoteknoloji ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

İmza

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR'a ve çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve bakış açısıyla elinden gelini yapan desteklerini esirgemeyen hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Levent ŞENDOĞDULAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın sonucunda destekleri, düşünceleri ve önerileriyle bana yol gösteren hocalarım, Sayın Prof. Dr. Bilal DEMİREL hocama ve Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU hocama teşekkürü borç bilirim.

TÜBİTAK 2210 C Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile tezime destek veren TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecim boyunca her zorlandığımda yardımına koşan ve elinden gelen desteği sağlayan sevgili arkadaşım Dr. Furkan ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları ve tez yazma sürecinde desteklerini esirgemeyen başta Merve ÇAKMAK ve Meltem KUM olmak üzere bütün laboratuvar arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Son olarak tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans yaptığım süre boyunca da her türlü desteği sağlayan başta ağabeyim Doç. Dr. Yusuf KAYGISIZ ve ablam Arş.Gör. Meryem KAYGISIZ YİĞİT olmak üzere tüm aileme sevgilerimi iletir, teşekkürlerimi sunarım.

Adem KAYGISIZ

Nisan 2023, KAYSERİ

P3HT/PCBM ESASLI ORGANİK FOTOVOLTAİK GÜNEŞ PİLLERİNDE FAZ YAPISININ KARIŞIM ORANLARI VE KARBONDİOKSİT TAVLAMASI ÜZERİNDEN KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI

Adem KAYGISIZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Nisan 2023

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR

ÖZET

Organik güneş pilleri hafiflik, esneklik, tasarlanabilen sınırsız malzeme seçimi, kolay ve ucuz üretim gibi birçok avantaj sunmaktadır. Organik güneş pillerinde çoğunlukla toplu heteroeklem konsepti esas alınmaktadır. Bunun için, polimer ve fulleren gibi yarı iletken karışımlar, organik güneş pilleri için en çok araştırılmış kombinasyonlardır. Polimer-fulleren karışım çözeltisi ile oluşturulan filmlerin morfolojisini kontrol etmek ve değiştirmek için termal, buhar tavlama gibi çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen, CO₂ tavlama, dikey faz dağılımını kontrol etmek ve düzenli π - π istiflemeyi sağlamak için nispeten yeni bir tekniktir; CO₂ ayrıca 'çevreci' bir plastikleştirme maddesi olarak kabul edilmektedir. Bu tez çalışmasında bir polimer ve fulleren çifti olarak organik güneş pilleri alanında önemli bir potansiyeli olan P3HT/PCBM yığın heteroeklem karışım filminin yeni bir çözücü olarak süper kritik CO₂ ile tavlansarak dikey faz ayrılması ve yatay elektriksel iletkenliklerin artırılması hedeflenmiştir. Farklı oranlardaki P3HT/PCBM karışımlarıyla ince filmler üretilerek, skCO₂ tavlama ve termal tavlama işlemleri yapılmıştır. Optik mikroskop görüntüleme, SEM görüntüleme, su temas açısı ölçümü ve iki problu yatay elektriksel iletkenlik testleri ile karakterizasyon yapılmıştır. Fulleren nanopartiküllerin yüzeyde yoğunlaşmasının termal tavlamaya göre CO₂ tavlamasında daha iyi olduğu gözlenmiş, böylece kısmi faz ayrımı sağlanmıştır, ayrıca π - π istiflemenin düzenlenmesiyle yatay iletkenliğin arttığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Süperkritik karbondioksit, Isıl işlem, Organik Güneş pilleri, Konjuge polimerler, P3HT, PCBM

**INVESTIGATION OF THE CONTROL OF PHASE STRUCTURE IN
P3HT/PCBM BASED ORGANIC PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS BY
MIXING RATIOS AND CARBON DIOXIDE ANNEALING**

Adem KAYGISIZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, April 2023

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR

ABSTRACT

Organic solar cells offer many advantages such as lightness, flexibility, unlimited choice of materials that can be designed, easy and cheap production. Organic solar cells are mostly based on the concept of bulk heterojunction. For this, semiconductor mixtures such as polymer and fullerene are the most researched combinations for organic solar cells. Although various methods such as thermal, steam annealing have been used to control and change the morphology of the films formed with the polymer-fullerene mixture solution, CO₂ annealing is a relatively new technique to control the vertical phase distribution and achieve regular π - π stacking; CO₂ is also recognized as an 'environmental' plasticizer. In this thesis, it is aimed to increase the vertical phase separation and horizontal electrical conductivity by annealing the P3HT/PCBM bulk heterojunction mixture film, which has an important potential in the field of organic solar cells as a polymer and fullerene couple, with supercritical CO₂ as a new solvent. Thin films were produced with P3HT/PCBM mixtures in different ratios, and skCO₂ annealing and thermal annealing processes were carried out. Characterization was performed with optical microscope imaging, SEM imaging, water contact angle measurement and horizontal electrical conductivity tests with two probes. It was observed that the surface densification of fullerene nanoparticles was better in CO₂ annealing than thermal annealing, thus providing partial phase separation, and it was concluded that the horizontal conductivity increased by arranging π - π stacking.

Keywords: Supercritical carbon dioxide, Heat treatment, Organic Solar cells, Conjugated polymers, P3HT, PCBM

İÇİNDEKİLER

P3HT/PCBM ESASLI ORGANİK FOTOVOLTAİK GÜNEŞ PİLLERİNDE FAZ YAPISININ KARIŞIM ORANLARI VE KARBONDİOKSİT TAVLAMASI ÜZERİNDEN KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Fotovoltaik Güneş Pili Nedir?	2
1.2. Organik Güneş Pilleri.....	4
1.2.1. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması ve Cihaz Mimarisi.....	4
1.2.2. Organik Fotovoltaiklerde Malzeme Seçimi	6
1.2.2.1. Konjuge Polimerler.....	6
1.2.2.2. Organik Güneş Pillerinde Kullanılan Bazı Malzemeler.....	7
1.2.2.2.1. P3HT	8
1.2.2.2.2. PCBM.....	9
1.3. Problemin Durumu	10
1.3.1. Süperkritik Akışkanlar.....	11
1.3.2. Süper Kritik Karbondioksitin Polimer İnce Film Üzerindeki Etkisi.....	12
1.3.3. Süper Kritik Karbondioksitin Polimer-Nanopartikül Faz Ayrışması Üzerine Etkisi.....	14
1.4. Tezin Amacı ve Önemi.....	16

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Materyal.....	17
--------------------	----

2.1.1 Kullanılan Malzemeler	17
2.1.2. Kullanılan Kimyasallar	18
2.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	18
2.2. Yöntem	25
2.2.1. P3HT/PCBM Çözeltisi Hazırlama.....	25
2.2.2. Altıkların Hazırlanması.....	26
2.2.3. P3HT/PCBM İnce Filmlerinin Kaplanması	27
2.2.4. P3HT/PCBM İnce Filmlerin Termal ve SkCO_2 Tavlama	28
2.2.5. Numunelere PVD ile Ag Kontak Kaplama.....	29
2.2.6. Karakterizasyon İşlemleri.....	31

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. P3HT/PCBM İnce Filmlerin Tavlama Öncesi ve Sonrası Optik Mikroskop Görüntüleri.....	34
3.2. P3HT/PCBM İnce Filmlerin SEM ve FE-SEM Görüntüleri	36
3.3. Temas Açısı Ölçümleri.....	41
3.4. Elektriksel İletkenlik Testleri	45

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma.....	58
4.2. Sonuç ve Öneriler	61
KAYNAKÇA	63
ÖZGEÇMİŞ.....	71

KISALTMALAR

μA	: Mikro amper
μm	: Mikrometre
μS	: Mikro Siemens
μV	: mikro volt
A(I)	: Akım
Å	: Angstrom
Ag	: Gümüş
BHJ	: (Bulk Beterojunction) Toplu(Yığın) Hetero Eklem
CB	: Klorobenzen
cm	: santimetre
cm^2	: Santimetre kare
cm^3	: santimetre küp
CO_2	: Karbondioksit
DMF	: Dimetilformamid
ERNAM	: Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
eV	: Elektron volt
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
g	: Gram
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
HF	: Hidroflorik Asit
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Yörünge
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Yörünge
MDMO-PPV	: Poli-(2-metiloksi,5-(3,7-dimetiloktiloksi)) para-fenilenvinilen
MEH-PPV	: Poli[2-metoksi-5-(2-etilheksiloksi)]-1,4-fenilenvinilen
ml	: Mililitre
MPa	: Mega Paskal
mV	: milivolt
MW/h	: Megawatt/saat
nm	: Nanometre
OFET	: Organik alan etkili transistör
OPV	: Organik Fotovoltaik

P3HT	: Poli(3-heksil tiyofen)
P _c	: Kritik basınç
PCBM	: fenil-C61-bütirik asit metil ester
PHJ	: (Planar Heterojunction) Düzlemsel Hetero Eklem
PVD	: (Physical Vapor Deposition) Fiziksel buhar biriktirme
RF	: Radio frekans
rpm	: (Revolutions Per Minute) Dakikadaki devir sayısı
SBR	: Stiren-bütadien
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SkCO ₂	: Süper kritik karbondioksit
TAUM	: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
T _c	: Kritik sıcaklık
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
T _m	: Erime sıcaklığı
UV	: Ultra viole
V	: Volt

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Elde edilmiş en yüksek güneş pili verimleri	4
Şekil 1.2.	Organik güneş pilinin cihaz yapıları.	5
Şekil 1.3.	Üç farklı OPV cihazının aktif katmanının cihaz geometrisi ve şematik bant diyagramı.....	5
Şekil 1.4.	Organik Fotovoltaiklerin çalışma prensibi.....	6
Şekil 1.5.	Organik fotovoltaiklerde kullanılan bazı polimer ve fullerenler.....	7
Şekil 1.6.	P3HT'nin genel formülü	9
Şekil 1.7.	PCBM'in genel formülü.....	10
Şekil 1.8.	Süper kritik karbondioksitin faz diyagramı.....	12
Şekil 1.9.	a) CO ₂ 'in izotermal koşulda basınca bağlı yoğunluk dalgalanması, b) Yoğunluk dalgalanmasının maksimum seviyede olduğu aşırı kritik CO ₂ uygulanan SBR kopolimerinin film kalınlığında meydana gelen genleşme	13
Şekil 1.10.	SkCO ₂ ortamında polimerin kendi kendine organizasyonla, lamellar ve π - π istiflenmesi	13
Şekil 1.11.	Bir silikon substrat üzerine kaplanmış P3HT-PCBM karışımı filmlerin kesitsel SEM görüntüleri.....	14
Şekil 1.12.	CO ₂ işleminin neden olduğu dikey faz ayırma adımlarının şematik gösterimleri.	15
Şekil 2.1.	Deiyonize su arıtma cihazı	19
Şekil 2.2.	Analitik terazi.....	19
Şekil 2.3.	Vakum Fırın	20
Şekil 2.4.	Manyetik Karıştırıcı	20
Şekil 2.5.	Ultrasonik su banyosu	21
Şekil 2.6.	UV-Ozon Cihazı.....	21
Şekil 2.7.	Isıtıcı Tabla.....	22
Şekil 2.8.	Döndürmeli Kaplama Cihazı.....	22
Şekil 2.9.	Basınçlı CO ₂ Hücresi	23
Şekil 2.10.	PVD cihazı	23
Şekil 2.11.	USB Dijital Mikroskop Kamera.....	24
Şekil 2.12.	Potansiyostat (sol) ve Problar(sağ).....	24
Şekil 2.13.	Mikroskop	25

Şekil 2.14. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan P3HT: PCBM çözeltileri	26
Şekil 2.15. Silikon Altlıkların kare şeklinde kesilmesi	26
Şekil 2.16. UV-Ozon cihazına yerleştirilen altlıklar	27
Şekil 2.17. Altlıkların ısıtılması ve ince film kaplanması	28
Şekil 2.18. Numunelerin Termal Tavlama için vakum fırına yerleştirilmesi.....	28
Şekil 2.19. Numunelerin skCO ₂ tavlama için basınçlı CO ₂ hücresine yerleştirilmesi ...	29
Şekil 2.20. PVD işlemi için numunelerin holdere yerleştirilmesi	30
Şekil 2.21. PVD kaplama işlemi	30
Şekil 2.22. Optik mikroskopta görüntü alma işlemi.....	31
Şekil 2.23. FE-SEM cihazı ile detaylı yüzey görüntüsü inceleme	31
Şekil 2.24. Su temas açısı ölçümü	32
Şekil 2.25. Yatay iletkenlik testi sırasında Ag kontaklara hassas bir şekilde temas eden kelvin problemlerinin usb dijital mikroskop kamera ile görüntülenmesi.....	32
Şekil 2.26. IVIUM marka potansiyostatın IVIUM soft yazılım arayüzü	33
Şekil 2.27. Elektriksel iletkenlik testi düzeneği	33
Şekil 3.1. P3HT/PCBM ince filmlerin mikroskop görüntüleri.....	35
Şekil 3.2. P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu numunelerin SEM görüntüleri	37
Şekil 3.3. P3HT/PCBM oranının 1/0,5 olduğu numunelerin SEM görüntüleri	39
Şekil 3.4. P3HT/PCBM oranının 1/0,25 olduğu numunelerin SEM görüntüleri	40
Şekil 3.5. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan termal tavllanmış ince filmin farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri	41
Şekil 3.6. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.	42
Şekil 3.7. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.	42
Şekil 3.8. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.	43
Şekil 3.9. P3HT/PCBM oranı değişimine göre temas açısı ölçümleri.	44
Şekil 3.10. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği	45
Şekil 3.11. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği	46
Şekil 3.12. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve skCO ₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği	47

Şekil 3.13. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO ₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği.....	48
Şekil 3.14. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği	49
Şekil 3.15. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği.....	50
Şekil 3.16. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ve skCO ₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği.....	51
Şekil 3.17. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO ₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği.....	52
Şekil 3.18. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği	53
Şekil 3.19. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği.....	54
Şekil 3.20. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ve skCO ₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği.....	55
Şekil 3.21. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO ₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği.....	56
Şekil 3.22. P3HT/PCBM oranı sırasıyla 1/1; 1/0,5; 1/0,25 olan ve skCO ₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelerin yatay elektriksel iletkenlik testlerinin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırılması	57

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.	Güneş Pillerinin nesilleri.....	3
Tablo 2.	Organik güneş pilinin cihaz yapıları	8
Tablo 3.	Chirvase ve arkadaşlarının farklı oranlarda P3HT/PCBM güneş pilleri verileri	15



GİRİŞ

Dünyada insan nüfusunun artması ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrik enerjisine olan ihtiyaç hızla artmıştır. Günümüzde enerji kaynağı olarak büyük oranda fosil yakıtlar ve nükleer enerji kaynakları kullanılmaktadır. Ancak bu kaynakların kullanılması çevresel kaygıları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Güneş enerjisi en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Güneş dünyanın temel enerji kaynağıdır. Dünyanın güneşten aldığı enerji toplamı bir yılda 1.5 katrilyon (1.5×10^{15}) MW/h'tir. Bu enerji miktarı, dünyada insanların 1 yılda tükettiği enerjinin tam 28 000 katına eşdeğerdir [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında öne çıkan yöntemlerden biri fotovoltaik güneş hücreleridir. Güneş pilleri olarak bilinen bu hücreler güneşten foton olarak gelen ışık enerjisini elektrik enerjisine çeviren önemli sistemlerdir.

Dünyada yaygın kullanımı olan güneş pilleri silikon esaslı inorganik maddelerden yapılmış pillerdir ve pahalı sistemlerdir. Fotovoltaik sistemlerde organik yarı iletkenlerin kullanılmaya başlanmasıyla birlikte, organik güneş pili çalışmaları da hız kazanmıştır. Güneş pillerinde organik yarı iletkenlerin kullanılması, hafif, ucuz, esnek ve kolay üretilabilir olması sebebiyle ilgi çekici bir çalışma alanı olmuştur. Yığın heteroeklemli güneş pilleri tasarımıyla verimleri önemli derecede arttırılmış olsa da hala organik güneş pilleri güç dönüşüm verimliği açısından inorganik pillerin oldukça gerisindedir ve geliştirilmesi gerekmektedir. Organik fotovoltaiklerde üretim sonrası prosedürlerle elektriksel özellikleri arttırılabilir. Bu tez çalışmasında üretim sonrası süperkritik CO₂ tavlama ile yarı iletken polimerlerin ve organik güneş pillerinin veriminin artması için bazı çalışmalar yapılmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Fotovoltaik Güneş Pili Nedir?

Enerjinin, en bol enerji kaynağı olan güneşten elektriğe dönüştürülmesi süreci fotovoltaik etki olarak adlandırılır [2]. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Alexendere E. Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Fotovoltaik etkiden yararlanarak 1954 yılında Chapin ve çalışma arkadaşları ilk çalışan güneş pilini icat etmişlerdir [3].

Fotovoltaik güneş pilleri güneşten gelen fotonları doğrudan elektrik enerjisine çeviren önemli sistemlerdir. Temelde yarı iletkenlere dayanmaktadır. Yarı iletken malzemeler, fotonların elektronlara dönüşüm süreci için temel gerekliliktir [4]. Bu malzemeler organik ve inorganik maddeler olarak ayrılabilir [5] Fotovoltaikler, güneşten gelen fotonun yarı iletken malzemeyi uyarak valans bandındaki elektronun serbest hale geçmesi esasına dayanır. Soğurulan foton, yarı iletkenin valans bandındaki elektronu koparabilecek enerjiye sahip olmalıdır. Güneş ışığının elektrik enerjisine dönüşümü olan fotovoltaiklere, çoğunlukla silikondan yapılmış katı madde bağlantı cihazları hakimdir. Ancak bu pillerin üretimi pahalıdır. Bu güneş pillerinin üretim maliyetinin yüksek olması diğer güneş pili alternatiflerini üzerine araştırmaları teşvik etmiştir [6].

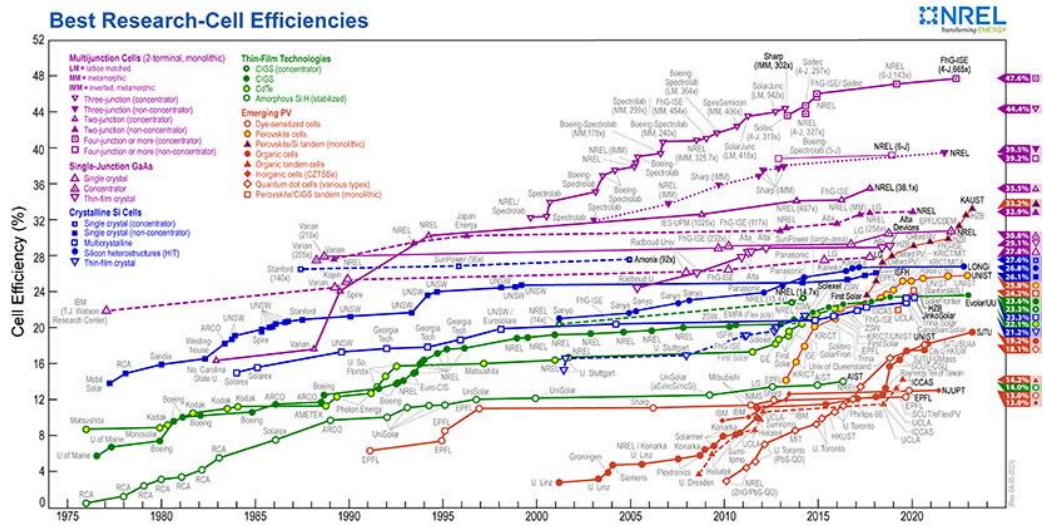
Fotovoltaik güneş pili teknolojileri üç farklı nesle ayrılabilir [3]. İlk nesil kristal silikondur. Bu teknoloji, iyi performans ve kararlılığa sahip olması nedeniyle şu anda küresel güneş pili pazarına hakimdir. İkinci nesil, amorf silikon ve bakır indiyum galyum selenid (CIGS), kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum selenid (CuInSe₂) gibi inorganik yarı iletken elementlerin ince filmlerine dayanır. Üçüncü nesil organik yarı iletkenlere dayanmaktadır. Organik güneş pilleri, boya duyarlı güneş pillerine dayalı olabilir [7]. Tablo 1’de nesillerine göre güneş pillerinin sınıflandırılması verilmiştir [3].

Tablo 1. Güneş Pillerinin nesilleri

1. nesil güneş pilleri	Tek kristal silikon gofret güneş pilleri
	Poli kristalin silikon gofret güneş pilleri
	Çok eklemli silikon gofret güneş pilleri
2. nesil güneş pilleri	Amorf silikon ince film güneş pilleri
	Kadmiyum Tellür (CdTe) ince film güneş pilleri
	Bakır İndiyum Selenid (CuInSe ₂) ince film güneş pilleri
3. nesil güneş pilleri	Organik boya duyarlı güneş pilleri
	Kuantum nokta duyarlı güneş pilleri
	Organik ince film güneş pilleri
	Perovskite güneş pilleri

Şu anda, silikon bazlı güneş pilleri, ana akım fotovoltaik (PV) teknolojisini temsil etmektedir ve toplam güneş paneli pazarının % 90'ından fazlasını oluşturmaktadır. Silikon güneş pilleri, yaklaşık %27'lik nispeten yüksek bir güç dönüştürme verimliliği (PCE) sağlar [8]. Ayrıca 20 yıldan fazla uzun bir çalışma ömrüne sahiptir [9,10]. Bununla birlikte, kristal silisyum güneş pillerinin üretimi son derece enerji yoğun bir süreçtir ve ortaya çıkan güneş panelleri kırılğan, ağır ve yine de oldukça pahalıdır [8].

Organik güneş pilleri, silikon güneş panellerini tamamlayıcı olabilecek oldukça umut verici bir alternatif fotovoltaik teknolojiyi temsil eder. Verimli rulodan ruloya baskı ve kaplama teknolojileri kullanılarak esnek, hafif, estetik tasarımlı ve düşük maliyetli organik güneş panelleri üretilir [11–13]. Tek bir endüstriyel baskı hattının dakikada 1000 m²'den fazla organik güneş paneli üretebilmesi dikkat çekicidir. Bununla birlikte, organik güneş pillerinin güç dönüştürme verimliliği (PCE), kristal silikon PV cihazlarınınkinden oldukça düşüktür ve şu anda en iyi küçük alanlı laboratuvar örneklerinde bile %18'e ulaşmaktadır [14–16]. Şekil 1.1' de güneş pillerinin verimlerinin grafiği verilmiştir [17].



Şekil 1.1. Elde edilmiş en yüksek güneş pili verimleri [17]

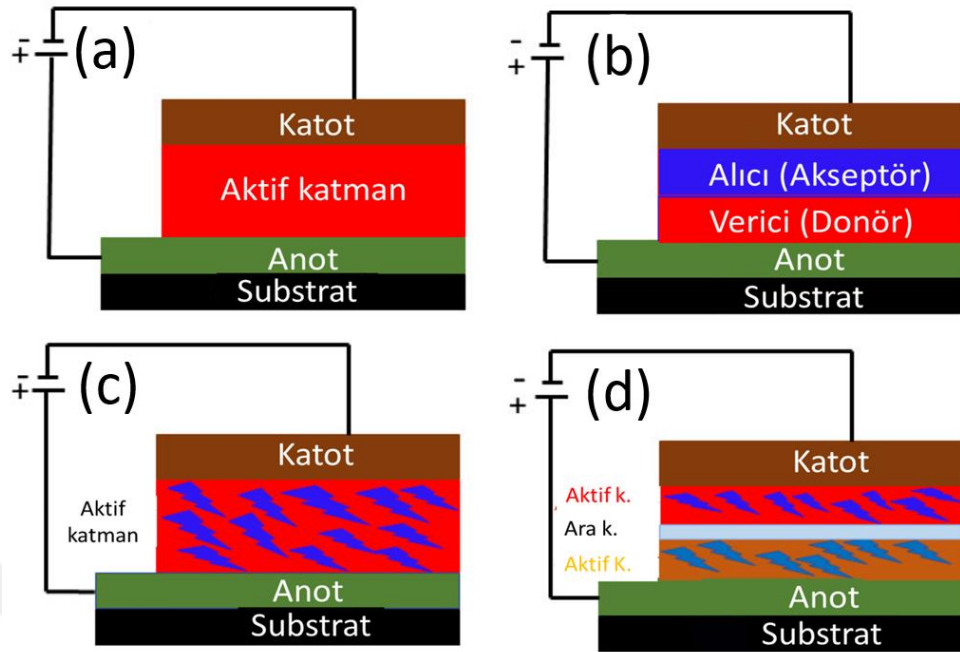
1.2. Organik Güneş Pilleri

Yapılan çalışmalarda konjuge polimerler olarak bilinen yarı iletken polimerlerin fotovoltaiik güneş pillerinde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Polimerlerin güneş pillerinde kullanılmasıyla ince film polimerik güneş pilleri ortaya çıkmıştır. İstenilen kimyasal özelliklerin tasarlanarak uygulanabilmesinin yanı sıra ucuz ve kolay üretimi, yüksek fiziksel esneklik sağlayabilmesi, hafifliği ve çeşitli polimer alternatifleri gibi avantajlar sağlayan polimer güneş pilleri, yeni yaklaşımlarla çalışılarak önemli enerji kaynakları haline gelebilme potansiyeline sahiptir [18].

