

Organik Tek Kristal Yarıiletkenlerin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve İkili-Tabaka Güneş Pillerinde Uygulanması

Program Kodu: 3001

Proje No: 118M641

Proje Yürütücüsü:

Dr. Çisem Kırbıyık

Araştırmacı(lar):

•••

Danışman(lar):

•••

Bursiyer(ler):

Selen Polat

• • •

ŞUBAT 2020 ANKARA

ÖNSÖZ

Bu çalışma günümüzde güneş enerjisi alanında ilgi çeken konulardan biri olan organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi ve ikili-tabak güneş pillerinde uygulamalarını temel alan araştırmaları içermektedir. Çalışma disiplinler arası olup, temel bilimler ve mühendislik bilimleri açısından bakıldığında kullanılan organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi ve karakterizasyonu mühendislik kapsamında ve aynı zamanda fizik ve elektronik mühendisliği alanlarının da kapsamına girmektedir. Araştırma giderleri TÜBİTAK Malzeme Araştırma Gurubu 3001 kodlu araştırma projeleri kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiş, çalışmalar Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü ve Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarlarında yürütülmüştür.

ÇİZELGE Dİ	izini	v
ŞEKİLLER I	Dizini	vi
ÖZET		ix
ABSTRACT		x
1. GiRiŞ		1
1.1. Org	ganik Yarı İletkenlerin Temel Özellikleri	2
1.1.1.	Optik özellikler	2
1.1.2.	Mekanik Özellikler	3
1.1.3.	Yük Ayrımı ve Taşınımı	3
1.2. Org	ganik Güneş Pilleri	4
2. LİTERA	TÜR ÖZETİ	7
2.1. Kris	stal Büyütme	9
2.1.1.	Gaz Fazında Büyütme	9
2.1.2.	Çözelti Süreçleri ile Büyütme	11
2.2. Org	ganik Tek Kristal Yarıiletkenlerin Elektronik Uygulamaları	13
2.2.1.	Alan Etkili Transistör Uygulamaları	14
2.2.2.	lşık Yayan Diyot Uygulamaları	15
2.2.3.	Güneş Pili Uygulamaları	16
3. GEREÇ	VE YÖNTEM	18
3.1. Kim	nyasallar ve Güneş Pili Üretimi	18
3.2. Ara	ıçlar ve Teknikler	21
4. SONUÇ	VE TARTIŞMA	23
4.1. Rul	bren Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve	Güneş
Pili Uygula	amaları	23
4.1.1.	Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	23
4.1.2.	Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar	28
4.2. Ant	rasen Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve	; Güneş
Pili Uygula	amaları	31
4.2.1.	Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	31
4.2.2.	Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar	36
4.3. Per	ntasen Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve	9 Güneş
Pili Uygula	amaları	38
4.3.1.	Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar	38
4.3.2.	Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar	43

İÇİNDEKİLER

4.4.	Tetr	asen Yarıiletken	inin Tek K	ristallerinin Büyüt	ülmesi,	Karakterizasy	onu Ve Gü	neş
Pili U	ygula	maları						46
4.4	.1.	Yapısal ve Morf	olojik Kara	kterizasyonlar				46
4.4	.2.	Elektriksel ve F	otovoltaik k	Karakterizasyonla	r			50
4.5.	Spir	o-OMeTAD Yarı	iletkeninin	Tek Kristallerinin	Büyütü	ilmesi, Karakte	rizasyonu.	53
4.5	.1.	Yapısal ve Morf	olojik Kara	kterizasyonlar				53
4.6.	Bak	r Fitalosiyan	(Cu-Pc)	Yarıiletkeninin	Tek	Kristallerinin	Büyütülm	esi,
Karał	kteriza	ısyonu Ve Güne	ş Pili Uygu	lamaları				55
4.6	.1.	Yapısal ve Morf	olojik Kara	kterizasyonlar				55
4.7.	Çink	o Fitalosiyan