Organik güneş pilleri ışığın elektriğe dönüştürülmesi için umut verici cihazlardır. Burada yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve düşük maliyet iki önemli kriterdir. Nanoyapı cihaz imalatında daha az malzeme kullanımına izin verir [19]. Organik yarı iletkenler, hafiflik, esneklik, giyilebilir güneş pili tasarımı, düşük maliyetli üretim ve geniş alanlı cihazlar oluşturma olasılığı dahil olmak üzere çeşitli potansiyel avantajlarla güneş modüllerinin üretimini mümkün kılar [20–22]. Organik güneş pillerinde konjuge polimerler kullanılmaktadır.

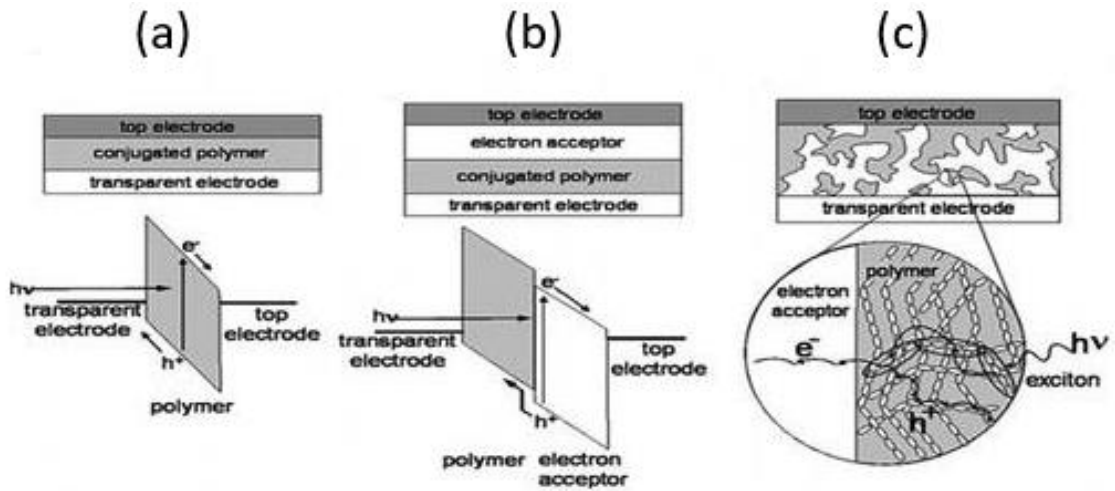
1.2.1. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Mekanizması ve Cihaz Mimarisi

Organik güneş pillerinin geliştirilmesiyle birlikte yığın hetero eklem ince film güneş pilleri tasarlanmıştır. Bu tip güneş pilleri elektron verici olarak bir polimer ve elektron taşıyıcı olarak bir fullerenin kullanılmasıyla oluşmaktadır [18].

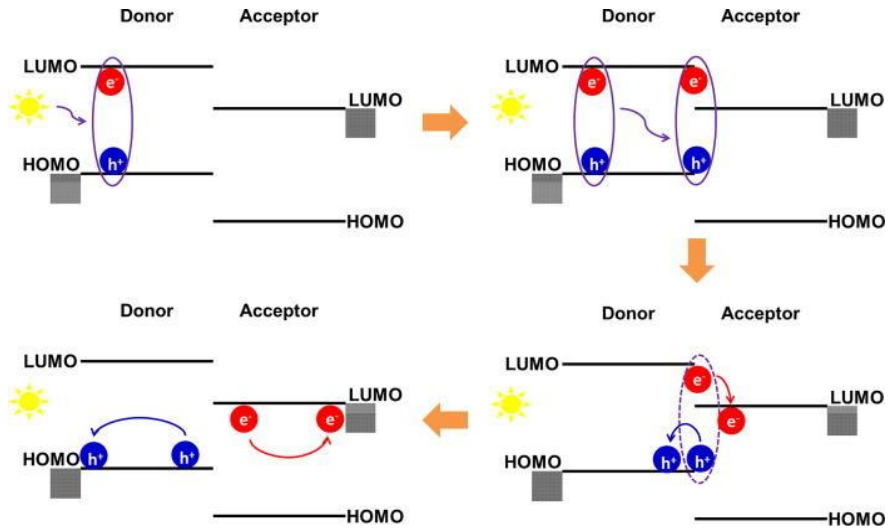


Şekil 1.2. Organik güneş pilinin cihaz yapıları: (a) tek aktif katman, (b) iki katmanlı heteroeklem, (c) toplu heteroeklem, (d) tandem heteroeklem [23].

Organik fotovoltaiklerin (OPV) cihaz geometrisi, basit bir tek katmandan düzlemsel bir hetero bağlantıya (PHJ) ve son olarak toplu hetero bağlantıya (BHJ) dönüşmüştür. Bu evrim, hem kısa eksiton ömrü sorunlarını stratejik olarak ele alabilen hem de verimli yük çıkarma ve taşımayı kolaylaştırabilen optimum bir cihaz geometrisi geliştirmek içindir [24].



Şekil 1.3. Üç farklı OPV cihazının aktif katmanının cihaz geometrisi ve şematik bant diyagramı: (a) tek katmanlı, (b) PHJ ve (c) BHJ OPV'ler [25]



Şekil 1.4. Organik Fotovoltaiklerin çalışma prensibi [25]

Organik fotovoltaiklerde fotoakım; ışık absorpsiyonu ile eksiton üretimi, eksiton difüzyonu, eksiton ayrışması ve taşıyıcı toplama şeklinde dört aşamalı bir süreç olarak tanımlanabilir [25]. Düşük taşıyıcı hareketliliği nedeniyle üretilen eksitonların ömrü nanosaniye cinsindendir ve difüzyon uzunluğu yalnızca 5-20 nm'dir [26]. Bir eksiton üretildikten sonra aralarında elektronegatiflik farkı olan bir donör ile bir alıcı arasındaki arayüze ulaşırsa, serbest yük taşıyıcıları ayrışır, aksi takdirde ışınlımlı veya ışınlımsız olarak yeniden birleşme gerçekleşir [25]. Işık, organik güneş pillerine geldiğinde, fotoaktif katmandaki yarı iletken donör ve alıcı malzemeler, eksitonlar (sınırlı elektron deliği çiftleri) oluşturmak için fotonları emer. Daha sonra eksitonlar, eksitonların alıcının en düşük boş moleküler yörünge (LUMO) seviyesinde elektronlara ve donörün en yüksek dolu moleküler yörünge (HOMO) seviyesinde deliklere ayrıldığı donör/alıcı arayüzlerine yayılır [27].

1.2.2. Organik Fotovoltaiklerde Malzeme Seçimi

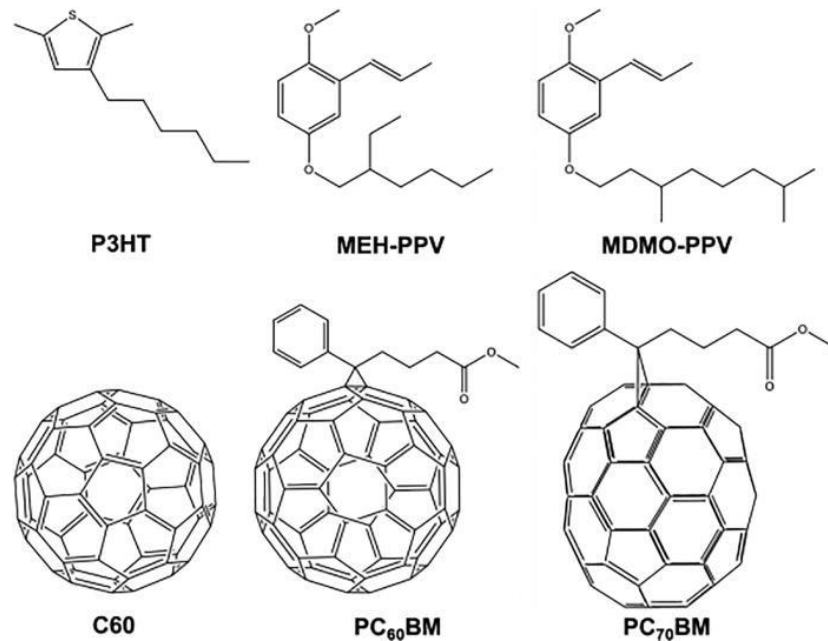
Organik yığın heteroeklem ince film güneş pillerinde elektron verici olarak bir polimer ve elektron taşıyıcı olarak bir fulleren kullanılmaktadır.

1.2.2.1. Konjuge Polimerler

Polimerler kesinlikle yalıtkanlar olarak görülüyordu ve yaklaşık 50 yıl önce yeni bir polimer sınıfı olan iletken polimerler keşfedilene kadar elektronikte yalıtkan olarak yaygın bir şekilde kullanılıyordu. 1977'de Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger,

poliasetilen filmlerin klor, brom veya iyot buharı ile oksitlendiğinde orijinal hallerinden 109 kat daha iletken hale geldiğini keşfettiler [28]. Poliasetilen gibi konjuge polimerler, karbon bazlı omurgalar boyunca tekli bağlarla ayrılmış çift bağlara sahiptir. Bu bağ değişimi, yarı iletkenlere sistemik yasak enerji bant aralığını açar. Özünde, konjuge polimerler yalıtkanlar veya en iyi ihtimalle zayıf yarı iletkenlerdir. Konjuge polimerleri iletken yapan şey, elektronların çıkarılması veya eklenmesidir: sırasıyla elektrokimyasal oksidasyon veya indirgeme. Bu redoks kimyası, inorganik yarı iletkenlerdeki dopinge benzer. Konjuge polimerlerin oksidasyonu ile delokalize elektronlar, en yüksek enerjili pi-bağlayıcı yörüngeden çıkarılır ve yükün polimer zinciri boyunca hareket edebildiği ve ayrıca bir zincirden diğerine aktarılabilmesi radikal katyonlar bırakarak konjuge polimerlerin elektriği iletmesini sağlar. Buradan, konjuge polimerlerin iletkenliğinin doping derecesi ile kontrol edilebileceğini söylemek yeterlidir. İletken polimerlerin keşfi başlangıçta, elektrik teli uygulaması için polimerlerin iletken özelliklerine yönelik araştırma çabalarına yol açtı. Daha sonra ilgi, konjuge polimerlerin yarı iletken özelliklerine kaydırıldı[25].

1.2.2.2. Organik Güneş Pillerinde Kullanılan Bazı Malzemeler



Şekil 1.5. Organik fotovoltaiklerde kullanılan bazı polimer ve fullerenler

Organik güneş pillerinin gelişimi için çeşitli donör ve alıcı malzeme kombinasyonları denenmiştir. BHJ organik güneş piller için en yaygın kullanılan kombinasyon, donör

olarak yarı iletken bir polimer ve buckminsterfulleren (C₆₀) türevinin bir karışımıdır. Buckminsterfullerene (C₆₀), derin LUMO seviyesi ve yüksek elektron hareketliliği sayesinde hem küçük molekül OPV'lerde hem de organik güneş pillerinde, her yerde bulunan baskın alıcı olmuştur [25].

Poli[2-metoksi-5-(2-etilheksiloksi)-1,4-fenilenvinilen (MEH-PPV) polimer Sarıçiftçi ve arkadaşları tarafından C₆₀ fullerenine ultra hızlı fotoindüklenmiş elektron transferini bildirmişlerdir [29].

(Poli-(2-metiloksi,5-(3,7-dimetiloktiloksi)) para-fenilenvinilen) (MDMO-PPV) polimeri güneş pillerinde yaygın bir şekilde elektron verici (p-tipi) malzeme kullanılan polimerlerden biridir [25].

Tablo 2. Organik güneş pilinin cihaz yapıları: (A) tek aktif katman, (B) iki katmanlı heteroeklem, (C) toplu heteroeklem, (D) tandem heteroeklem

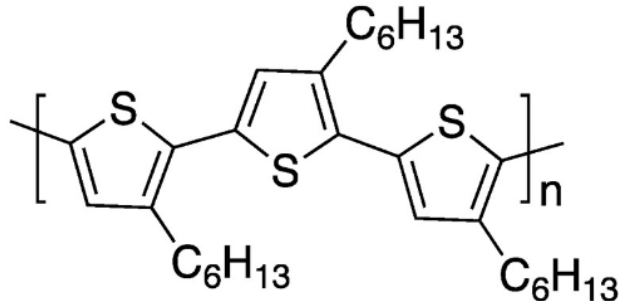
Donör (Verici)	Akseptör (Alıcı)	Verim (PCE) (%)	Referans
MDMO-PPV	PC ₆₀ BM	2-3 %	[30]
P3HT	PC ₆₀ BM	3-5 %	[31]
PCDTBT	PC ₇₀ BM	7 %	[32–35]
PTB7	PC ₇₀ BM	9,5 %	[36]
PffBT4T-2OD	PC ₇₀ BM	11 %	[37]
PBTff4T-2OD	PC ₇₀ BM	10,8 %	[38]

İyi bir foton soğurucu ve donör olarak bilinen Poli(3-heksil tiyofen) (P3HT) ve iyi bir elektron taşıyıcı ve nispeten düşük enerjili fotonları soğurabilen bir fullerene olan fenil-C₆₁-bütirik asit metil ester (PCBM) çiftinden oluşan harman dünya genelinde çok eklemlili yığın ince film güneş pillerinde birbirleriyle uyumları ve güç dönüşüm verimi potansiyellerinin geliştirilebileceği öngörüsü nedeniyle en çok tercih edilen polimer-fulleren ikilisi olarak ön plana çıkmaktadır [39].

1.2.2.2.1. P3HT

Organik fotovoltailerde kullanımı ilk olarak 2002'de bildirilen[40] P3HT polimeri yığın heteroeklem güneş pillerinde en çok araştırılan polimerlerden biridir[39]. P tipi yarı iletken özelliği gösteren P3HT polimeri, 1.7 ile 2.1 eV seviyelerinde enerji bandı aralığına sahiptir. Organik güneş pillerinde donör olarak kullanılan P3HT'nin HOMO seviyesi -

5.2 eV ve LUMO seviyesi -3.5 eV'tur. Kloroform, klorobenzen, diklorobenzen, tolüen gibi organik çözücülerin içerisinde kolayca çözünmektedir [41].



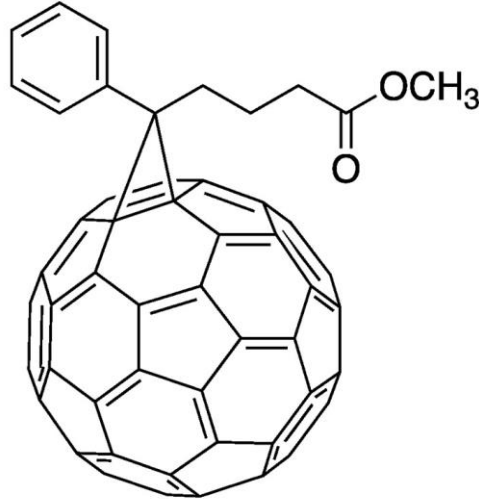
Şekil 1.6. P3HT'nin genel formülü

P3HT polimeri, verici-alıcı motifine dayanan polimerlerin pek çoğunun özelliklerinden farklı olmasına rağmen oldukça fazla kullanıma sahiptir. Örneğin; P3HT, düşük cam geçiş sıcaklığına sahip ve oldukça kristaldir. Bu özellikler verici-alıcı polimerlerinden farklı olduğunu göstermektedir [42]. MEH-PPV ve MDMO-PPV'nin soğurma kenarları yaklaşık 550 nm iken, P3HT'nin soğurma kenarı yaklaşık 650 nm'dir, bu da güneşin 650 ile 700 nm arasındaki maksimum foton akısına karşılık gelir [25]. P3HT, güneş pili ve organik alan etkili transistörlerin (OFET'ler) araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [42–44].

1.2.2.2.2. PCBM

Kimyasal adı [6,6] fenil-C61-butirik asit metil ester olan PCBM, 1990 yıllarında sentezlenen C60 bucky topunun fulleren türevidir [45,46]. Şekil. 1.5'te PCBM'in kimyasal şekli gösterilmiştir. Organik güneş pillerinde kullanılan n tipi yarı iletken olan PCBM'in bant enerji aralığı 1.3 eV ile 1.9 eV aralığındadır. PCBM yüksek elektriksel özelliklere sahiptir [47]. Organik çözücü olan klorobenzen, kloroform, diklorobenzen ve tolüen içerisinde çözünmektedir [41]. Ayrıca dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit içerisinde de çözünmektedir [48]. Organik fotovoltaiik güneş pillerinde elektron alıcı malzeme olarak kullanılan PCBM, yüksek güç dönüştürme verimliliği sağlar. Bu durum organik fotovoltaiik güneş pillerinde en çok kullanılan malzeme olmasını sağlar [49]. İnorganik güneş pillerine göre PCBM tabanlı organik güneş pillerinin ömrü ve kararlılığı daha düşüktür ve bu durum ticarileştirme için sorun oluşturmaktadır [50]. PCBM,

nanokristaller, tek kristaller, kristalitler ve amorf olarak farklı fiziksel ve kimyasal yapıda bulunabilmektedir [49].



Şekil 1.7. PCBM'in genel formülü

1.3. Problemin Durumu

İnce film güneş pillerinin üretilmesinde çoğunlukla spin-kaplama tekniği [51] kullanılmasıyla birlikte çubuk kaplama [52], ve mürekkep püskürtmeli kaplama [53] gibi çözelti işleme teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikler, üretim sırasında ince filmin morfolojisinde bozulmalara düzensiz ve kusurlu yapılara neden olabilmektedir. Kötü organize edilmiş zincir düzenlemelerinden kaynaklanan yapısal kusurlar, zincirler arası yük taşıma potansiyelini sınırlandırarak düşük elektriksel özelliklere neden olabilir. Bu sorunları gidermek ve morfolojiyi düzenlemek için ince film üretiminden sonra bir son işlem basamağına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, nihai cihaz performanslarını arttırmak için, poli-(tiyofen) veya diğer konjuge spin-kaplama filmlerden optimize edilmiş morfolojileri elde etmek için termal ve/veya çözücü tavlama gibi çeşitli kaplama sonrası tavlama prosedürleri incelenmiştir [54–61]. Bununla birlikte, yüksek molekül ağırlıklı P3HT'nin ($T_m \approx 240$ °C, düzenli) erime sıcaklığının üstünde yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tavlanmasının performans düşüklüğüne neden olduğu anlaşılmıştır [59,60]. Her ne kadar T_m ve P3HT 'nin camsı geçiş sıcaklıkları ($T_g \approx 10$ °C) arasındaki sıcaklıklarda "ılımlı" tavlama, P3HT kristallerinin dengesizlik durumundan daha iyi bir kristal düzenine sahip termodinamik olarak stabil formlara yeniden düzenlenmesini kolaylaştırabilse de genellikle nispeten düşük kristalinite içermektedir [62,63]. Sınırlı

zincir mobilitesinin kristalleşme kinetiğini ve dolayısıyla da P3HT cihazlarında optik (ışık Emilimi) ve elektriksel (şarj hareketliliği) özellikleri etkilediği bilinmektedir. Sınırlı zincir hareketliliği nedeniyle nispeten düşük kristallik ve yavaş kristallenme kinetiği sıkıntısı gözlemlenmektedir [64].

Bir polimer matrise çözücü moleküllerinin difüzyonu, P3HT ince filmlerde zincir hareketliliği, kristallik ve sonuçta ortaya çıkan yük taşıma özelliklerini arttırmada güçlü bir yetenek sergilemesine rağmen, organik çözücülerin kullanımı çevresel kaygıları arttırmaktadır [64]. P3HT'nin bir çözücü ortamı altında kristalleştirilmesi karmaşık bir süreçtir; bu, eklenen çözücünün hacim oranının, yaşlanma süresinin ve polimer konsantrasyonunun hassas bir şekilde optimizasyonunu gerektirmektedir. Bu kapsamda olası çözücülerin çeşitliliği de son derece sınırlıdır [65]. Ayrıca, çözücüler polimer zincirlerinin çözülerek substrat tabakasını bırakması gibi spin kaplı P3HT filmlerde istenmeyen morfolojilere neden olabilmektedir [66,67]. Bu nedenle, konjuge polimerler için alternatif bir kaplama sonrası işlem, polimer esaslı elektronik cihazların daha da geliştirilmesi için gereklidir.

Burada sıkıştırılmış karbondioksit (CO_2) gazı ($T_c = 36^\circ\text{C}$ ve $P_c = 1180$ psi), tehlikeli organik çözücülere alternatif olarak en umut verici “çevreci” plastikleştirme elemanlarından biridir [68]. Süperkritik karbondioksit, özellikle bol ve ucuz olması, sıvı ve gazın çözücü özelliklerini birlikte barındırması nedeniyle, çeşitli kimyasal ve endüstriyel işlemler için çekici bir çözücü alternatifidir. Oda sıcaklığında ve buhar basıncının üzerinde CO_2 , organik çözücülerle karşılaştırılabilir bir yoğunluğa sahip, ancak mükemmel ıslatma özelliklerine ve çok düşük bir viskoziteye sahip bir sıvı olarak bulunur. Kritik sıcaklık ve basıncının üzerinde, CO_2 süper kritik durumdadır ve gaz benzeri viskozitelere ve sıvı benzeri yoğunluklara sahiptir. Bu durumdan kaynaklı olarak süper kritik CO_2 gaz gibi difüzyon özelliği gösterirken sıvı gibi çözücü etkiye sahiptir [68]. Sıcaklık veya basınçtaki küçük değişiklikler süperkritik CO_2 'nin yoğunluğunda, viskozitesinde ve dielektrik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur, onu geniş bir şekilde ayarlanabilir, çok yönlü ve seçici bir çözücü yapar [68] .

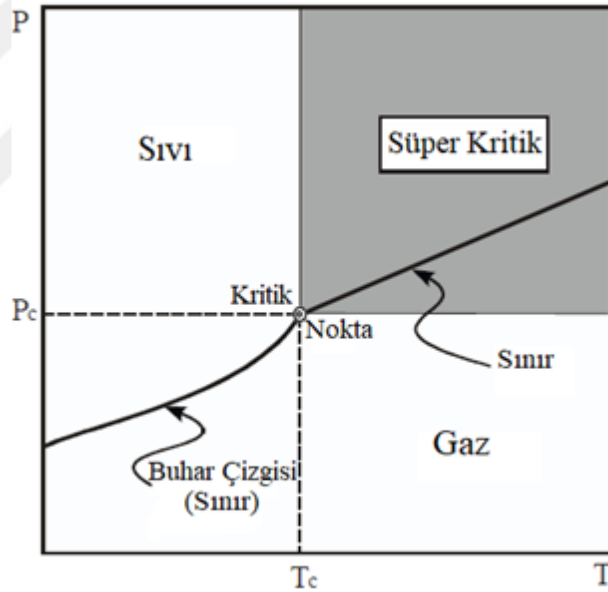
1.3.1. Süperkritik Akışkanlar

Kritik noktanın üzerinde katı, sıvı ve gaz fazından farklı bir bölge oluşur. İşte bu bölgeye süperkritik bölge, akışkana ise ‘süperkritik akışkan’ denilmektedir. Şekilde de görüldüğü

gibi süperkritik akışkanlar hem sıvı hem de gaz fazı özelliği gösterirler. Yoğunluk özellikleri ile sıvı faza, akışkanlık özellikleri ile gaz fazına benzemektedir. Süperkritik akışkanların çözme gücü, sıcaklık ve basınç değerlerinin değiştirilmesi ile yoğunlukları değişebilmektedir [69].

Süper kritik akışkanlar birçok olumlu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak farmasötik, tekstil endüstrisi, kozmetik, kimya gibi alanlardır [70].

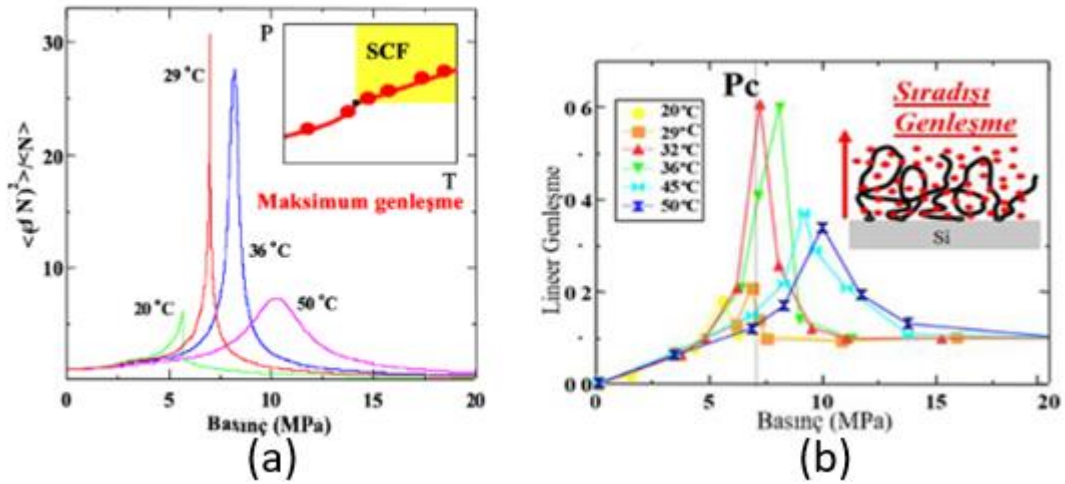
Süperkritik akışkanlar arasında en çok kullanılanı ise CO₂'dir. CO₂'in kritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla 31.1 °C ve 73.8 bar'dır [71]. CO₂ zehirli olmayan, ucuz, apolar bir çözücüdür. Ayrıca CO₂' i numunelerden uzaklaştırmak oldukça basittir [72].



Şekil 1.8. Süper kritik karbondioksitin faz diyagramı [73]

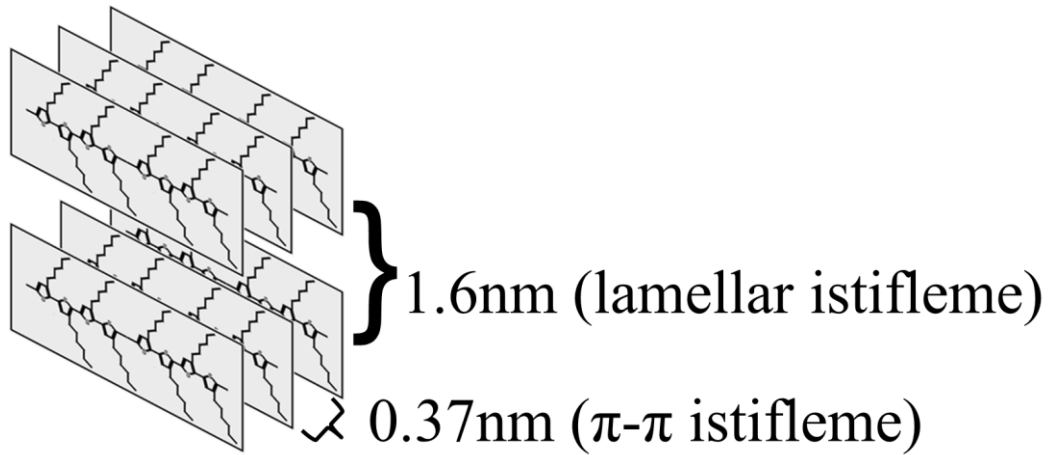
1.3.2. Süper Kritik Karbondioksitin Polimer İnce Film Üzerindeki Etkisi

Aşırı kritik akışkanlar, kritik düzeylere yaklaşırken bölgesel yoğunluk dalgalanmaları göstermektedir ve böylelikle akışkan içerisinde heterojen bölgeler oluşmasını sağlar [74]. Literatüre bakıldığında karbondioksit kullanılan bir çalışmada ve stiren-bütadiyen (SBR) ince kopolimer filme aşırı kritik akışkanlarla aynı ortama koyulmuştur. Akışkanın yoğunluğunda ortaya çıkan değişimlerle doğru orantılı olarak boyutsal genleşmeler izlenmiştir [75]. Şekilde de çalışmanın sonucunda elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 1.9. a) CO₂'in izotermal koşulda basınca bağlı yoğunluk dalgalanması, b) Yoğunluk dalgalanmasının maksimum seviyede olduğu aşırı kritik CO₂ uygulanan SBR kopolimerinin film kalınlığında meydana gelen genleşme [75].

Süper kritik CO₂ altında CO₂-seven ya da CO₂-sevmeyen fark etmeksizin polimer zincirlerinin genleştiği söylenilmektedir [76]. Polimer zincirlerin uzunlukları yoğunluk dalgalanma bölgesinde artması; temel hal denklemindeki entropiğin artması ile açıklanmaktadır. CO₂-sevmeyen polimer için ise bu artış, desteklenmeyen karıştırma entropisinin bir kısmını kapsayıp zincirin anormal genleşmesine yol açmaktadır [76–78].



Şekil 1.10. SkCO₂ ortamında polimerin kendi kendine organizasyonla, lamellar ve π - π istiflenmesi

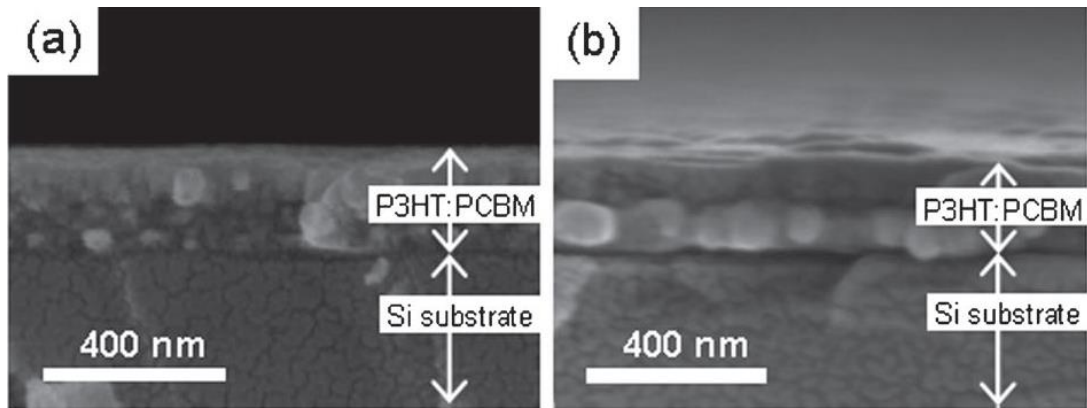
Polimerler üzerindeki bu aşırı şişmesiyle birlikte, süper kritik karbondioksitin çözücü etkisi ile polimer ince filmin morfolojik yapının da düzenlenmesi söz konusudur. Termal tavlama, buhar tavlama, çözücü tavlama gibi diğer tavlama yöntemlerinde yüzeye dik, üst üste polimer yerleşimi olan lamellar yapı düzenlenebilirken, sadece skCO₂ tavlama ile

yataydaki π - π istifleme yönünde polimer yapılarının düzenli istiflenmesi sağlanabilmektedir [64]. Böylece yatay elektriksel iletkenlik π - π istifleme yönünde arttırılmış olacaktır.

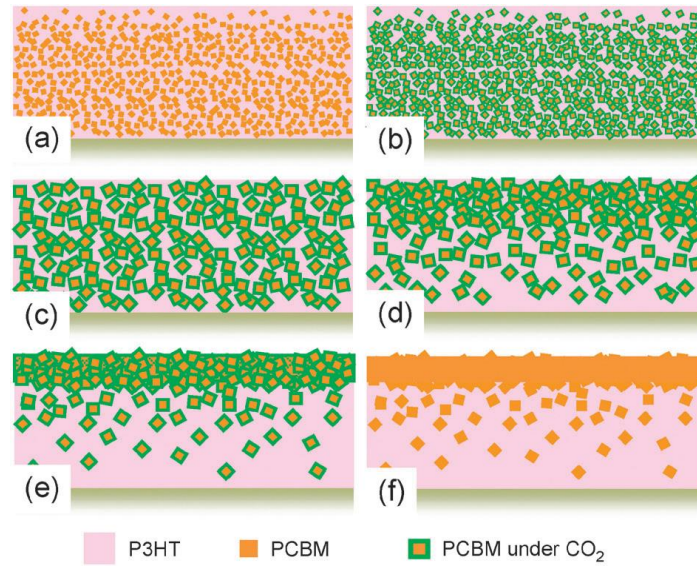
1.3.3. Süper Kritik Karbondioksitin Polimer-Nanopartikül Faz Ayrışması Üzerine Etkisi

Yoğunluklu dalgalanma durumunda $scCO_2$ 'nin, polimerler ve nanoparçacıkların seçiminden bağımsız olarak, polimer ince filmlerde gömülü olan nanoparçacıkların en üst polimer yüzeyine yüzey göçüne neden olduğu bilinmektedir. Literatürde $scCO_2$ tavlama işleminin, PCBM nanopartiküllerini P3HT / CO_2 arayüzüne yükselttiği rapor edilmiştir [79].

Kokubu ve Yang'ın yaptığı bir çalışmada P3HT/ PCBM harman filmine $20^\circ C$ sıcaklık ve yüksek basınç altında (4,8 MPa) gaz fazındaki CO_2 ile muamele edildiğinde morfolojik yapının kontrol edilebildiği ortaya konulmuştur. CO_2 gazının PCBM' in yüzey enerjisini düşürerek üst yüzeyde kısmi tabakalaşmasının sağlandığı kanıtlanmıştır. Bu sayede elektron verici olan P3HT'nin anot tarafında, elektron taşıyıcı olan PCBM'in katot tarafında zenginleşmesi sağlanmıştır. Yapılan çalışmada termal tavllanmış ince filme göre % 55 iyileştirilmiş enerji dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Ayrıca en iyi performansın 48 saatlik CO_2 tavlama işleminden sonra elde edildiği bildirilmiştir [80]. Kokubu ve ekibinin yaptığı çalışmanın SEM görüntüsü Şekil 1.8' de, CO_2 gazının etkisinin şematik gösterimi de Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Bir silikon substrat üzerine kaplanmış P3HT-PCBM karışımı filmlerin kesitsel SEM görüntüleri; (a) döküm olarak ve (b) sırasıyla 96 saat CO_2 işleminden sonra [80].



Şekil 1.12. CO₂ işleminin neden olduğu dikey faz ayırma adımlarının şematik gösterimleri: **(a)** döküm halindeki orijinal durum, **(b)** PCBM, CO₂ penetrasyonu ile plastikleştirilir, **(c)** plastikleştirilmiş PCBM agregalar filmde ve P3HT alanları büyür (yanal faz ayrımı), **(d)** PCBM yüzey tarafında birikir (dikey faz ayrımı), **(e)** PCBM katmanı oluşur ve **(f)** plastikleştirilmiş PCBM normal PCBM'ye döner ve katmanlı yapı CO₂ işleminden sonra korunur [80].

Konu ile ilgili olarak literatüre bakıldığında, öncelikle kullanacağımız P3HT ve PCBM malzemelerinin ağırlık olarak en uyumlu oranını ele almak gerekmektedir. Tablo 3'te Chirvase ve arkadaşlarının farklı oranlarda P3HT/PCBM kullanarak elde ettiği veriler gösterilmiştir [81]. Chirvase ve arkadaşları bu çalışmada üretim sonrası 130 °C'de termal tavlama işlemi yapmıştır. Tabloda görüleceği üzere en yüksek verim P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu durumda elde edilmiştir.

Tablo 3. Chirvase ve arkadaşlarının farklı oranlarda P3HT/PCBM güneş pilleri verileri (Jsc: kısa devre akım yoğunluğu, Voc: açık devre voltajı, FF: doldurma faktörü)

P3HT/PCBM oranı	Jsc (mA.cm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	Güç dönüşüm verimliliği (%)
1/3	0,9	0,58	35	0,18
1/2	3,08	0,57	43	0,75
1/1,5	5,51	0,576	54,87	1,74
1/1	6,35	0,60	63,2	2,39
1/0,9	7,23	0,60	45,9	2,01
1/0,8	7,17	0,58	39,8	1,64
1/0,7	6,21	0,60	53	1,94

Bu çalışmada termal tavlama ile yapılan çalışmada maksimum foto-akım ve güç dönüşüm verimliliğinin, 1/1 ile 1/0.9 P3HT/PCBM oranlarında sağlandığı görülmüştür. Tavlama üzerine PCBM kümelerinin büyümesi, sızma yollarının oluşumuna yol açar ve bu nedenle foto-akımını geliştirir. Belli bir konsantrasyonun üzerinde, PCBM kristalleri metal elektrot üzerinde mekanik stres sağlar, bu nedenle muhtemelen arayüze zarar verir. Kompozit ağırlık oranının optimizasyonu, toplu heteroeklem P3HT/PCBM bazlı güneş pillerinin taşıma özellikleri için morfolojinin oynadığı önemli rolü ortaya koymaktadır [81].

Ayrıca Schilinsky ve ark. [82] ve Padinger ve ark. [83] sırasıyla 1:2 ve 1:3 P3HT:PCBM oranları arasındaki bileşimleri inceledi ve sırasıyla %2,8 ve %3,5 PCE bildirdi. Bununla birlikte, P3HT:PCBM PSCS'nin bileşimi üzerine yapılan sonraki çalışmalara göre, P3HT ve PCBM'nin optimal oranının 1:1-0,8 olduğu konusunda fikir birliği yapılmıştır [25]. Chirvase ve ark. maksimum PCE'nin 1:1 ve 1:0.9 arasında gerçekleştiğini gösterdi [81]. Li ve ark. [84] ve Reyes-Reyes ve ark. [85], 1:0,8'lik optimal oranda sırasıyla %4,4 ve %4,9 PCE bildirdi.

1.4. Tezin Amacı ve Önemi

P3HT/PCBM ikilisi literatürde en çok araştırma konusu olmuş organik güneş pili katmanlarından biridir[39]. Ancak süper kritik karbondioksit ortamında morfolojik düzeni ve verim artırılması çalışılmamıştır. Kokubu ve arkadaşları[80] kritik altı basınçlı karbondioksit ortamında çalışmış olsa da $skCO_2$ ortamında çalışılması daha iyi bir faz ayrılmasına ve morfolojik yapının daha iyi organize edilmesini, böylece organik güneş pillerinde daha yüksek verime ulaşılmasını sağlayabilir.

Ayrıca Kokubu ve arkadaşları çalışmalarında farklı oranlarda P3HT/PCBM harman filmi üzerinde çalışmamışlardır.

Bu çalışmada dört farklı oranda P3HT/PCBM ince filmi üzerinde çalışılmıştır. $SkCO_2$ ortamında P3HT/PCBM ince filmlerinin dikey faz ayrılması ve morfolojik yapısının değişimi üzerine testler yapılmıştır. Yeni bir işlem süreci ve bakış açısıyla, gelişen güneş pili teknolojisine önemli katkı sağlanmıştır.

Çalışmanın özgünlüğü, CO_2 tavlama ile P3HT/PCBM faz ayrışımını ve P3HT kristal düzenini optimize ederek yatay iletkenliğin esas alındığı bir sistem geliştirmektedir.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Literatüre bakıldığında P3HT ve PCBM için klorobenzenin iyi bir çözücü olduğu ve çözücü olarak klorobenzenin kullanılmasıyla daha verimli fotovoltaiik güneş hücrelerinin elde edildiğı görüldü. Bu nedenle çözücü olarak klorobenzen seçildi.

Hazırlanan çözeltiler ince film üretimi için kolay ve hızlı bir yöntem olan döndürmeli kaplama yöntemiyle silisyum altlıklara kaplandı.

Üretilen numuneler üç gruba ayrıldı, birinci grup herhangi bir tavlama yapılmadan kontrol numuneleri olarak ayrıldı. İkinci gruba termal tavlama ve üçüncü gruba süperkritik karbondioksit tavlama işlemleri uygulandı.

Numunelerin karakterizasyonu için optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile görüntüler alındı, temas açısı ölçüm cihazı ile su temas açısı ölçüldü.

Yatayda elektriksel iletkenlik testi yapılabilmesi için RF püskürtme yöntemi ile gümüş kontaklar kaplandı. Son olarak potansiyostat ile elektriksel ölçümler gerçekleştirildi.

2.1. Materyal

2.1.1 Kullanılan Malzemeler

P3HT: Reike Metals'den alınmıştır. Yaklaşık bölgesel düzenlilik %95 ve üzeridir.

PCBM: %99,5 saflıkta Nanografiden temin edilmiştir.

Silikon Altlık ((100)): University Wafer'dan alınmıştır.

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Klorobenzen: ISOLAB firmasından alınmıştır. %99 saflıktadır. Yoğunluğu 1,11 g/cm³ tür.

Hidrojen Peroksit: ISOLAB firmasından alınmıştır. H₂O₂ oranı %35, yoğunluğu 1,13 g/cm³ tür.

Sülfirik Asit: ISOLAB firmasından alınmıştır. % 95-98 saflıktadır. Yoğunluğu 1,84 g/cm³ tür.

Hidroflorik Asit: ISOLAB firmasından alınmıştır. HF oranı %40, yoğunluğu 1,14 g/cm³ tür.

Aseton: ISOLAB firmasından alınmıştır. %99,5 saflıktadır. Yoğunluğu 0,79 g/cm³ tür.

İzopropil alkol: Merck firmasından alınmıştır. Yoğunluğu 0,786 g/cm³ tür.

Etanol Absolute: Isolab firmasından alınmıştır. %99,9 saflıktadır. Yoğunluğu 0,790 g/cm³ tür.

Azot Gazı: Gazsan firmasından alınmıştır. Yüksek saflıktadır.

Argon Gazı: Gazsan firmasından alınmıştır. Yüksek saflıktadır.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Deiyonize su arıtma cihazı: Deiyonize su için, Human Corporation marka, New Human Power 1 S-UV model deiyonize su arıtma cihazı kullanıldı. Cihazdan alınan suyun iyon içeriği 30 µS/ cm idi.



Şekil 2.1. Deiyonize su arıtma cihazı

Analitik Terazı: Ağırlık ölçümleri için Wightlab Instruments marka, WSA-224 N92 model analitik terazi kullanıldı. Terazinin en düşük okunabilirlik seviyesi 0,0001 g ve en yüksek ölçüm kapasitesi 220 gramdı.



Şekil 2.2. Analitik terazi

Vakum Fırın: Termal tavlama ve vakum işlemleri için, NUVE marka, EV 018 model, 200 °C sıcaklığa kadar çıkabilen ve -1 bar ile +1 bar aralığında basınç ortamı sağlayabilen vakum fırın kullanıldı.



Şekil 2.3. Vakum Fırın

Manyetik Karıştırıcı: ISOLAB marka, 613.01.001 model, 280 °C sıcaklığa ve 1500 rpm döndürme hızına kadar çıkabilen manyetik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 2.4. Manyetik Karıştırıcı

Ultrasonik Su Banyosu: ISOLAB marka, 621.05.003 model ultrasonik su banyosu kullanıldı.



Şekil 2.5. Ultrasonik su banyosu

UV-Ozon Cihazı: Ivium Technologies’den alınan metal malzeme kutusunun içine, Light Tech’ den alınan GPH287T5VH/4 model UV-Ozon lambası yerleştirilerek elde edilen UV-Ozon cihazı kullanıldı.



Şekil 2.6. UV-Ozon Cihazı

Isıtıcı tabla (Hot Plate): Silikon altlıkları ısıtmak için Regelelektronik marka Ikaterm-HCT ısıtıcı tabla kullanıldı.



Şekil 2.7. Isıtıcı Tabla

Döndürmeli Kaplama Cihazı: Döndürmeli kaplama işlemi için MTI Corporation markasının VTC-100 model döndürmeli kaplama cihazı kullanıldı.



Şekil 2.8. Döndürmeli Kaplama Cihazı

Basıncılı CO₂ Hücresi: ScCO₂ tavlama işlemi için bölüm hocamız, Dr. Öğr. Üyesi Levent Şendoğdular tarafından kurulumu yapılan basınç hücresi kullanıldı. Bu sistem, basınç pompası, analog basınç göstergesi, basınç hücresi, sıcaklık kontrolü sağlayan sirkülatör ve dijital basınç göstergesinden oluşur.



Şekil 2.9. Basınçlı CO₂ Hücresi

PVD Cihazı: PVD işlemlerinde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarındaki Nanovak marka, NVTS-400 model PVD cihazı kullanıldı.



Şekil 2.10. PVD cihazı

USB Dijital Mikroskop Kamera: Yatay elektriksel iletkenlik testlerinde kontak-prob temasının daha iyi görülebilmesi için Bodolin Technolgies, Proskop PS-EDV-100 dijital mikroskop kamera kullanıldı.



Şekil 2.11. USB Dijital Mikroskop Kamera

Potansiyostat ve Ölçüm Probları: Yatay elektriksel iletkenlik testlerinde Ivium Technologies marka, B66668 model potansiyostat, Rare Solutions Solar Measurement marka, RR-3056 model kelvin prob ve tungstep tipler kullanıldı.



Şekil 2.12. Potansiyostat (sol) ve Problar(sağ)

Mikroskop: Numunelerinin yüzeysel yapılarının incelenmesi ve görüntülenmesi için Zeiss Marka Axiolab 5 model mikroskop ve AxioCam ERc 5s kamerası kullanıldı.



Şekil 2.13. Mikroskop

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): SEM görüntülemesi için ERNAM’ daki SEM cihazı kullanıldı.

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM): FE-SEM görüntüleme ve analizi için TAUM’daki Zeiss marka GeminiSEM 500 model FE-SEM cihazı kullanıldı.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı: Su temas açısı ölçümü için ERNAM’da bulunan temas açısı ölçüm cihazında ölçüm yapıldı.

2.2. Yöntem

2.2.1. P3HT/PCBM Çözeltisi Hazırlama

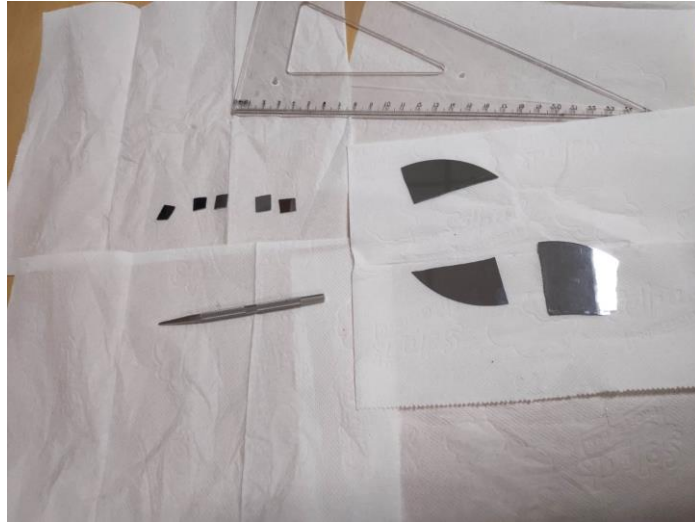
Dört farklı vialin her birine ayrı ayrı 0,91 ml (20 °C sıcaklıkta 1 g) CB konuldu. Hepsinin içine ağırlıkça % 2 olacak şekilde ayrı ayrı 0,02 g P3HT eklendi, manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca 40 °C de ve 500 rpm’de karıştırıldı. Daha sonra ağırlıkça P3HT: PCBM oranı sırasıyla 1:1, 1:0,5, 1:0,25 ve 1:0,125 olacak şekilde birinci vial 0,02 g PCBM, ikinci vial 0,01 g PCBM, üçüncü vial 0,005 g PCBM, dördüncü vial 0,0025 g PCBM eklendi. Çözeltilerin iyice çözünmesi ve karışması için manyetik karıştırıcıda 40 °C sıcaklıkta, 500 rpm’de 24 saat karıştırıldı.



Şekil 2.14. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan P3HT: PCBM çözeltileri

2.2.2. Altlıkların Hazırlanması

Silikon altlıklar, $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$ büyüklüğünde kare şeklinde silisyum elmasıyla kesildi. Kesilirken yüzeyinde oluşan kırıntılar ve lekelerin giderilmesi için deiyonize su içinde ultrasonik banyoda 15 dk yıkandı. Yüzeyindeki organik atık ve kirleticilerin tamamen uzaklaşması için pirana çözeltisinin içinde 2 saat boyunca 60°C sıcaklıkta bekletildi.



Şekil 2.15. Silikon Altlıkların kare şeklinde kesilmesi

Pirana çözeltisi, cam behere sırasıyla deiyonize su, H_2O_2 ve H_2SO_4 'in eşit hacimlerde eklenmesiyle elde edildi.

Pirana çözeltisinden çıkarılan silikon altlıklar, iyice durulanması için 5 dk daha ultrasonik banyoda yıkandı ve azotla kurutuldu. Temizlenen altlıklar yüzeyindeki düzensiz oksit tabakasının kaldırılması için %2 lik HF çözeltisinde 2 dk bekletildi, saf suyla durulandı ve azotla kurutuldu. Daha sonra altlıklar, hidrofilik bir yüzeye kavuşması için UV-Ozon cihazında 2 saat bekletildi ve yüzeyinde düzenli bir oksit tabakası oluşması sağlandı. Böylece kullanıma hazır silikon altlıklar elde edildi.

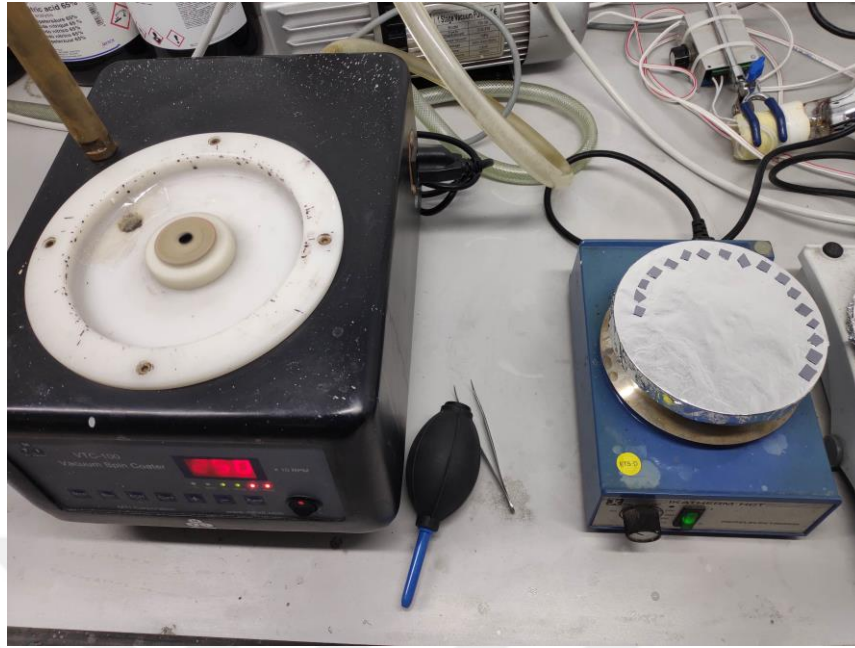


Şekil 2.16. UV-Ozon cihazına yerleştirilen altlıklar

2.2.3. P3HT/PCBM İnce Filmlerinin Kaplanması

P3HT/PCBM çözeltileri çeker ocağın içinde silikon altlıklara döndürmeli kaplama yöntemiyle kaplandı.

Silikon altlıklar, kaplama yapılmadan önce elektrikli ısıtıcıda, 60 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Sonrasında döndürmeli kaplama cihazında, yüzeyine cam pipetle 4 damla çözelti damlatılarak, 1500 rpm döndürme hızında 60 saniye boyunca döndürülerek kaplandı. Çözücünün tamamen uzaklaşması ve filmin kuruması için üretilen numuneler oda sıcaklığında, -1 bar basınçta, 24 saat boyunca vakum fırında bekletildi.

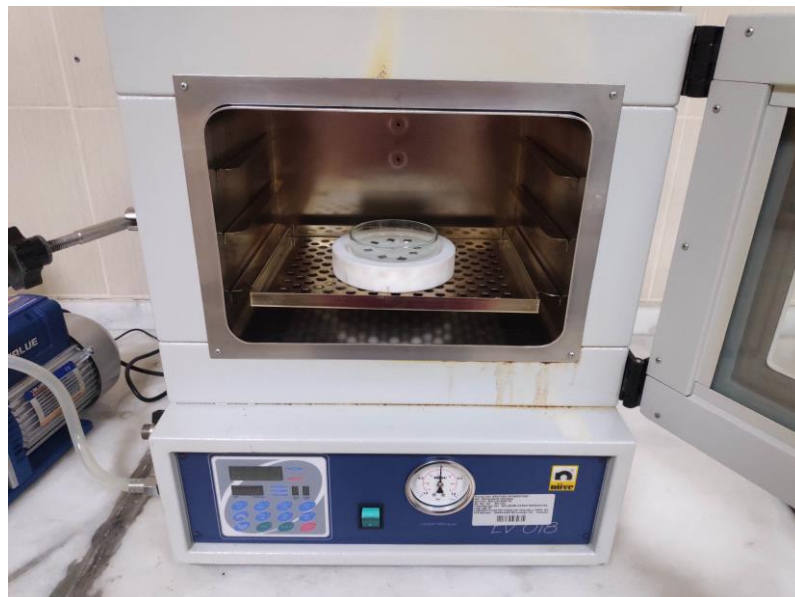


Şekil 2.17. Altlıkların ısıtılması ve ince film kaplanması

2.2.4. P3HT/PCBM İnce Filmlerin Termal ve SkCO₂ Tavlama

Üretilen P3HT/PCBM ince filmler üç gruba ayrıldı. Birinci gruba termal tavlama işlemi yapıldı. İkinci gruba skCO₂ tavlama yapıldı. Üçüncü gruba herhangi bir tavlama işlemi yapılmadı.

Termal tavlama işlemi için birinci grup numuneler, 130 °C sıcaklıkta ve -1 bar basınçta 24 saat vakum fırında bekletildi.



Şekil 2.18. Numunelerin Termal Tavlama için vakum fırına yerleştirilmesi

SkCO₂ tavlama işlemi için ikinci grup numuneler, 36 °C sıcaklıkta ve 1180 psi basınçta 24 saat karbondioksit hücresinde bekletildi.



Şekil 2.19. Numunelerin skCO₂ tavlama için basınçlı CO₂ hücresine yerleştirilmesi

2.2.5. Numunelere PVD ile Ag Kontak Kaplama

P3HT: PCBM ince filmlere, elektriksel ölçüm yapılabilmesi için PVD cihazında Ag kontaklar kaplandı. Kontak kaplama işlemi için öncelikle numuneyi tutması için kullanılan holder, kontak oluşumu için kullanılan maske, maskeyi sabitlemek için kullanılan cıvata ve somunlar bir cam beherde aseton ile 5 dakika ultrasonik su banyosunda yıkandı. Sonrasında aseton boşaltılarak yerine izopropil alkol eklendi. İzopil alkol ile 5 dk daha ultrasonik su banyosunda yıkandı ve etanolle silinerek temizlendi. Temizlenen holder'a numuneler yerleştirildi, üzerine maske konuldu ve sabitlendi. Holder PVD cihazına takıldı ve kaplama işlemine geçildi.



Şekil 2.20. PVD işlemi için numunelerin holdere yerleştirilmesi

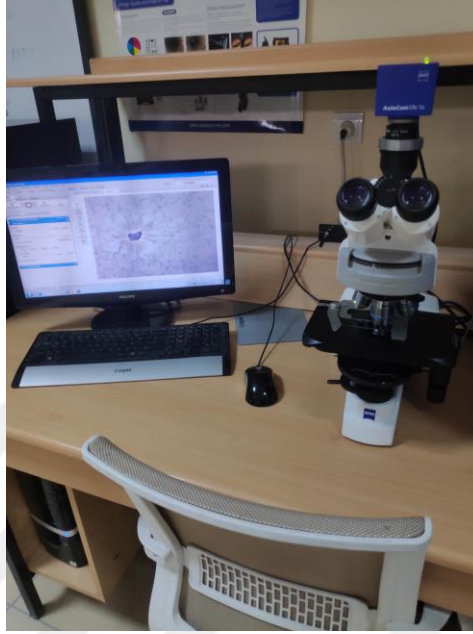
PVD kaplama işlemi argon ortamında RF püskürtme yöntemiyle gerçekleştirildi. Kaplama sırasında rate $0,6 \text{ Å/s}$ idi. Kaplama 400 nm kalınlığında yapıldı. Kaplama işlemi bittikten sonra numuneler 24 saat boyunca vakumda bekletildi.



Şekil 2.21. PVD kaplama işlemi

2.2.6. Karakterizasyon İşlemleri

İnce filmlerin tavlama işlemleri yapılmadan ve tavlama işlemleri yapıldıktan sonra optik mikroskop görüntüleri alında.



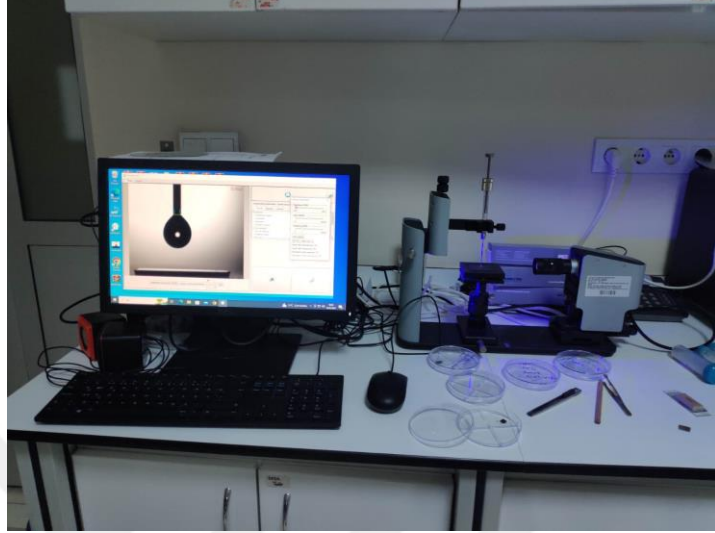
Şekil 2.22. Optik mikroskopta görüntü alma işlemi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile detaylı yüzey görüntüsü alındı.



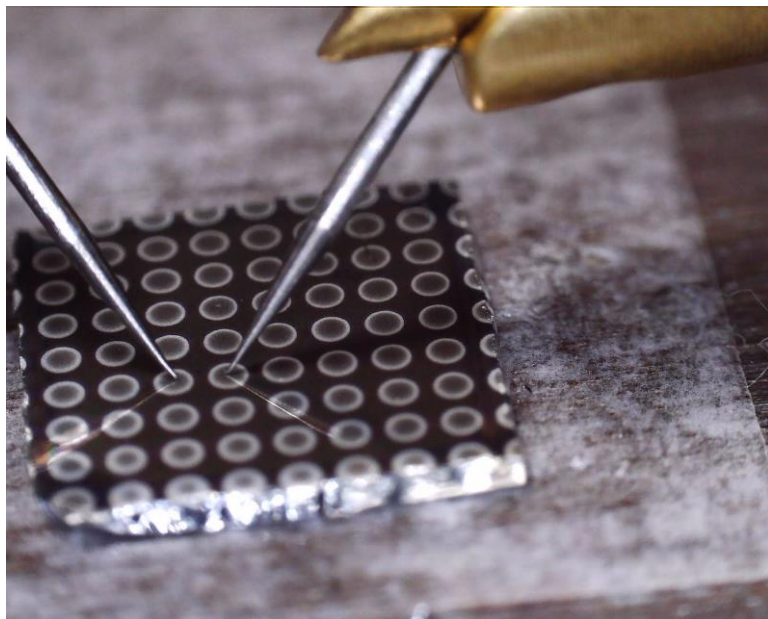
Şekil 2.23. FE-SEM cihazı ile detaylı yüzey görüntüsü inceleme

Temas açısı ölçüm cihazı ile ince filmlerin su temas açısı ölçüldü. Her bir su temas açısı ölçümlerinde yaklaşık 7 μ l su damlası kullanıldı.



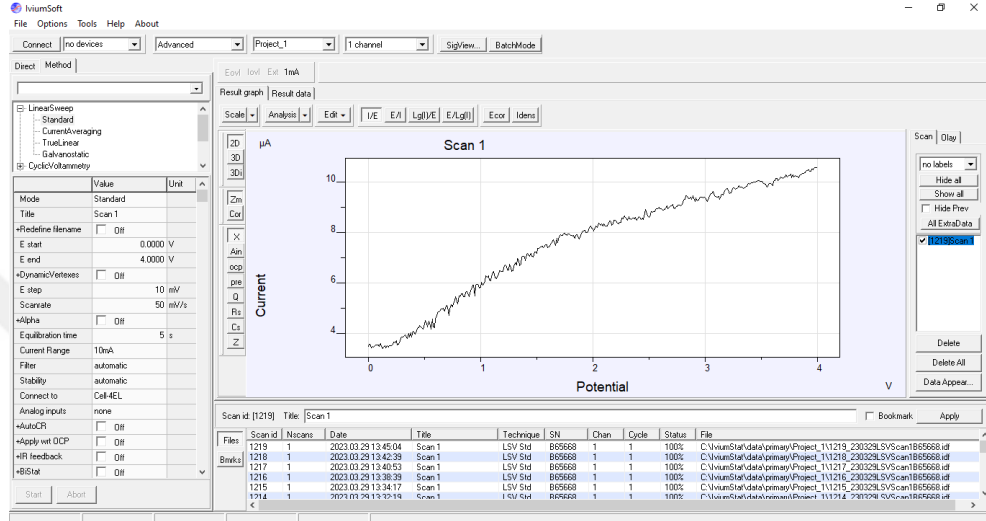
Şekil 2.24. Su temas açısı ölçümü

Yatayda elektriksel iletkenlik testleri için iki problu elektriksel ölçüm yöntemi kullanıldı. IVIUM marka potansiyostat kendi kurulum ve bağlantı aparatlarıyla IVIUM soft yazılımı bulunan bir bilgisayara bağlandı. Potansiyostatın aktif iki ucuna kelvin probolar takıldı. Kelvin proboların uçları ince filmlerin üzerindeki Ag kontaklara çok hassas temas edecek şekilde usb dijital mikroskop kamerası ile görüntülenerek dokunduruldu.



Şekil 2.25. Yatay iletkenlik testi sırasında Ag kontaklara hassas bir şekilde temas eden kelvin proboların usb dijital mikroskop kamerası ile görüntülenmesi

Hassas bir şekilde kontaklara temas sağlandıktan sonra IVIUM soft yazılımı üzerinden potansiyostatın lineer sweep özelliği kullanılarak standart olarak probalar arasına 0 volttan başlanarak 10 mV adımlarla, saniyede 50 mV artacak şekilde 4 volta kadar gerilim uygulandı. IVIUM soft arayüzü şekil 2.26’da verilmiştir. Elektriksel iletkenlik testi deney düzeneği şekil 2.27’de gösterilmiştir.



Şekil 2.26. IVIUM marka potansiyostatın IVIUM soft yazılım arayüzü



Şekil 2.27. Elektriksel iletkenlik testi düzeneği

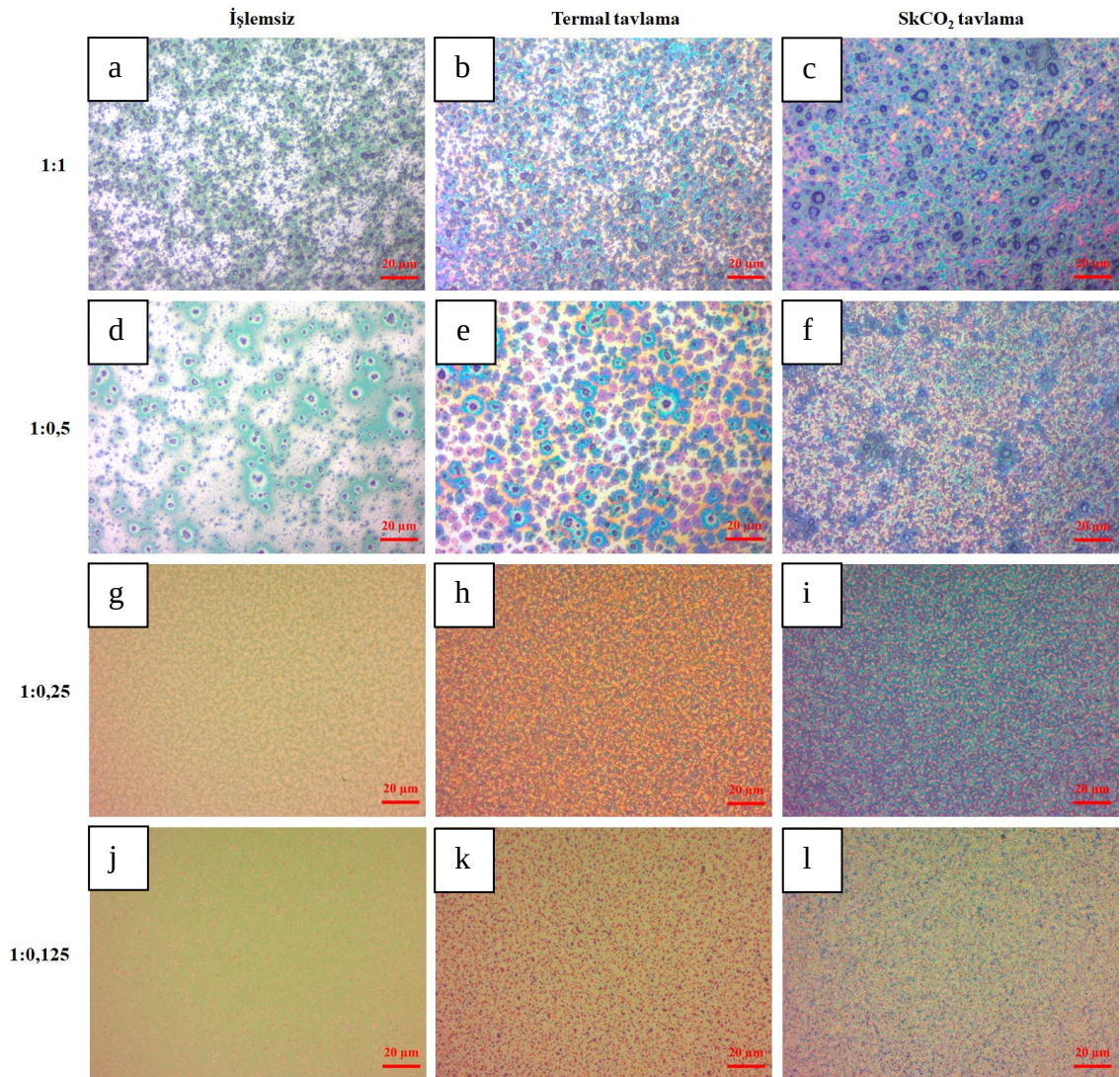
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1 P3HT/PCBM İnce Filmlerin Tavlama Öncesi ve Sonrası Optik Mikroskop Görüntüleri

Şekil 3.1. de farklı oranlardaki P3HT/PCBM ince filmlerinin tavlama işlemi yapılmayan, termal tavlama işlemi yapılan ve skCO₂ tavlama işlemi yapılan numunelerin mikroskop görüntüleri verilmiştir.

Şekil 3.1.(a) ya baktığımızda, film yüzeyine dağılmış homojen olmayan PCBM agregaları görülmektedir. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve termal tavlama işlemi görmüş olan (b) numunesinde filmin içinde bulunan PCBM' partiküllerinin de yüzeye doğru çıktığı, işlem görmemiş numuneye göre yüzeyde daha fazla PCBM bulunduğu görülmektedir. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve skCO₂ tavlama işlemi görmüş (c) numunesinde yüzeyde çok büyük PCBM agregalarının olduğu, işlem görmeyen ve termal tavlama işlemi gören numuneye göre yüzeyde çok daha fazla PCBM bulunduğu ve PCBM moleküllerinin büyük çekirdeklenmeler yaptığı görülmektedir.



Şekil 3.1. P3HT/PCBM ince filmlerin mikroskop görüntüleri

P3HT/PCBM oranının 1/0.5 olan ve işlem görmemiş numuneye (c) bakıldığında PCBM miktarının (a) ya göre daha az olduğu ve yüzeyinde dağılmış PCBM'lerin olduğu görülmektedir. (e) deki termal tavllanmış numuneye baktığımızda yüzeyde büyük partiküller halinde agrega olmuş PCBM'ler görülmektedir ve agregaların birbirlerinden daha uzakta olduğu yüzeyde bir bütünlük sağlamadığı görülmektedir. (f) de ise PCBM moleküllerinin yüzeye çıktığı ancak (e) de olduğu gibi büyük agregalar oluşturmak yerine yüzeyde daha homojen bir dağılım gösterdiği ve PCBM moleküllerinin birbirinden çok uzaklaşmadığı görülmektedir.

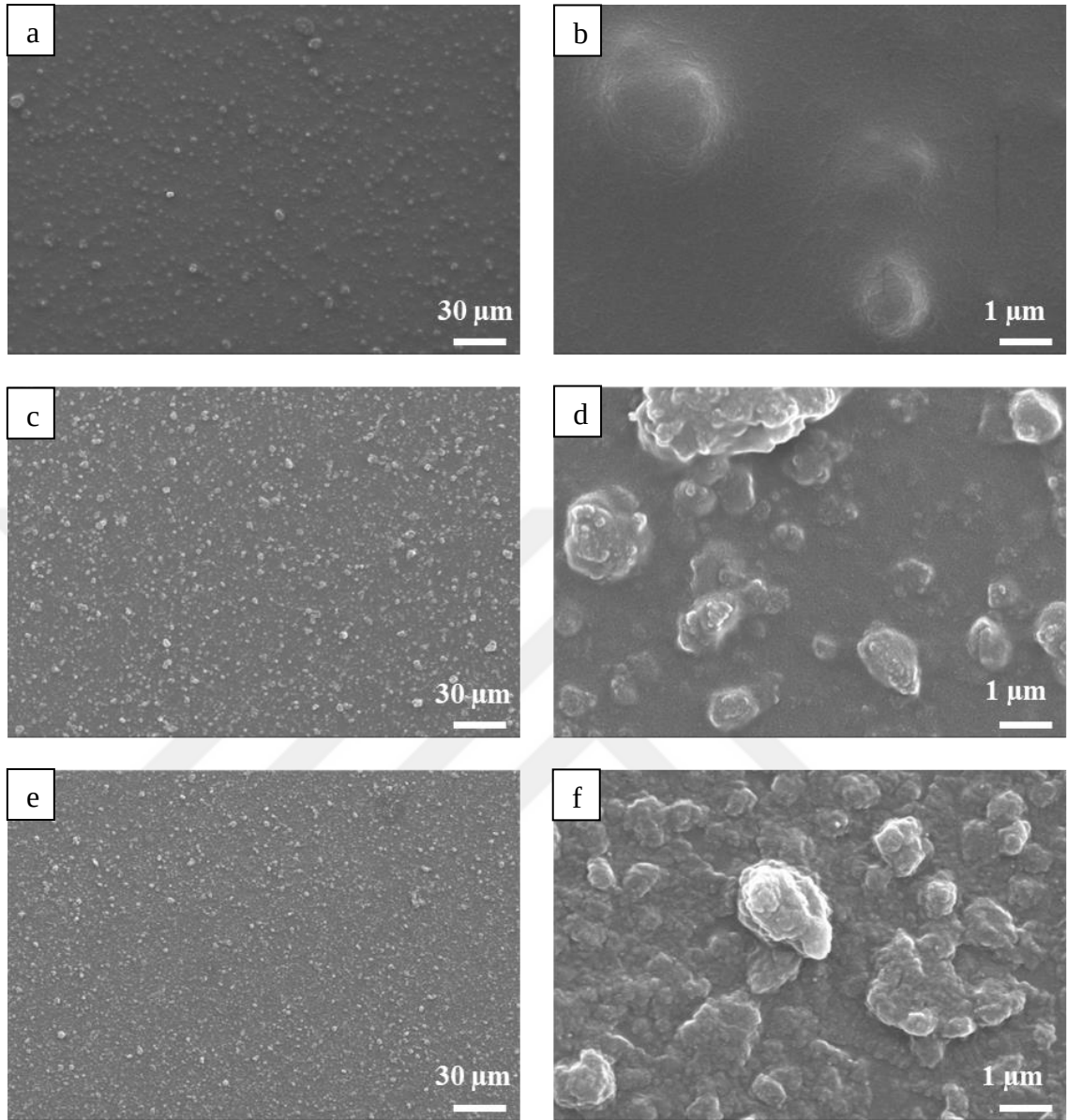
P3HT/PCBM oranının 1/0.25 olduğu (g), (h) ve (i) görüntülerine bakıldığında, herhangi bir tavlama işlemi uygulanmayan (g) numunesinin yüzeyinde PCBM moleküllerinin pek

belirgin olmadığı ve homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Termal tavlama işleminin uygulandığı (h)' de yüzey morfolojisinin belirgin bir şekilde değiştiği, PCBM moleküllerinin yüzeyde yoğunlaştığı görülmektedir. Ancak (e) deki kadar çok PCBM olmadığı için partiküllerin birbirine yaklaşp büyük agregalar oluşturamadığı görülmektedir. SkCO₂ tavlama işlemi uygulanmış olan (i) numunesinde PCBM moleküllerinin yüzeye çıktığı ve yüzeyde dağıldığı görülmektedir.

P3HT/PCBM oranını 1/0.125 olan ve işlem görmemiş numuneye (j) bakıldığında yüzeyin homojen olduğu, neredeyse yüzeyde hiç PCBM molekülü olmadığı görülmektedir. Termal tavllanmış (k) numuneye baktığımızda, yüzeye çıkmış PCBM kümelerinin olduğu ancak bu kümelerin birbirinden oldukça uzak olduğu, aralarında büyük boşlukların olduğu görülmektedir. SkCO₂ tavlama işlemi uygulanmış olan (l) numunesinde yüzeye çıkmış PCBM kümelerinin görünmesiyle birlikte yüzeyde termal tavllanmış numuneye göre nispeten daha homojen bir görüntü görülmektedir. Yüzeyde oluşan agregaların termal tavlama kadar birbirlerinden uzak olmadığı ancak partiküller arasındaki temasın da büyük oranda koptuğu görülmektedir. Bu nedenle SEM görüntüleme, temas açısı ölçümü ve elektriksel iletkenlik testlerinde P3HT/PCBM oranı 1/0.125 olan numuneler kullanılmamıştır.

3.2. P3HT/PCBM İnce Filmlerin SEM ve FE-SEM Görüntüleri

P3HT/PCBM oranının 1/1 ve 1/0.5 olduğu numunelerde görüntüleme için SEM kullanılmıştır. P3HT/PCBM oranının 1/0.25 olduğu numunelerde tavlama işlemi uygulanmamış ve skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelere SEM görüntüleme, termal tavlama işlemi uygulanmış numuneye FE-SEM görüntüleme yapılmıştır.

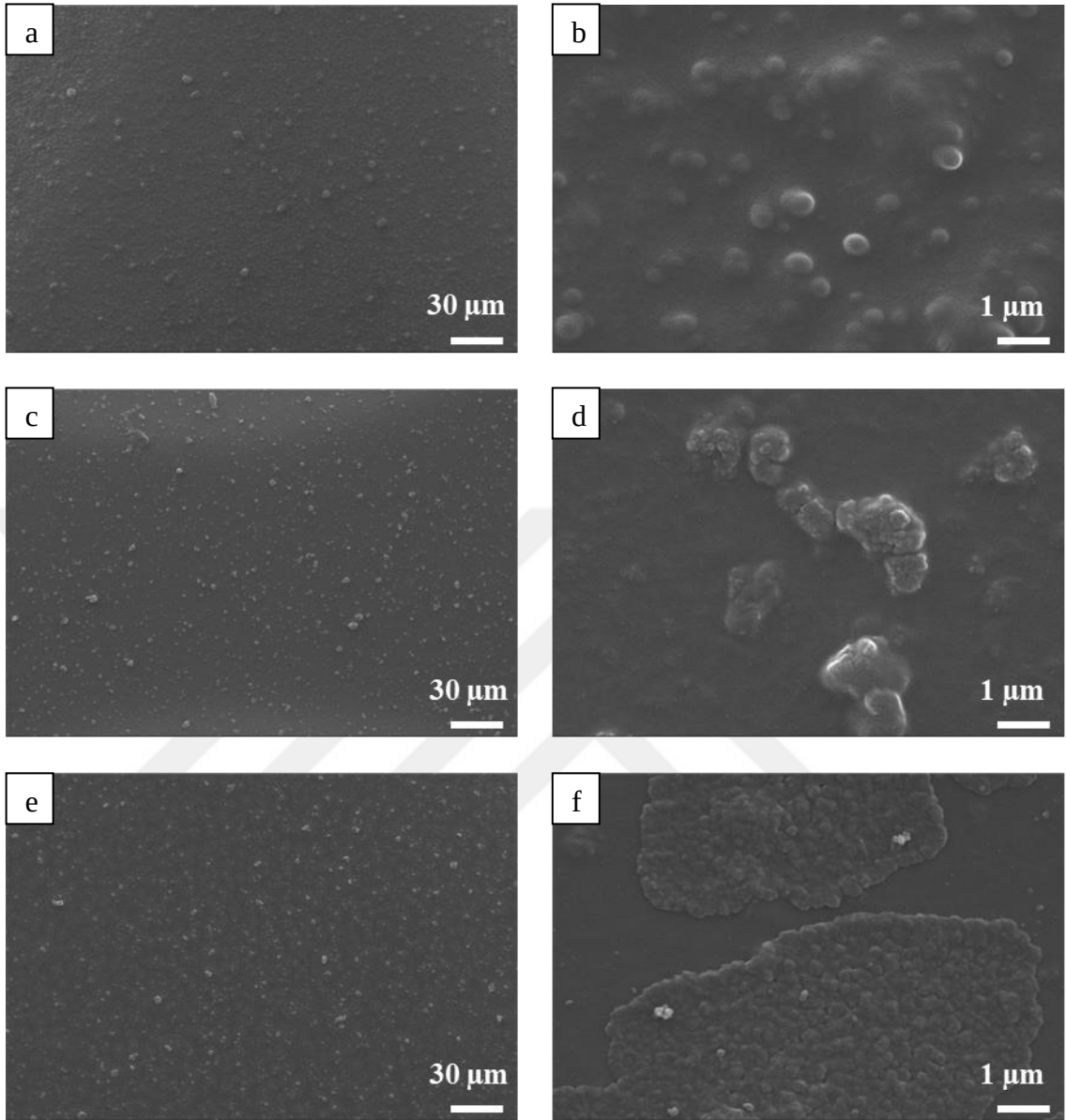


Şekil 3.2. P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu numunelerin SEM görüntüleri; (a) ve (b) tavlama işlemi yapılmamış numunenin uzak ve yakın görüntüleri, (c) ve (d) termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin uzak ve yakın görüntüsü, (e) ve (f) skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin uzak ve yakın görüntüsü

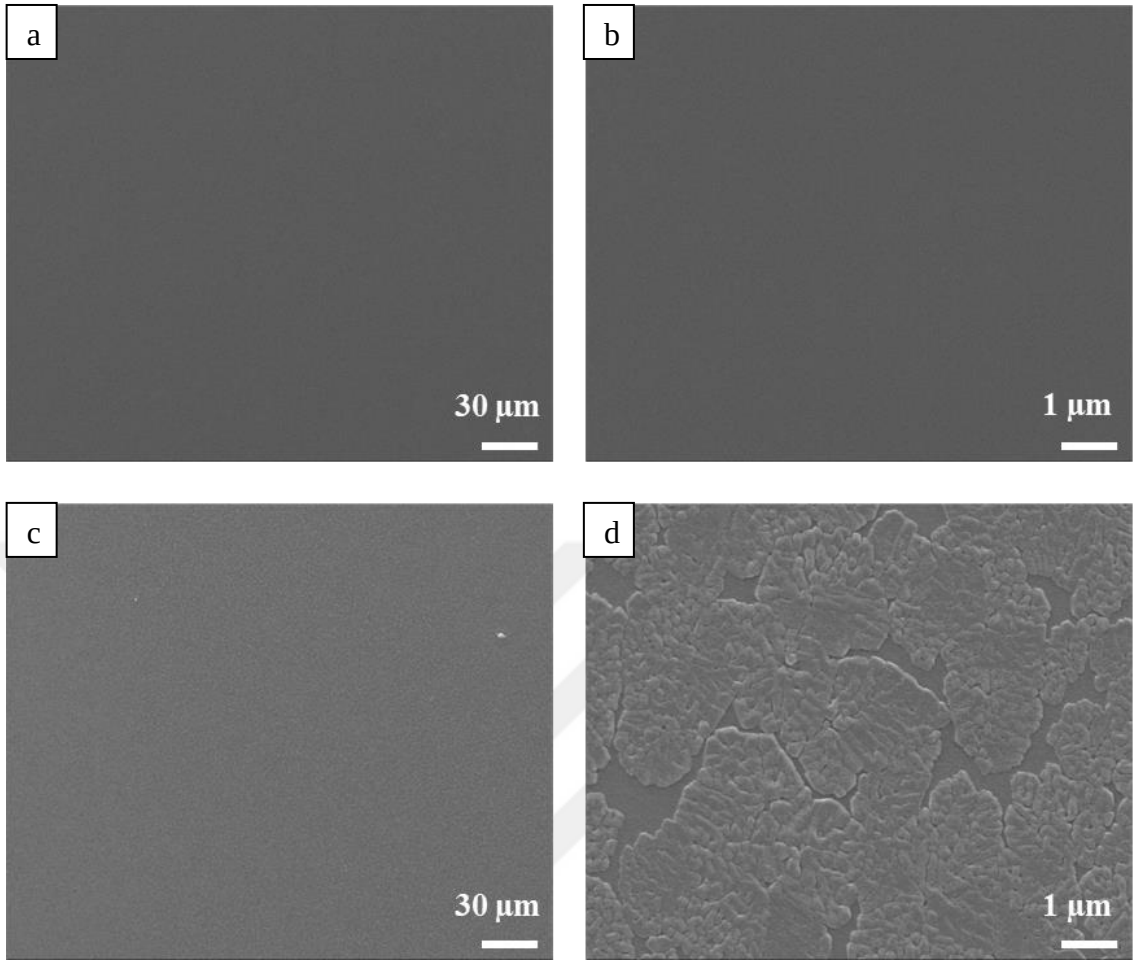
Şekil 3.2 incelendiğinde, tavlama işlemi uygulanmamış olan numuneden elde edilen (a) ve (b) görsellerinde film yüzeyinde PCBM molekülleri görünmesine rağmen büyük çoğunluğu filmin içinde gömülü olarak görülmektedir. (c)'de termal tavllanmış numunenin uzak görüntüsünde yüzeydeki PCBM miktarının arttığı görülmektedir, (d)'de ki termal tavllanmış numunenin yakın görüntüsüne baktığımızda yüzeydeki PCBM kümelerinin arttığı çok net görülmesine rağmen, kümeler arasında μm seviyesinde boşluklar olduğu ve görülmektedir. (e)'deki skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numuneye

bakıldığında (c) ile arasında çok fark görünmüyor gibi olsa da (f)'deki yakınlaştırılmış görüntüsüne baktığımızda PCBM partiküllerinin yoğun bir şekilde yüzeye çıktığı, yüzeyde büyük agregalar oluşturmakla birlikte neredeyse tüm yüzeyde birbiri ile temas halinde bulunan bir PCBM yapısının olduğu görülmektedir. İyi bir elektron alıcı ve taşıyıcı olan PCBM'in yüzeyde böylesine devamlı bir şekilde oluşması yataydaki elektriksel iletkenlik testlerinin temelini oluşturmaktadır.

Şekil 3.3'te P3HT/PCBM oranının 1/0.5 olduğu numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. (a) görseline baktığımızda film yüzeyindeki PCBM kümeleri görülmektedir ancak şekil 3.2 (a)'daki P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu işlem görmemiş numuneye göre oldukça az miktarda PCBM kümeleri vardır. Şekil 3.3 (b)'deki yakınlaştırılmış görüntüye baktığımızda PCBM kümelerinin büyük çoğunluğunun aslında P3HT ince filminin içinde gömülü olduğu görülmektedir. (c)'deki termal tavllanmış numunenin görseline baktığımızda yüzeydeki PCBM miktarının arttığı anlaşılmaktadır. (d)'deki yakınlaştırılmış görselde net bir şekilde yüzeyde agrega olmuş PCBM kümeleri görülmektedir ancak PCBM kümeleri dikeyde çok büyümüş ve yatayda birbirlerinden μm 'ler seviyesinde uzaklıklarla çekirdeklenmişlerdir. Bu da yataydaki elektriksel iletkenliği olumsuz etkileyebilecek önemli bir sorundur. (e) ve (f) de skCO_2 tavlama işlemi uygulanmış olan numunenin uzak ve yakın görüntüleri verilmiştir. (e)'deki görselde yüzeyde büyüyen PCBM kümelerinin yatayda da yayıldığı görülmektedir ve termal tavllanmış numuneye göre PCBM kümelerinin birbirlerine oldukça yaklaştığı görülmektedir. Ancak (f)'de de görüldüğü üzere bazı noktalarda yüzeydeki PCBM bütünlüğü sağlanamamaktadır ve yataydaki elektriksel iletkenliği düşürebilecek bir durumdur.



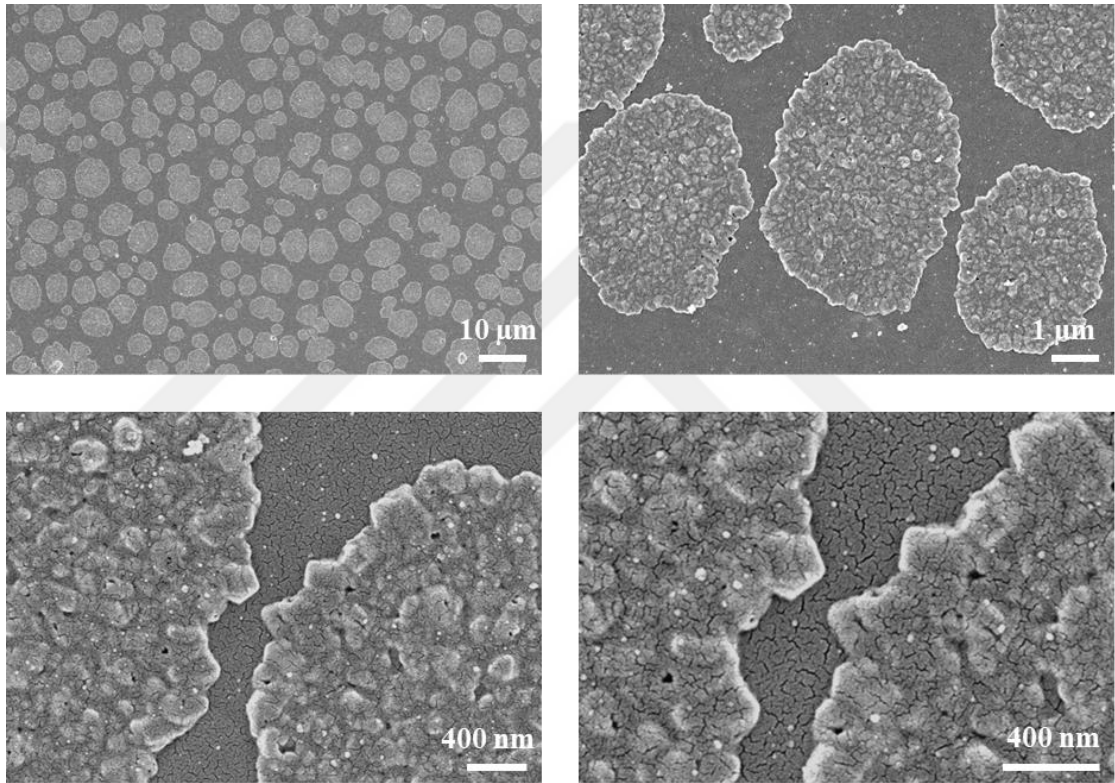
Şekil 3.3. P3HT/PCBM oranının 1/0,5 olduğu numunelerin SEM görüntüleri; (a) ve (b) tavlama işlemi yapılmamış numunenin uzak ve yakın görüntüleri, (c) ve (d) termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin uzak ve yakın görüntüsü, (e) ve (f) skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin uzak ve yakın görüntüsü



Şekil 3.4. P3HT/PCBM oranının 1/0,25 olduğu numunelerin SEM görüntüleri; (a) ve (b) tavlama işlemi yapılmamış numunenin uzak ve yakın görüntüleri, (c) ve (d) skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin uzak ve yakın görüntüsü

Şekil 3.4’ te P3HT/PCBM oranının 1/0,25 olduğu numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. (a) figürüne baktığımızda yüzeyde PCBM molekülleri görülmemektedir. Yüzey enerjisi daha düşük olan P3HT molekülleri yüzeyi kaplamış ve az miktardaki PCBM molekülleri iç kısımda kalmıştır. Bu yüzden daha büyütülerek çekilmiş olan (b) figüründe bile PCBM moleküllerini görmek olanaksızdır. (c) ve (d)’ de skCO₂ tavlama işlemi görmüş numunenin görüntüleri verilmiştir. (c) figürüne dikkatli bakıldığında yüzeye yayılmış PCBM kümelerinin görmek mümkündür. Büyütülerek çekilmiş olan (d) figüründe yüzeye yayılmış ince bir tabaka olarak PCBM kümeleri rahatlıkla görülmektedir. Buradan hareketle skCO₂ tavlama işlemi ile polimerler içindeki nanopartiküllerin yüzey enerjisinin düşerek yüzeye hareket ettiği doğrulanmaktadır. Aynı zamanda yüzeyde iyi bir yayılmanın görülmesiyle skCO₂ ortamında polimerlerin kendi kendine organizasyonun sağlandığı da doğrulanmıştır.

Şekil 3.5'te P3HT/PCBM oranını 1/0,25 olan termal tavllanmış numunenin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde, termal tavlama etkisi ile nanopartiküller ince filmi yüzeyine çıkmış olsalar da çekirdeklenmeler etrafında yoğunlaşarak büyük agregalar oluşturduğu ve aralarında büyük boşluklar olduğu görülmektedir. SkCO₂ tavlama olduğu gibi yüzeyde bir yayılma ve bütünleşme olmadığı görülmektedir. Yatayda iyi bir yayılma ve bütünlüğün sağlanmaması yataydaki elektriksel iletkenlikte büyük düşüslere sebep olabilecektir.

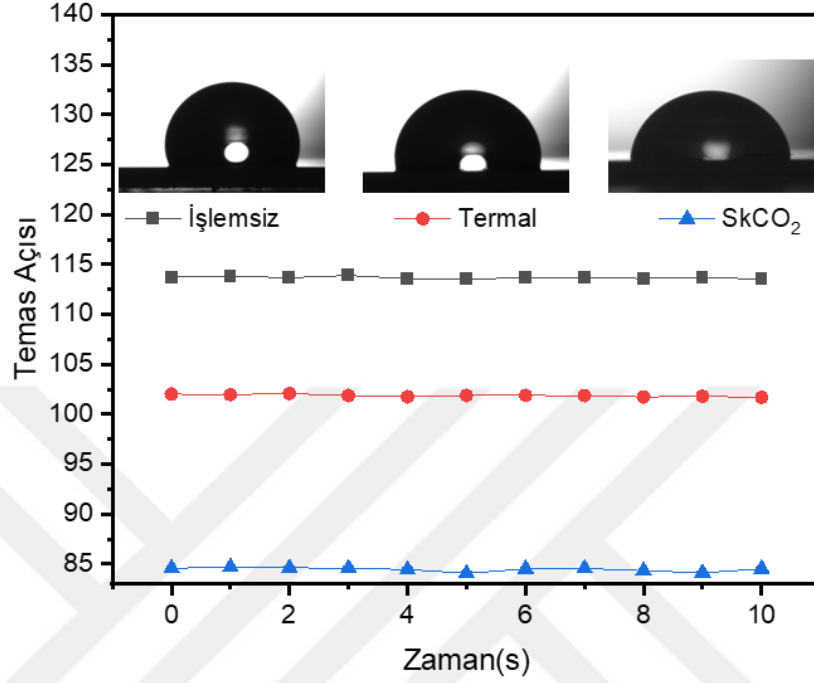


Şekil 3.5. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan termal tavllanmış ince filmin farklı büyütme oranlarındaki FE-SEM görüntüleri

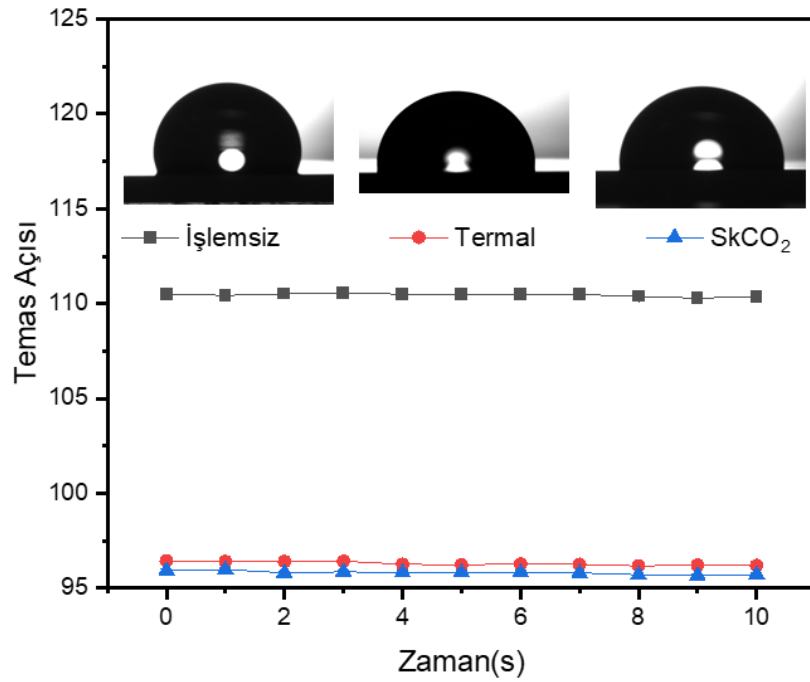
3.3. Temas Açısı Ölçümleri

Yaptığımız deneylerde yüzey morfolojisinin dolayısıyla yüzey enerjisinin ve su temas açısının değiştiğini görmek için temas açısı ölçümleri yapıldı. Şekil 3.6'da P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu numunelerin temas açısı ölçümleri verilmiştir. Herhangi bir işlem yapılmamış olan numunenin su temas açısı yaklaşık 113° iken termal tavlama yapılmış numunenin su temas açısı yaklaşık 104° olarak ölçülmüştür. SkCO₂ tavlama yapılmış ince filmin temas açısı ise yaklaşık 84° olarak ölçülmüştür. SkCO₂ ile yüzeyde yoğunlaşan PCBM molekülleri temas açısını düşürmüştür. Termal tavlama işleminden

sonra su temas açısı bir miktar düşmüş olsa bile PCBM kümeleri arasındaki boşluk nedeniyle su temas açısındaki düşüş daha azdır.



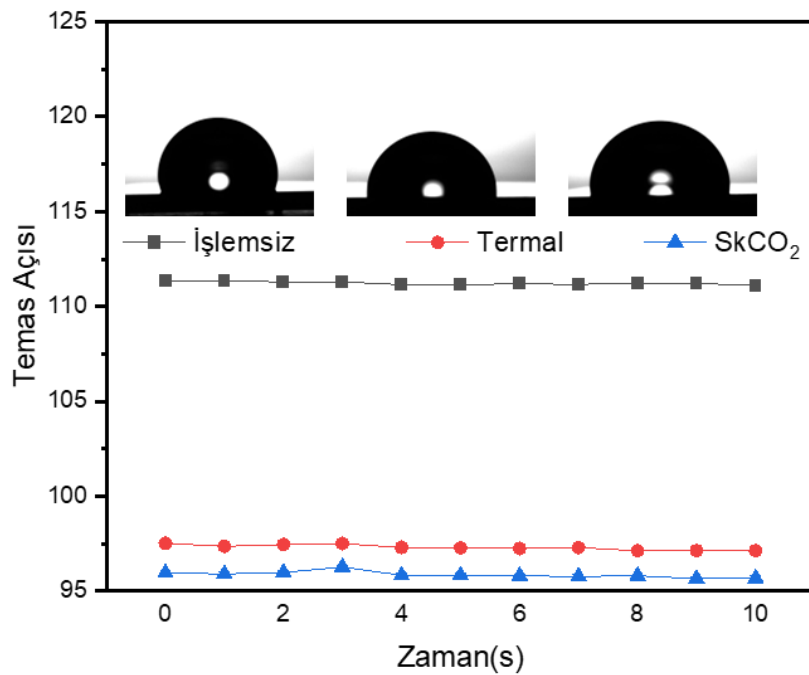
Şekil 3.6. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.



Şekil 3.7. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.

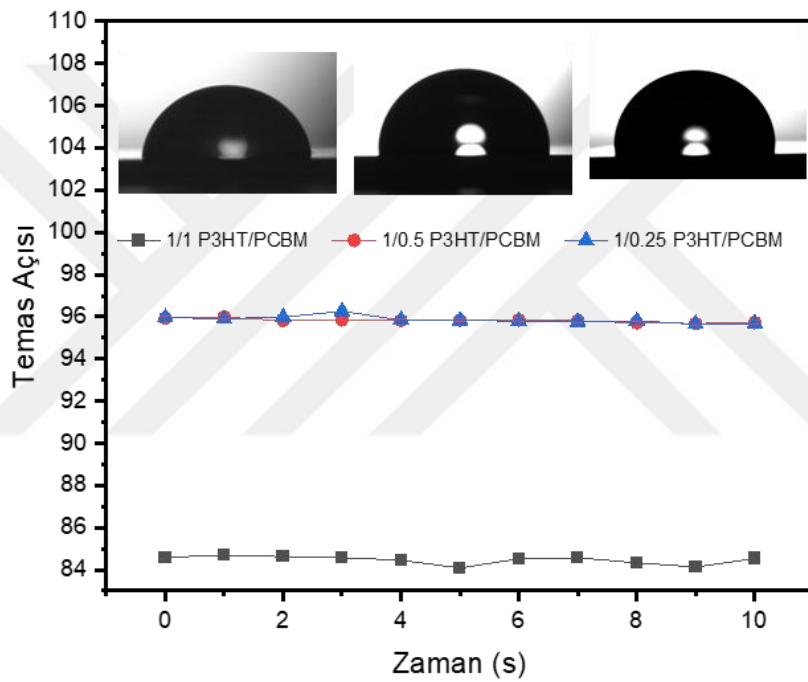
Şekil 3.7’ de P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ince filmlerin su temas açısı ölçümleri verilmiştir. Tavlama işlemi yapılmamış numunenin temas açısı yaklaşık 111° ölçülürken termal tavlama yapılan numunenin su temas açısı yaklaşık 97° , skCO₂ tavlama yapılan numunenin su temas açısı yaklaşık 96° olarak ölçülmüştür. Yüzeyde yoğunlaşan PCBM kümeleri temas açısını düşürmüştü olsa da termal tavlama ile skCO₂ tavlama arasında anlamlı bir fark görülmemiştir. Bunun nedeni skCO₂ tavlama işlemi yapılmış numunede termal tavlama yapılmış numuneye göre PCBM kümeleri, yüzeye daha iyi yayılmış olsa da her iki durumda da PCBM moleküllerinin arasında belirgin boşlukların gözlemlenmiş olması olarak yorumlanmıştır.

Şekil 3.8’de P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan numunenin su temas açısı ölçümleri verilmiştir. Herhangi bir tavlama işlemi yapılmamış olan ince filmin temas açısı yaklaşık 112° ölçülmüştür. Termal tavlama işlemi yapılmış numunenin temas açısı yaklaşık 98° , skCO₂ tavlama işlemi yapılmış numunenin temas açısı yaklaşık 96° olarak ölçülmüştür. Termal tavlama işlemi yapılmış numune ile skCO₂ tavlama yapılmış numunenin arasında belirgin bir açı farkı yoktur. Bunun nedeni, skCO₂ işlemi uygulanmış numunenin yüzeyinde PCBM kümeleri daha iyi yayılmış olmasına rağmen, her iki numunede de PCBM kümeleri arasında belirgin boşlukların olması olarak yorumlanmıştır.



Şekil 3.8. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ince filmlerin temas açısı ölçümleri.

Yapılan su temas açısı ölçümlerinde, P3HT/PCBM oranı 1/1 olan termal tavllanmış numunenin temas açısı yaklaşık 104° iken, 1/0,5 olan termal tavllanmış numunenin temas açısı yaklaşık 97° olarak, 1/0,25 olan numunenin temas açısı yaklaşık 98° olarak ölçülmüştür. Burada P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan numune ile oranı 1/0,25 olan numune arasında belirgi bir fark yoktur. Ancak P3HT/PCBM oranı 1/1 olan numunenin temas açısı beklenenden yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni termal tavlamadan önce zaten yüzeyde bulunan PCBM miktarının termal tavlamadan sonra önceki durumuna göre yeterince artmaması olarak düşünülebilir.

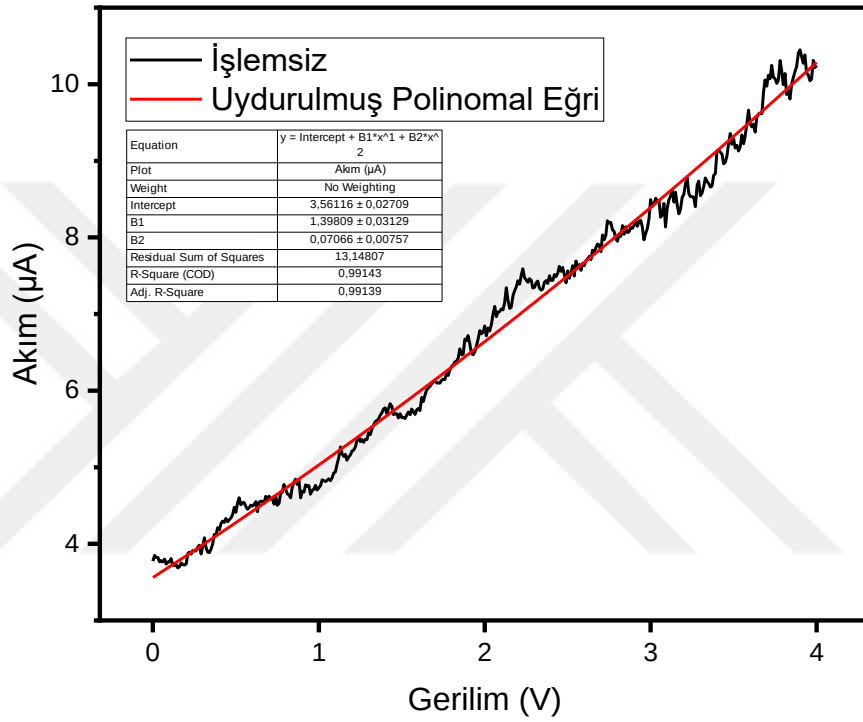


Şekil 3.9. P3HT/PCBM oranı değişimine göre temas açısı ölçümleri.

Şekil 3.9'da üç farklı P3HT/PCBM oranındaki ince filmlerin $skCO_2$ tavlama işleminden sonraki su temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmin su temas açısı yaklaşık 84° , P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ve P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan numunelerin su temas açıları yaklaşık 96° olarak ölçülmüştür. Aradaki farkın sebebi olarak P3HT/PCBM oranı 1/1 olan numunenin yüzeyinin neredeyse her yerinde PCBM yapıları bulurken, diğer ikisinin yüzeylerinde benzer yayılım ve boşlukların bulunması olarak yorumlanabilir.

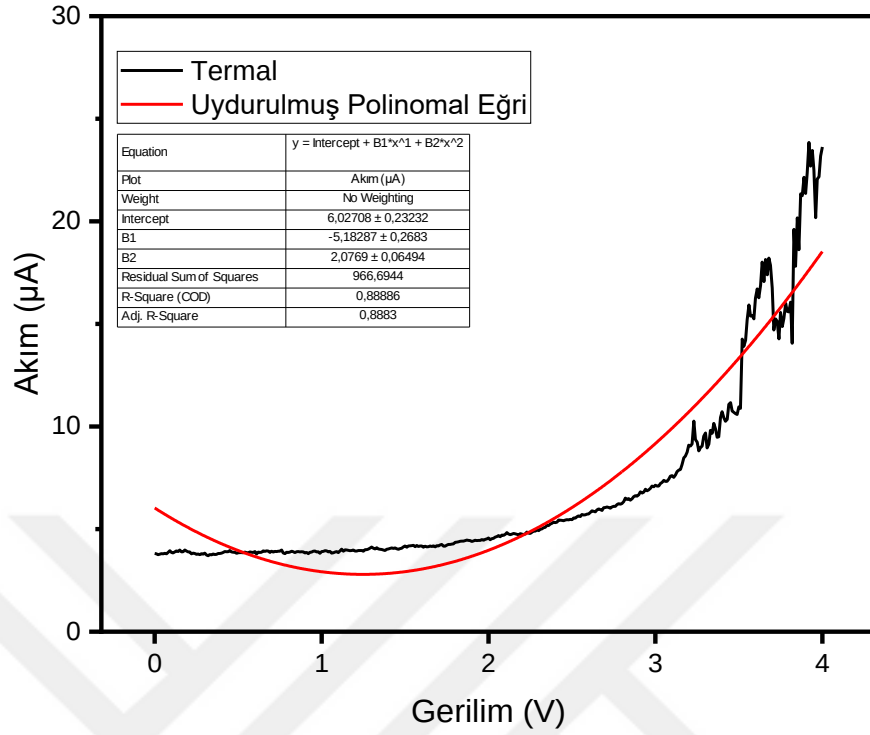
3.4. Elektriksel İletkenlik Testleri

Elektriksel iletkenlik testlerinde kontaklar arasına 0'dan 4 volta kadar gerilim uygulandı ve akım ölçümü yapıldı. Bu şekilde elde edilen grafiklerdeki hata oranının azalması ve bu grafikleri düzgün bir şekilde temsil etmesi için ikinci dereceden polinomal eğri uydurma yapılmıştır.



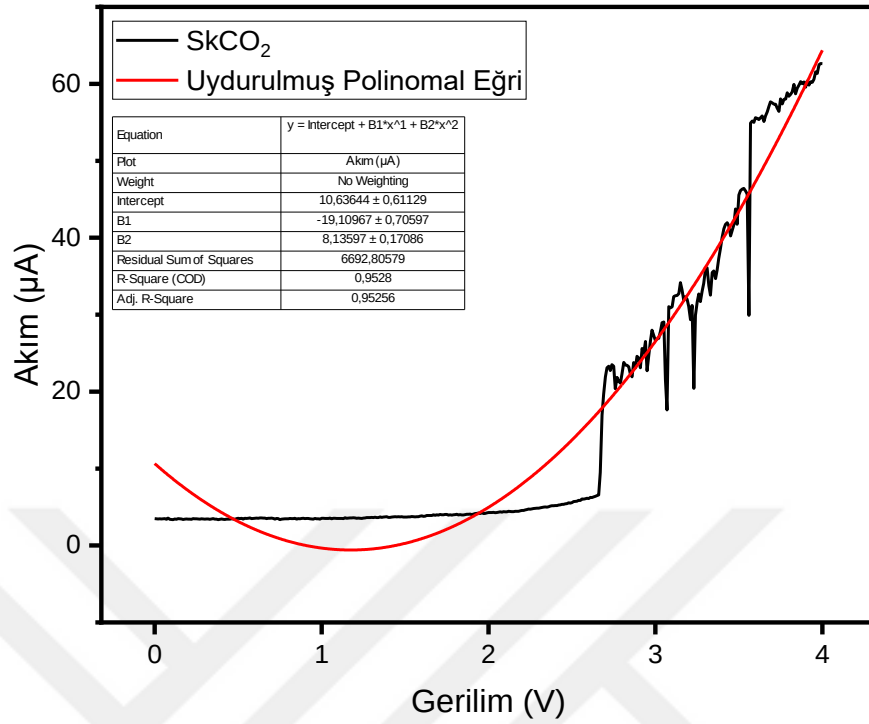
Şekil 3.10. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği

Şekil 3. 10'da P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve herhangi bir tavlama işlemi uygulanmayan numunenin yatay elektriksel iletkenlik testi sonucu gösterilmiştir. 0 volttan 4 volta kadar uygulanan gerilimde, akımın lineer bir şekilde arttığı görülmektedir. Uydurulmuş polinomal eğri, asıl grafiği %99 oranında doğru temsil etmektedir.



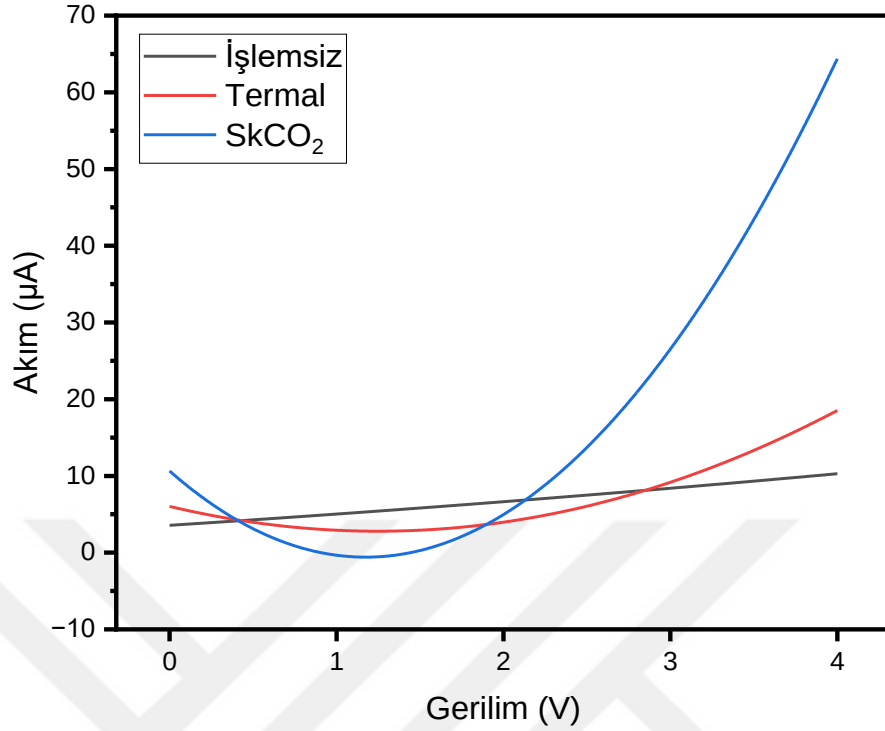
Şekil 3.11. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.11’de P3HT/PCBM oranı 1/1 olan termal tavllanmış numunenin yatay elektriksel iletkenlik testinin sonucu verilmiştir. Yaklaşık 2,5 volta kadar akımda önemli bir artış yokken, 2,5 volttan sonra parabolik olarak hızlı bir artış olduğu görülmektedir. Gerilim 4 volt civarına ulaştığında akım değeri de 24 μA seviyelerine kadar çıkmıştır. Uydurulmuş polinomal eğrisine bakıldığında asıl grafiği %88 oranında doğru temsil ettiği ve işlemsiz numuneye göre daha iyi bir yarı iletken performansı gösterdiği görülmüştür.



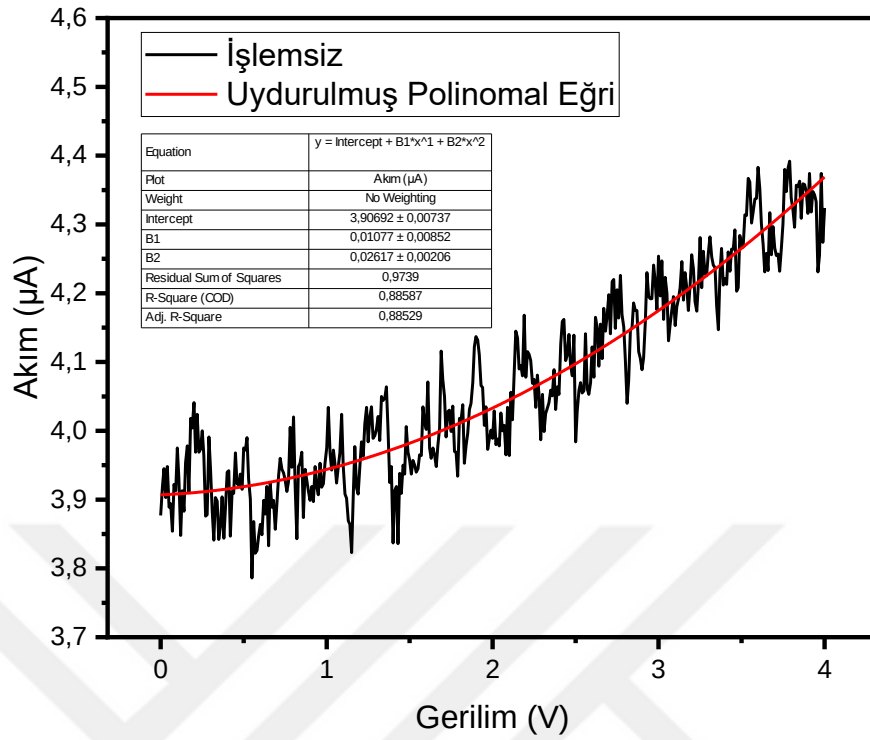
Şekil 3.12. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve skCO₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.12’de P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin yatay elektriksel iletkenlik testinin grafiği verilmiştir. Termal tavllanmış numuneye benzer şekilde yaklaşık 2,5 volta kadar akımda belirgin bir artış görülmezken, 2,5 volttan sonra akımda hızlı bir artış görülmektedir. Gerilim 4 volta ulaştığında akım değeri yaklaşık 63 μA’e kadar ulaşmıştır. Uydurulmuş polinomal eğriye bakıldığında asıl grafiği %95 oranında doğru temsil ettiği görülmektedir. İşlem görmemiş ve termal işlem görmüş numuneler ile karşılaştırıldığında daha iyi bir parabolik eğrisinin olduğu ve daha yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür



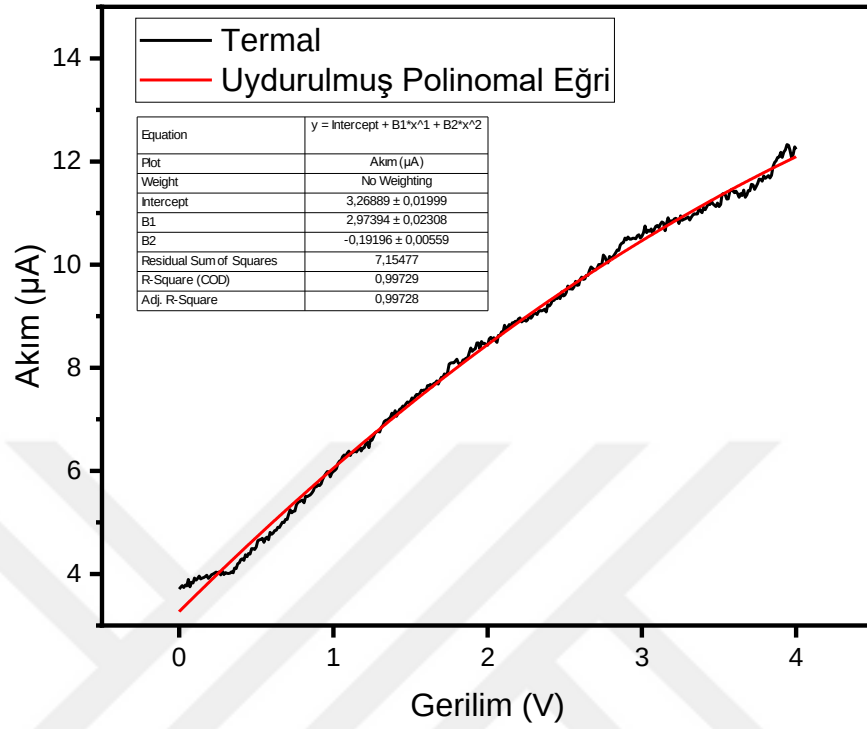
Şekil 3.13. P3HT/PCBM oranı 1/1 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Şekil 3.13'te P3HT/PCBM oranı 1/1 olan, tavlama işlemi uygulanmamış, termal tavlama işlemi uygulanmış ve skCO₂ işlemi uygulanmış olan numunelerin elektriksel ölçümlerinin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Ayrı grafiklerde verildiğinde yüksek bir eğime ve lineer bir artışa sahip olan tavlama işlemi uygulanmamış olan numunenin grafiğine, karşılaştırmalı grafikte bakıldığında zaman neredeyse düz bir çizgi haline geldiği ve diğerlerine göre iletkenlik seviyesinin ne kadar düşük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde termal tavlama uygulanmış numunenin kendi grafiğinde iyi bir parabolik eğrisi olduğu görülürken, karşılaştırmalı grafiğe baktığımızda skCO₂'ye göre eğimi daha düşük bir parabol eğrisine sahip olduğu ve elektriksel iletkenliğinin skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numuneye göre oldukça düşük olduğu açıkça görülmektedir.



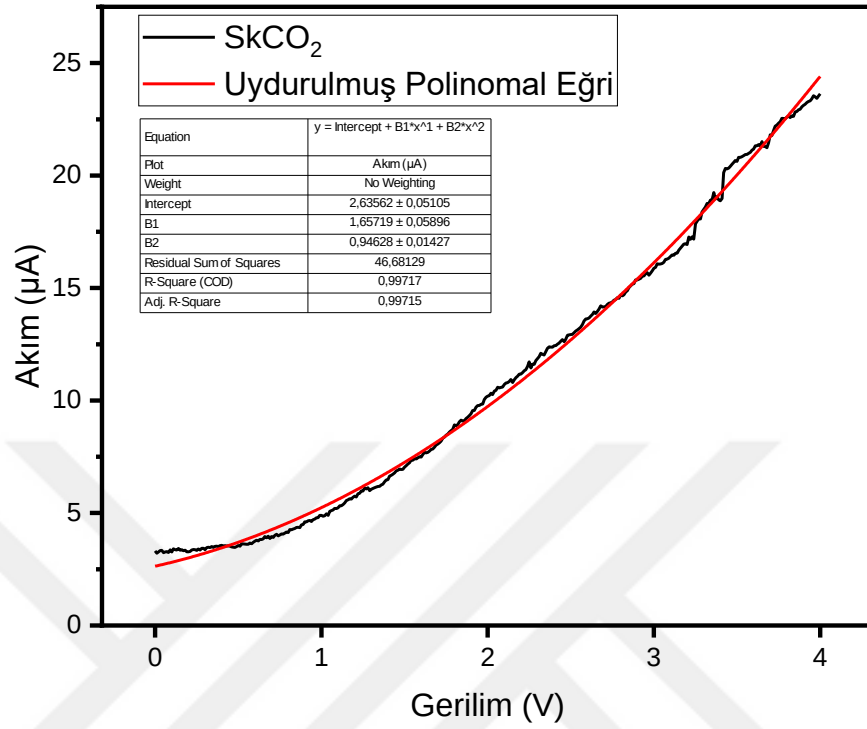
Şekil 3.14. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.14'te P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan, herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamış numunenin yatay elektriksel iletkenlik testi sonucu ve bu sonuca uyarlanmış polinomal eğri verilmiştir. Grafiğe baktığımızda fazlasıyla gürültülü ve düzensiz bir grafik olduğu görülmektedir. 0 volttan 4 volta kadar uygulanan gerilimde 3,8 µA ile 4,4 µA aralığında değişen, fazlasıyla gürültülü ve kötü bir akım-gerilim grafiği olduğu görülmektedir. Kötü bir elektriksel iletkenliğe sahip olduğu açık bir şekilde görülen asıl grafiğin parabol şeklinde bir uydurulmuş polinomal eğrisinin bulunduğu anlaşılmaktadır. Uydurulmuş polinomal eğri asıl grafiği %88,5 oranında doğru temsil etmektedir. Asıl grafiğin aşırı gürültülü olması uydurulmuş polinomal eğrinin doğruluğunu azaltmaktadır.



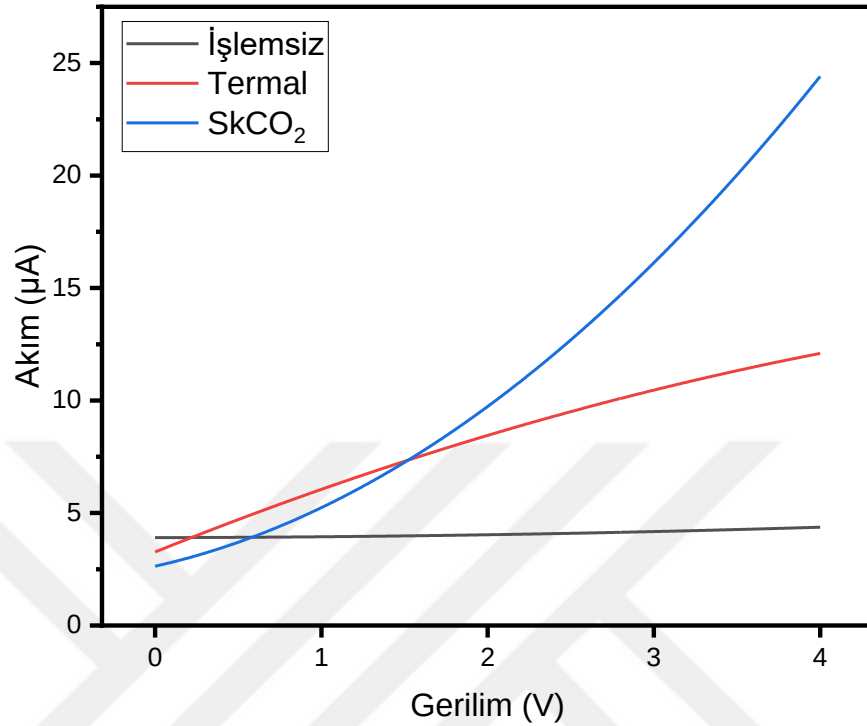
Şekil 3.15. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.15'te P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin yatay elektriksel iletkenlik testi sonucu ve uydurulmuş polinomal eğrisi verilmiştir. Gürültü oranı işlem uygulanmamış numuneye göre oldukça düşüktür. 0 volt ile 4 volt arasında yapılan ölçümde akım değeri $3,8 \mu\text{A}$ 'den $12,2 \mu\text{A}$ ' kadar yükselmiştir. Uydurulmuş polinomal eğriden de anlaşılabacağı üzere lineere yakın bir şekilde artan bir grafik olduğu görülmektedir. Uydurulmuş polinomla eğri asıl grafiği %99 oranında doğru temsil etmektedir. Tavlama işlemi uygulanmamış numune ile karşılaştırıldığında daha iyi bir elektriksel iletkenlik grafiğine sahip olduğu söylenilebilir. Ancak P3HT/PCBM oranı 1/1 olan termal tavllanmış numune ile karşılaştırıldığında oldukça kötü bir grafiğe sahiptir.



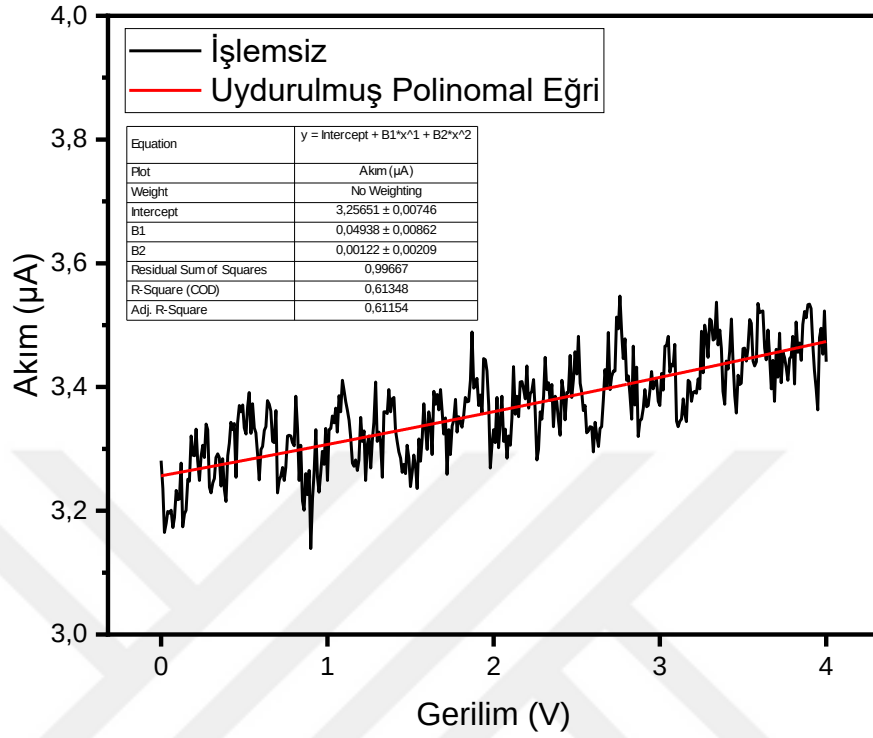
Şekil 3.16. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ve skCO₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.16’da P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin elektriksel iletkenlik testi grafiği verilmiştir. Tavlama işlemi yapılmamış ve termal tavllanmış numunelerin grafikleri ile karşılaştırıldığında oldukça iyi bir parabolik eğri görülmektedir. 0 volt ile 4 volt arasında uygulanan gerilimde 3,3 µA ile 23,6 µA arasında parabolik olarak yükselen iyi bir grafik elde edilmiştir. Grafiğin gürültü oranı oldukça azdır ve uydurulmuş polinomal eğri bu grafiği %99 oranında yüksek bir doğruluk değeri ile temsil etmektedir.



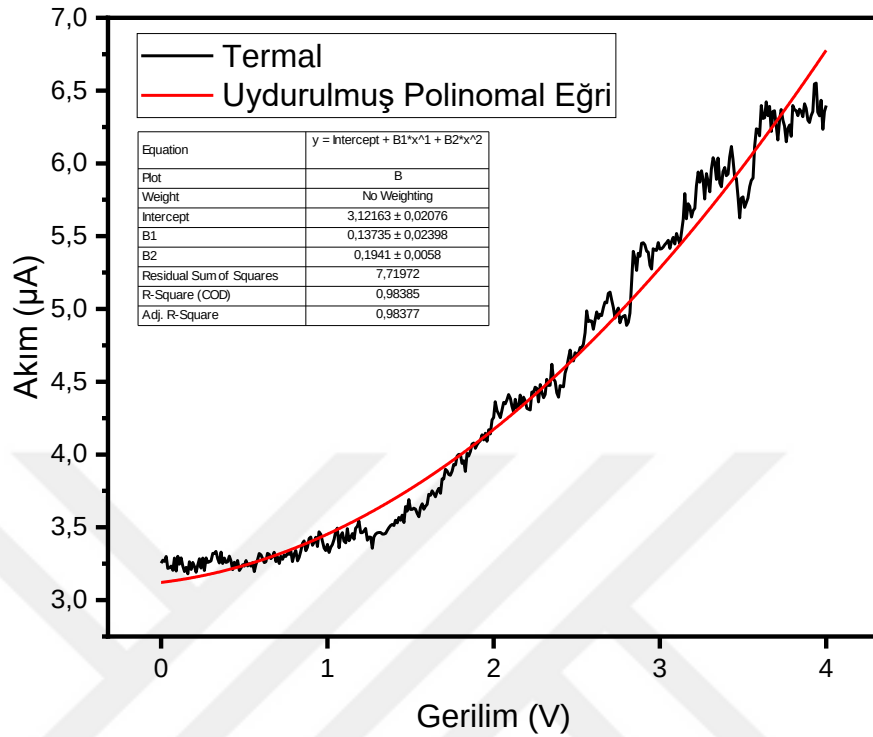
Şekil 3.17. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Şekil 3.17’de P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan, tavlama işlemi uygulanmamış, termal tavlama işlemi uygulanmış ve skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelerin elektriksel ölçüm grafiklerinin uydurulmuş polinomal eğri grafikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Tavlama işlemi uygulanmamış numune neredeyse düz bir grafik gibi görülürken, termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin grafiği lineere yakın bir şekilde yükseldiği, işlemsiz numuneye göre daha iyi iken skCO₂ uygulanmış numuneye göre oldukça kötü bir performansı olduğu görülmektedir. SkCO₂ işlemi uygulanmış numunenin parabolik bir yükselmeye sahip olduğu ve diğerlerine göre oldukça iyi bir elektriksel iletkenlik gösterdiği görülmektedir.



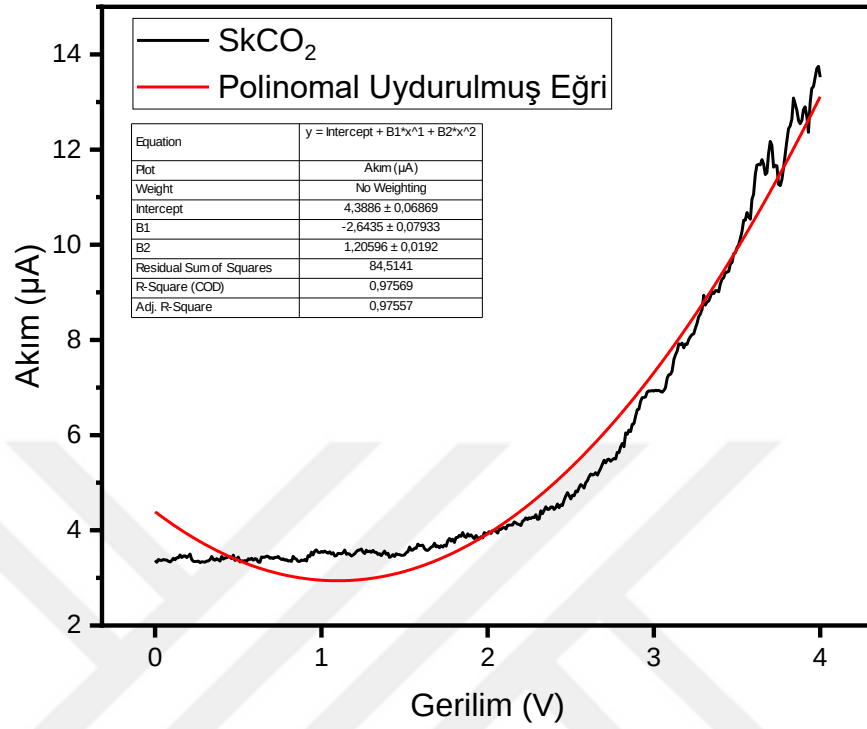
Şekil 3.18. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan tavlama işlemi görmemiş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.18’de P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan, herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamış numunenin elektriksel ölçüm grafiği verilmiştir. Grafik fazlasıyla gürültülüdür. 0 volttan 4 volta kadar uygulana gerilimde 3,1 µA ile 3,5 µA aralığında neredeyse hiç artmamış bir akım değerleri ölçülmüştür. Uydurulmuş polinomal eğride lineer bir görüntü olsa da kayda değer bir iletkenlik ölçümü alınamamıştır. Uydurulmuş polinom eğrisi grafiği %61 oranında temsil etmektedir. Aşırı gürültü polinomal eğrinin temsil değerini aşırı derecede düşürmüştür.



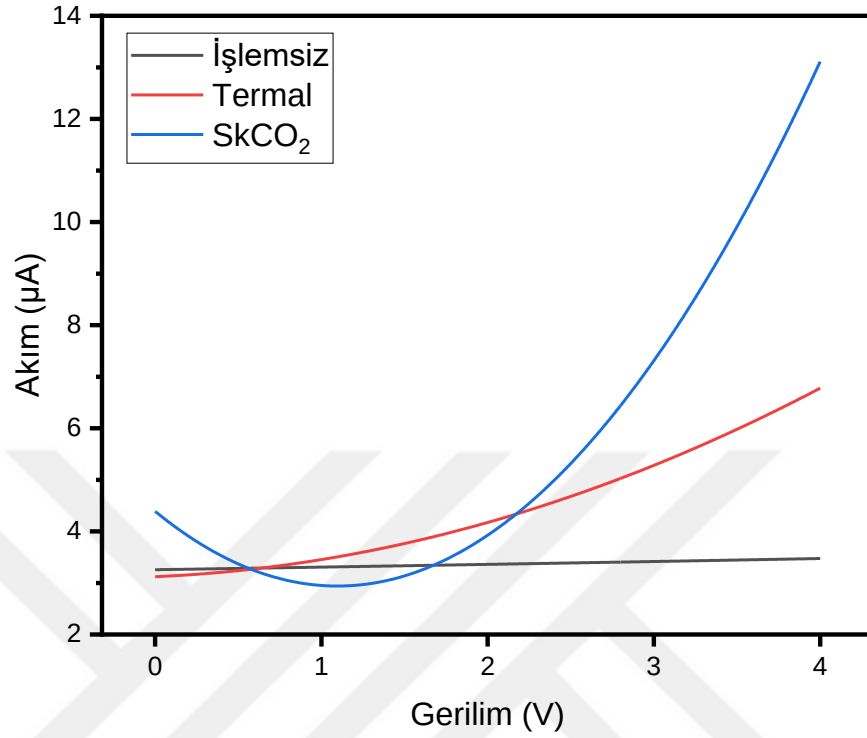
Şekil 3.19. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ve termal tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

Şekil 3.19’da P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin yatayda elektriksel iletkenlik testi grafiği verilmiştir. Tavlama işlemi uygulanmamış numunenin grafiği ile karşılaştırıldığında oldukça düzgün ve parabolik olarak artan bir grafik olduğu görülmektedir. 0 volttan 4 volta kadar uygulanan gerilimde $3,2 \mu\text{A}$ ’den $6,5 \mu\text{A}$ ’e kadar parabolik artan ve gürültü miktarı nispeten daha az bir grafik elde edilmiştir. Uydurulmuş polinomal eğride parabol çok daha net bir şekilde görülmektedir. Uydurulmuş polinom eğrisi asıl grafiği %98 oranında doğrulukla temsil etmektedir.



Şekil 3.20. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ve skCO₂ tavlama işlemi görmüş numunenin I-V grafiği

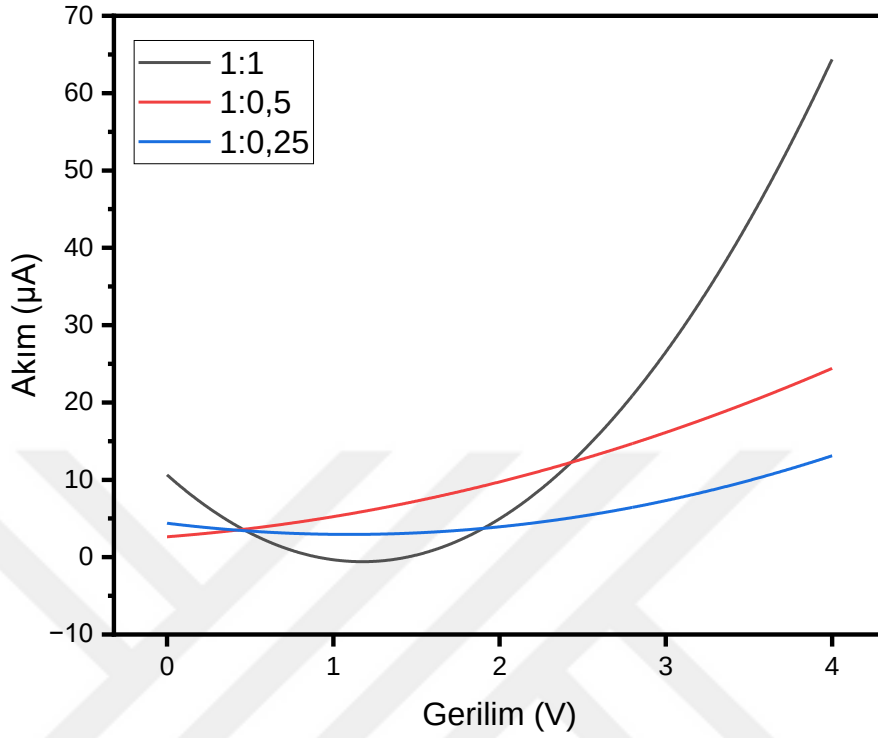
Şekil 3.20’de P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin yatay elektriksel iletkenlik testinin grafiği verilmiştir. 0 volttan 4 volta kadar uygulanan gerilimde 3,3 µA’dan 13,7 µA’e kadar parabolik olarak yükselen bir grafik elde edilmiştir. Özellikle 2 volttan sonra hızlı bir şekilde artış olduğu görülmektedir. Gürültü miktarı nispeten az olan bu grafikte uydurulmuş polinom eğrisi asıl grafiği %97 oranındaki doğrulukla temsil etmektedir.



Şekil 3.21. P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan; tavlama işlemi uygulanmamış, termal işlem uygulanmış ve skCO₂ işlemi uygulanmış numunelerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği

Şekil 3.21’de P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan, herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamış, termal tavlama işlemi uygulanmış ve skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelerin yatayda elektriksel iletkenlik testlerinden elde edilen grafiklerin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. İşlemsiz numunenin grafiği neredeyse dümdüz iken termal tavlama işlemi uygulanmış numunenin grafiği nispeten daha iyi bir iletkenlik göstererek eğimi düşük parabolik bir grafik oluşturmuştur. SkCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunede ise değerlerine göre eğimi daha yüksek olan iyi bir parabolik grafik ve daha iyi bir elektriksel iletkenlik elde edilmiştir.

Buraya kadar olan karşılaştırmalarda farklı oranlardaki P3HT/PCBM ince filmlerinin elektriksel iletkenlik testlerinin hepsinde skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelerin elektriksel iletkenliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Şekil 3.22’de ise skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış P3HT/PCBM oranı sırasıyla 1/1; 1/0,5; 1/0,25 olan numunelerin yatay elektriksel iletkenlik testinin uydurulmuş polinomal eğrileri karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.22. P3HT/PCBM oranı sırasıyla 1/1; 1/0,5; 1;0,25 olan ve skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunelerin yatay elektriksel iletkenlik testlerinin uydurulmuş polinomal eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 3.22 incelendiğinde P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmin eğiminin daha yüksek olduğu ve dolayısıyla en iyi yatay elektriksel iletkenlik sonucu gösterdiği, filmin içeriğindeki PCBM miktarının azalmasıyla iletkenliğin olumsuz etkilendiği görülmektedir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1.Tartışma

P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu ince filmlerin mikroskop görüntülerine bakıldığında, herhangi bir işlem yapılmamış olan numunenin içine ve yüzeyine dağılmış PCBM kümeleri görülmüştür. Termal tavlama ile yüzeydeki PCBM kümelerinin sayıları büyümüş olsa da skCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numuneye göre nispeten daha azdır. SkCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin yüzeyinde oldukça fazla miktarda agrega olmuş büyük PCBM kümeleri görülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan numunelerin mikroskop görüntülerine baktığımızda, tavlama işlemi uygulanmamış numunenin yüzeyinde bir miktar dağılmış PCBM kümeleri görülmesine rağmen P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ve işlem görmemiş numuneye göre oldukça azdır. P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan termal tavlama numuneye baktığımızda yüzeydeki agregaların bir miktar arttığı görülmektedir. SkCO₂ tavlama işlemi uygulanmış numunenin yüzeyinde termal tavlama göre daha fazla agrega oluştuğu görülmekte ve yine P3HT/PCBM oranı 1/1 olan numunede olduğu gibi yüzeyde büyük PCBM kümelerinin oluştuğu görülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ince filmlerin mikroskop görüntüsü incelendiğinde, tavlama işlemi uygulanmamış numunenin yüzeyinde PCBM kümelenmeleri neredeyse hiç görülmemiştir. Termal tavlama işlemi yapılmış numune ile skCO₂ tavlama yapılmış numunenin yüzeylerinin bariz şekilde değiştiği görülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,125 olan ince filmlerin mikroskop görüntülerine bakıldığında, tavlama işlemi yapılmamış numunenin yüzeyinde neredeyse pürüzsüz ve düzgün bir yapı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak yüzey P3HT'nin yüzey enerjisinin PCBM'e

göre daha düşük olduğu söylenebilir. Termal tavllanmış ince filme baktığımızda yüzeyde agrega olmuş PCBM kümelerinin olduğu görülmektedir. Ancak PCBM kümeleri birbirlerinden oldukça uzak olup bir bütünlük sağlamamıştır. SkCO₂ tavlama işlemi yapılmış ince filmde yine yüzeyde agrega olmuş PCBM kümelerinin olduğu görülmüştür. Ancak PCBM kümeleri birbirinden uzaktır ve bir bütünlük sağlayamamıştır.

P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, tavlama işlemi yapılmamış numunenin yüzeyinde PCBM kümeleri görülmesine rağmen büyük çoğunluğunun filmin içinde kaldığı görülmüştür. Termal tavllanmış numunenin yüzeyinde PCBM kümeleri işlem görmemiş numuneye göre daha fazla olsa da yüzeyde yeterince yoğunlaşamamıştır ve aralarında boşluklar olduğu net bir şekilde görülmüştür. SkCO₂ tavlama işlemi yapılmış numunede ise yüzeyde oldukça fazla miktarda PCBM kümelerinin olduğu ve yüzeyin nerdeyse tamamının PCBM ile kaplandığı görülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, tavlama işlemi olmayan numunenin yüzeyinde PCBM kümelerinin olduğu ancak büyük çoğunluğunun filmin içinde gömülü bulunduğu görülmüştür. Termal tavlama yapılmış numuneye baktığımızda yüzeyde büyümüş PCBM kümeleri olmasına rağmen birbirlerinden çok uzaktırlar ve yüzeye yayılım göstermek yerine çekirdeklenme yaptıkları görülmüştür. SkCO₂ tavlama yapılmış numunenin yüzeyinde PCBM kümelerinin oluştuğu ve yüzeye yayılım gösterdiği görülmüştür. Ancak PCBM kümeleri arasında yatay elektriksel iletkenliği olumsuz etkileyecek boşlukların olduğu da görülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ince filmlerin SEM görüntüsü incelendiğinde tavlama işlemi yapılmamış numunenin yüzeyinde hiçbir şey görülmemiş iken skCO₂ tavlama işlemi yapılmış numunede yüzeye çıkmış ve iyi bir şekilde yayılım göstermiş çok ince bir PCBM katmanı gözlemlenmiştir. Termal tavlama yapılmış numunede daha detaylı görünüm elde etmek için FE-SEM görüntüsü alınmıştır. Görüntüde termal tavlamanın etkisiyle yüzeyde çok sayıda PCBM kümelerinin oluştuğu görülmüştür. Ancak bu kümelerin yüzeye yayılma eğiliminde olmayıp belli bölgelerde çekirdeklenmeler halinde olduğu görülmüştür. Buradan anlaşılabileceği üzere hem termal tavlama işlemiyle hem de skCO₂ tavlama işlemiyle ince film içindeki nanopartiküller yüzeye çekilebilir. Ancak

termal tavlama ile yüzeye çekilen partiküller çekirdeklenme yaparken skCO₂ tavlama ile yüzeye çekilen nanopartiküller yüzeyde yayılım gösterme eğilimindedir.

P3HT/PCBM ince filmlerinin temas açısı ölçümleri incelendiğinde 1/1 oranındaki işlem görmemiş numunenin temas açısı yaklaşık 113° iken skCO₂ tavllanmış numunenin temas açısı yaklaşık 84° olarak ölçülmüştür. Bu sonuç Kokubu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla uyumludur. Bu temas açısı değişiminin sebebi skCO₂ ile yüzeye yoğun bir şekilde PCBM partikülleri çekilerek yüzeyde kısmi bir katmanlaşmanın sağlanmış olmasıdır ve SEM görüntüleri de bunu desteklemektedir. Termal tavlama yapılmış numunenin temas açısı ise yaklaşık 104° derece olarak ölçülmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/0,5 olan ince filmlerin temas açısı ölçümlerinde işlemsiz numunenin temas açısı 111° iken, termal tavllanmış numune ile skCO₂ tavllanmış numunenin temas açıları sırasıyla 97° ve 96 ° olarak ölçülmüştür. Termal tavllanmış numune ile skCO₂ tavllanmış numunenin temas açıları arasında kayda değer bir farkın olmamasının sebebi ikisinin de yüzeylerinde PCBM bütünlüğünün sağlanmamış olması ve aralarında boşlukların olması olarak yorumlanmıştır. Benzer şekilde P3HT/PCBM oranı 1/0,25 olan ince filmlerin temas açısı ölçümlerinde termal tavllanmış numunenin temas açısı 98° ölçülürken skCO₂ tavlama yapılmış numunenin temas açısı 96° olarak ölçülmüştür. Yine burada da açı farkının az olması, yüzeyde oluşan PCBM tabakalarının arasında bir bütünlük sağlanamaması ve P3HT boşluklarının olmasına yorumlanmıştır.

P3HT/PCBM oranı 1/0,5 ve 1/0,25 olan ince filmlerin termal tavlama sonucu temas açıları sırasıyla 97° ve 98° olarak ölçülmesine karşın P3HT/PCM oranı 1/1 olan termal tavllanmış numunenin temas açısı 104° ölçülmüştür. Bunun nedeni 1/1 oranında yüzeyde zaten PCBM partikülleri varken termal tavlama işleminde yüzeye yeterince PCBM partikülleri çekilememesi olarak yorumlanabilir.

SkCO₂ tavlama ile polimerlerin temas açısının arttığı bilinmektedir ancak burada polimerin içindeki nanopartiküllerin yüzeye çıkması temas açısında önemli değişikliğe sebep olmuştur. Su temas açısı daha düşük olan PCBM partikülleri yüzeyde arttıkça P3HT/PCBM ince filmlerinin temas açısı da düşmüştür.

P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmlerin elektriksel iletkenlik testlerine baktığımızda tavlama işlemi uygulanmamış numunenin grafiği iletkenlik açısından termal tavllanmış ve

skCO₂ tavllanmış numunelere göre oldukça düşüktür. Grafik incelendiğinde en iyi yatay elektriksel iletkenliğin skCO₂ tavlama yapılmış numuneden elde edildiği görülmüştür. Güneş pili hücrelerinde elektron taşıyıcı olarak görev yapan PCBM molekülleri yüzeyde ne kadar iyi yayılmış olursa yataydaki elektriksel iletkenliğin o kadar iyi olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde P3HT/PCBM oranı 1/0,5 ve 1/0,25 olan numunelerde de en iyi yatay elektriksel iletkenlik sonuçlarının skCO₂ tavlama işlemi yapılmış numunelerden elde edildiği görülmüştür. P3HT/PCBM oranı 1/1; 1/0,5; 1/0,25 olan skCO₂ tavlama yapılmış numunelerin kendi aralarında karşılaştırılmasında en iyi elektriksel iletkenlik sonucu P3HT/PCBM oranı 1/1 olan ince filmde elde edilmiştir. Harman filmin içindeki PCBM miktarı azaldıkça yüzeydeki tavlama sonucu yüzeye çıkabilecek PCBM miktarı azalmaktadır ve dolayısıyla yatay elektriksel iletkenliği kötü etkileyecektir.

4.2.Sonuç ve Öneriler

Bu tez çalışmasında, P3HT/PCBM oranları sırasıyla 1/1; 1/0,5; 1/0,25 ve 1/0,125 olan karışımlar silikon altlık üzerine döndürmeli kaplama ile kaplanmıştır. Üretilen ince filmler, gruplarda her orandaki karışımdan eşit sayıda olacak şekilde 3 gruba ayrılmıştır. Birinci gruba termal tavlama işlemi, ikinci gruba skCO₂ tavlama işlemi uygulanmıştır. Üçüncü gruba ise herhangi bir tavlama işlemi uygulanmamıştır. Yatay elektriksel ölçümün yapılabilmesi için, her gruptan ve her orandan birer numune alınarak, PVD cihazında 400 nm kalınlığında Ag kontaklar kaplanmıştır.

Üretilen numunelerin, optik mikroskop görüntüleme, SEM görüntüleme, su temas açısı ölçümü ve yatay elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Elde edilen bulgulara göre hem termal tavlama ile hem de skCO₂ tavlama ile P3HT içindeki PCBM nanopartikülleri film yüzeyine çekilebilmektedir. Termal tavlama ile yüzeye çekilen PCBM nanopartikülleri yüzeyde belli bölgelerde çekirdeklenmeler göstermiştir. SkCO₂ tavlama ile yüzeye çekilen PCBM nanopartiküllerin miktarının daha fazla olduğu ve yüzeye çıkan nanopartiküllerin yüzeyde yayılma eğiliminde olduğu anlaşılmıştır. Böylece film yüzeyinde ince bir PCBM tabakası oluşmaktadır ve böylece yataydaki elektriksel iletkenliği arttırmaktadır. Aynı zamanda bu gözlemle dikeyde iyi bir faz ayrılması gerçekleştiği sonucuna varılabilir. SkCO₂ tavlama ile PCBM partiküllerinin

yüzeyde yayılma eğiliminde olması, $skCO_2$ ortamında polimer içindeki nanopartiküllerin yüzey enerjisinin düşmesiyle yüzeye çekilmesine [80], yataydaki elektriksel iletkenliğin artması ise yüzeyde PCBM miktarının artmasına ve film yapısında polimerin kendi kendine organizasyonu ile iyi bir lamellar ve π - π istifleme gerçekleştirdiğine atfedilmiştir [64].

Yüzeyde PCBM molekülleri iyi bir yayılım gösterirken, filmin içine P3HT zincirlerinin kendi kendine organizasyonu ile daha iyi bir yerleşim göstermesi muhtemeldir. $SkCO_2$ tavlama ile elde edilen sonuçlar işlemsiz ve termal tavlama göre daha başarılıdır.

Bulgulara göre P3HT/PCBM harman ince filminin içindeki PCBM miktarı azaldıkça yüzeye çıkan PCBM miktarı da azalmıştır. PCBM miktarı azaldıkça yüzeydeki PCBM kümeleri arasında boşluklar oluşmuş ve film düzenini olumsuz etkilemiştir. En iyi sonuçlar P3HT/PCBM oranının 1/1 olduğu ve $skCO_2$ tavlama işlemi uygulanmış numunelerden elde edilmiştir. Literatüre bakıldığında en verimli P3HT/PCBM oranının 1:1 ile 1:0,8 aralığında olduğu söylenmiştir ve çalışmamızın sonuçları buna uygundur.

Bu çalışmalar gerçek bir güneş hücresi oluşturulmadan sadece aktif katman üzerinde yapılmıştır. Bu nedenle güneş pili verimlilik hesabı yapılmamıştır. Gerçek bir güneş pili tasarlanıp üzerinde benzer çalışmalar yapılarak verimliliği kontrol edilebilir. Çalışmalar literatüre uygun şekilde P3HT/PCBM oranı 1:1 ile 1:0,8 aralığında yoğunlaştırılarak en uygun karışım oranı bulunabilir.

KAYNAKÇA

1. Kılıç, Ç. F. 2011. Solar energy, its recent status in Turkey and production technologies. **Mühendis ve Makina**, 52(617), 94-106..
2. Rizwan Sirajuddin Shaikh, M., Labade, S., Waghmare, S.B., Shankar Labade, S., Vittal Fuke, P., Tekale, A., 2017. A Review Paper on Electricity Generation from Solar Energy. **SJ Impact Factor:6, 887:.**
3. Ahmad, K.S., Naqvi, S.N., Jaffri, S.B., 2021. Systematic review elucidating the generations and classifications of solar cells contributing towards environmental sustainability integration. **Reviews in Inorganic Chemistry**, 41(1): 21–39.
4. Soonmin, H., 2016. Power conversion efficiency in thin film solar cell: A review. **International Journal of Chemical Sciences**, 14(1): 143–151.
5. Soonmin, H., 2022. A Review of Metal Oxide Thin Films in Solar Cell Applications. **International Journal of Thin Film Science and Technology**, 11(1): 37–45.
6. Kesinro, R.O., Boyo, A.O., Akinyemi, M.L., Mola, G.T., 2019. Fabrication of P3HT: PCBM bulk heterojunction organic solar cell. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 331(1):.
7. Hong, Z., Dou, L., Li, G., Yang, Y., 2015. Tandem solar cell—concept and practice in organic solar cells. **Topics in Applied Physics**, 130: 315–346.
8. Mumyatov, A. V., Troshin, P.A., 2023. A Review on Fullerene Derivatives with Reduced Electron Affinity as Acceptor Materials for Organic Solar Cells. **Energies**, 16(4):.
9. Dunlop, E., and, D.H.-P. in photovoltaics: R., 2006, undefined, 2005. The performance of crystalline silicon photovoltaic solar modules after 22 years of continuous outdoor exposure. **Wiley Online Library**, 14(1): 53–64.
10. Skoczek, A., Sample, T., Photovoltaics, E.D.-P. in, 2009, undefined, 2009. The results of performance measurements of field-aged crystalline silicon photovoltaic modules. **Wiley Online Library**, 17(4): 227–240.
11. Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., Larsen, N.B., 2005. Studies of spin-coated polymer films. **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C**, 101: 174–201.
12. Hoth, C.N., Schilinsky, P., Choulis, S.A., Balasubramanian, S., Brabec, C.J., 2013. Solution-Processed Organic Photovoltaics.

13. Qu, B., Forrest, S.R., 2018. Continuous roll-to-roll fabrication of organic photovoltaic cells via interconnected high-vacuum and low-pressure organic vapor phase deposition systems. **Applied Physics Letters**, **113**(5): 1–5.
14. Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., Li, C., Zhang, X., Wang, Y., Ke, X., Xiao, Z., Ding, L., Xia, R., Yip, H.L., Cao, Y., Chen, Y., 2018. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. **Science**, **361**(6407): 1094–1098.
15. Liu, F., Zhou, L., Liu, W., Zhou, Z., Yue, Q., Zheng, W., Sun, R., Liu, W., Xu, S., Fan, H., Feng, L., Yi, Y., Zhang, W., Zhu, X., 2021. Organic Solar Cells with 18% Efficiency Enabled by an Alloy Acceptor: A Two-in-One Strategy. **Advanced Materials**, **33**(27): 2100830.
16. Yuan, J., Zhang, Y., Zhou, L., Zhang, G., Yip, H.L., Lau, T.K., Lu, X., Zhu, C., Peng, H., Johnson, P.A., Leclerc, M., Cao, Y., Ulanski, J., Li, Y., Zou, Y., 2019. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. **Joule**, **3**(4): 1140–1151.
17. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Accessed May 3, 2023.
18. Brabec, C.J., Sariciftci, N.S., Hummelen, J.C., 2001. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, **11**(1): 15–26.
19. Chen, G., Ning, Z., Ågren, H., 2016. Nanostructured solar cells. **Nanomaterials**, **6**(8): 6–8.
20. Lungenschmied, C., Dennler, G., Neugebauer, H., Sariciftci, S.N., Glatthaar, M., Meyer, T., Meyer, A., 2007. Flexible, long-lived, large-area, organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **91**(5): 379–384.
21. Wohrle, B.D., Meissner, D., 2014. Organic solar cells. **Springer Series in Materials Science**, **208**: 67–214.
22. O'Connor, T.F., Zaretski, A. V., Savagatrup, S., Printz, A.D., Wilkes, C.D., Diaz, M.I., Sawyer, E.J., Lipomi, D.J., 2016. Wearable organic solar cells with high cyclic bending stability: Materials selection criteria. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, **144**: 438–444.
23. Soonmin, H., Hardani, Nandi, P., Mwankemwa, B.S., Malevu, T.D., Malik, M.I., 2023. Overview on Different Types of Solar Cells: An Update. **Applied Sciences** **2023**, Vol. 13, Page 2051, **13**(4): 2051.
24. Coakley, K.M., McGehee, M.D., 2004. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells.
25. Berger, P.R., Kim, M., 2018. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. **J.**

Renewable Sustainable Energy, **10**: 13508.

26. Mikhnenko, O. V., Blom, P.W.M., Nguyen, T.Q., 2015. Exciton diffusion in organic semiconductors. **Energy and Environmental Science**, **8**(7): 1867–1888.
27. Mohajeri, A., Omidvar, A., 2015. Fullerene-based materials for solar cell applications: Design of novel acceptors for efficient polymer solar cells - A DFT study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **17**(34): 22367–22376.
28. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (16): 578–580.
29. Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J., Wudl, F., 1992. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, **258**(5087): 1474–1476.
30. Cheng, Y.J., Yang, S.H., Hsu, C.S., 2009. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. **Chemical Reviews**, **109**(11): 5868–5923.
31. Chen, J., Cao, Y., 2009. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices. **Accounts of Chemical Research**, **42**(11): 1709–1718.
32. Park, S.H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J.S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A.J., 2009. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. **Nature Photonics**, **3**(5): 297–303.
33. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic.pdf.
34. Peters, C.H., Sachs-Quintana, I.T., Kastrop, J.P., Beaupré, S., Leclerc, M., McGehee, M.D., 2011. High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. **Advanced Energy Materials**, **1**(4): 491–494.
35. Sun, Y., Takacs, C.J., Cowan, S.R., Seo, J.H., Gong, X., Roy, A., Heeger, A.J., 2011. Efficient, air-stable bulk heterojunction polymer solar cells using MoO_x as the anode interfacial layer. **Advanced Materials**, **23**(19): 2226–2230.
36. Zheng, Y., Wang, G., Huang, D., Kong, J., Goh, T., Huang, W., Yu, J., Taylor, A.D., 2018. Binary solvent additives treatment boosts the efficiency of PTB7: PCBM polymer solar cells to over 9.5%. **Wiley Online Library**, **2**(4): 1700144.
37. Li, W., Cai, J., Cai, F., Yan, Y., Yi, H., Gurney, R.S., Liu, D., Iraqi, A., Wang, T., 2018. Achieving over 11% power conversion efficiency in PffBT4T-2OD-based

- ternary polymer solar cells with enhanced open-circuit-voltage and suppressed charge recombination. **Nano Energy**, **44**: 155–163.
38. Liu, Y., Zhao, J., Li, Z., Mu, C., Ma, W., Hu, H., Jiang, K., Lin, H., Ade, H., Yan, H., 2014. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. **Nature Communications**, **5**.
 39. Dang, M.T., Hirsch, L., Wantz, G., 2011. P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. **Advanced Materials**, **23**(31): 3597–3602.
 40. Schilinsky, P., Waldauf, C., Brabec, C.J., 2002. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. **Applied Physics Letters**, **81**(20): 3885.
 41. Candan, İ., Özen, Y., 2019. P3HT:PCBM Fotoaktif Tabanlı Tersine Çevrilmiş Polimer Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji**, **7**(4): 916–926.
 42. Kleinschmidt, A.T., Root, S.E., Lipomi, D.J., 2017. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT): fruit fly or outlier in organic solar cell research? **Journal of Materials Chemistry A**, **5**(23): 11396–11400.
 43. Holliday, S., Ashraf, R.S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S.A., Nielsen, C.B., Tan, C.H., Dimitrov, S.D., Shang, Z., Gasparini, N., Alamoudi, M., Laquai, F., Brabec, C.J., Salbeck, J., Salbeck, A., Durrant, J.R., McCulloch, I., 2016. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. **Nature Communications** **2016 7:1**, **7**(1): 1–11.
 44. Brinkmann, M., 2011. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, **49**(17): 1218–1233.
 45. Larson, B.W., Whitaker, J.B., Wang, X. Bin, Popov, A.A., Rumbles, G., Kopidakis, N., Strauss, S.H., Boltalina, O. V., 2013. Electron affinity of Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM). **Journal of Physical Chemistry C**, **117**(29): 14958–14964.
 46. Hummelen, J.C., Knight, B.W., Lepeq, F., Wudl, F., Yao, J., Wilkins, C.L., 1995. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. **J. Org. Chem**, **60**: 532–538.
 47. Zheng, L., Han, Y., 2012. Solvated crystals based on [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) with the hexagonal structure and their phase

- transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, **116**(5): 1598–1604.
48. Li, Z., Liu, N., Liu, Z., Wang, X., Hu, Y., Xu, Q., Li, S., Qiao, Z., Cheng, L., Wang, C., Meng, K., Chen, G., 2020. A Cross-Linked PCBM Interlayer for Efficient and UV-Stable Methylammonium-Free Perovskite Solar Cells. **Energy Technology**, **8**(7): 2000224.
 49. Mens, R., Chambon, S., Bertho, S., Reggers, G., Ruttens, B., D'Haen, J., Manca, J., Carleer, R., Vanderzande, D., Adriaensens, P., 2011. Description of the nanostructured morphology of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) by XRD, DSC and solid-state NMR. **Magnetic Resonance in Chemistry**, **49**(5): 242–247.
 50. Bao, Q., Liu, X., Braun, S., Fahlman, M., Bao, Q., Liu, X., Braun, S., Fahlman, M., 2014. Oxygen- and Water-Based Degradation in [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Films. **Advanced Energy Materials**, **4**(6): 1301272.
 51. DeLongchamp, D.M., Vogel, B.M., Jung, Y., Gurau, M.C., Richter, C.A., Kirillov, O.A., Obrzut, J., Fischer, D.A., Sambasivan, S., Richter, L.J., Lin, E.K., 2005. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. **Chemistry of Materials**, **17**(23): 5610–5612.
 52. Krebs, F.C., 2009. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. **Organic Electronics**, **10**(5): 761–768.
 53. Aernouts, T., Aleksandrov, T., Girotto, C., Genoe, J., Poortmans, J., 2008. Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. **Applied Physics Letters**, **92**(3): 033306.
 54. Li, G., Shrotriya, V., Huang, J., Yao, Y., Moriarty, T., Emery, K., Yang, Y., 2010. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, In Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr., , pp: 80–84.
 55. Kim, Y., Cook, S., Tuladhar, S.M., Choulis, S.A., Nelson, J., Durrant, J.R., Bradley, D.D.C., Giles, M., Mc Culloch, I., Ha, C.S., Ree, M., 2010. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: Fullerene solar cells, In Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr., , pp: 63–69.
 56. Kline, R.J., McGehee, M.D., Toney, M.F., 2006. Highly oriented crystals at the

- buried interface in polythiophene thin-film transistors. **Nature Materials**, 5(3): 222–228.
57. Li, G., Yao, Y., Yang, H., Shrotriya, V., Yang, G., Yang, Y., 2007. “Solvent annealing” effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. **Advanced Functional Materials**, 17(10): 1636–1644.
 58. Zhao, G., He, Y., Li, Y., 2010. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization. **Advanced Materials**, 22(39): 4355–4358.
 59. Kim, Y., Choulis, S.A., Nelson, J., Bradley, D.D.C., Cook, S., Durrant, J.R., 2005. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. **Applied Physics Letters**, 86(6): 1–3.
 60. Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y., Yang, Y., 2005. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, 98(4): 043704.
 61. Yang, H., Lefevre, S.W., Ryu, C.Y., Bao, Z., 2007. Solubility-driven thin film structures of regioregular poly(3-hexyl thiophene) using volatile solvents. **Applied Physics Letters**, 90(17): 172116.
 62. Verploegen, E., Mondal, R., Bettinger, C.J., Sok, S., Toney, M.F., Bao, Z., 2010. Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer-fullerene blends. **Advanced Functional Materials**, 20(20): 3519–3529.
 63. Agostinelli, T., Lilliu, S., Labram, J.G., Campoy-Quiles, M., Hampton, M., Pires, E., Rawle, J., Bikondoa, O., Bradley, D.D.C., Anthopoulos, T.D., Nelson, J., MacDonald, J.E., 2011. Real-time investigation of crystallization and phase-segregation dynamics in P3HT:PCBM solar cells during thermal annealing. **Advanced Functional Materials**, 21(9): 1701–1708.
 64. Jiang, N., Sendogdular, L., Sen, M., Endoh, M.K., Koga, T., Fukuto, M., Akgun, B., Satija, S.K., Nam, C.Y., 2016. Novel Effects of Compressed CO₂ Molecules on Structural Ordering and Charge Transport in Conjugated Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. **Langmuir**, 32(42): 10851–10860.
 65. Kim, S., Kang, B., Lee, M., Lee, S.G., Cho, K., Yang, H., Park, Y.D., 2014. Sequential solvent casting for improving the structural ordering and electrical characteristics of polythiophene thin films. **RSC Advances**, 4(77): 41159–41163.
 66. Müller-Buschbaum, P., Gutmann, J.S., Wolkenhauer, M., Kraus, J., Stamm, M.,

- Smilgies, D., Petry, W., 2001. Solvent-induced surface morphology of thin polymer films. **Macromolecules**, **34**(5): 1369–1375.
67. Xu, L., Sharma, A., Joo, S.W., 2012. Dewetting of stable thin polymer films induced by a poor solvent: Role of polar interactions. **Macromolecules**, **45**(16): 6628–6633.
 68. DeSimone, J.M., 2002. Practical approaches to green solvents. **Science**, **297**(5582): 799–803.
 69. Subramaniam, B., Rajewski, R.A., Snively, K., 1997. Pharmaceutical processing with supercritical carbon dioxide. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, **86**(8): 885–890.
 70. Jung, J., Perrut, M., 2001. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. **The Journal of Supercritical Fluids**, **20**(3): 179–219.
 71. Ginty, P.J., Whitaker, M.J., Shakesheff, K.M., Howdle, S.M., 2005. Drug delivery goes supercritical. **Materials Today**, **8**(8): 42–48.
 72. Hakuta, Y., Hayashi, H., Arai, K., 2003. Fine particle formation using supercritical fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, **7**(4–5): 341–351.
 73. Sendogdular, L., 2015. Green CO₂ Processing for Manipulating Structures and Electrical Properties of Organic Photovoltaic Devices. (1): 1–27.
 74. Koga, T., Seo, Y.S., Shin, K., Zhang, Y., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Chu, B., Satija, S.K., 2003. The Role of Elasticity in the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Density Fluctuating Supercritical Fluids. **Macromolecules**, **36**(14): 5236–5243.
 75. Choudhary, S., 2015. Effect of mechanical and electromagnetic irradiation on dielectric properties of solid polymer electrolytes. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, **53**: 110–118.
 76. Koga, T., Ji, Y., Seo, Y.S., Gordon, C., Qu, F., Rafailovich, M.H., Sokolov, J.C., Satija, S.K., 2004. Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, **42**(17): 3282–3289.
 77. Abramowitz, H., Shah, P.S., Green, P.F., Johnston, K.P., 2004. Welding Colloidal Crystals with Carbon Dioxide. **Macromolecules**, **37**(19): 7316–7324.
 78. Palermo, E., Si, M., Occhiogrosso, L.R., Berndt, C., Rudomen, G., Rafailovich, M., 2005. Effects of Supercritical Carbon Dioxide on Phase Homogeneity,

Morphology, and Mechanical Properties of Poly(styrene-blend-ethylene-stat-vinyl acetate).

79. Asada, M., Gin, P., Endoh, M., Satija, S., Matter, T.T.-S., 2011, undefined, Directed self-assembly of nanoparticles at the polymer surface by highly compressible supercritical carbon dioxide. **Pubs.Rsc.Org**.
80. Kokubu, R., Yang, Y., 2012. Vertical phase separation of conjugated polymer and fullerene bulk heterojunction films induced by high pressure carbon dioxide treatment at ambient temperature. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **14**(23): 8313–8318.
81. Chirvase, D., Parisi, J., Hummelen, J.C., Dyakonov, V., 2004. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. **Nanotechnology**, **15**(9): 1317–1323.
82. Schilinsky, P., Waldauf, C., Brabec, C.J., 2002. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. **Applied Physics Letters**, **81**(20): 3885–3887.
83. Padinger, F., Rittberger, R.S., Sariciftci, N.S., 2003. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, **13**(1): 85–88.
84. Li, G., Shrotriya, V., Yao, Y., Yang, Y., 2005. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, **98**(4): 43704.
85. Reyes-Reyes, M., Kim, K., Carroll, D.L., 2005. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl- (6,6) C61 blends. **Applied Physics Letters**, **87**(8): 83506.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Adem KAYGISIZ

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji ABD	2023
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği	2019
Lise	Sami Yangın Anadolu Lisesi	2012

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. F. Sahin, A. Kaygisiz and M. S. Onses, "Development of Transferable, Wearable and Flexible Electrodes," 2021 Medical Technologies Congress (TIPTEKNO), Antalya, Turkey, 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/TIPTEKNO53239.2021.9632858.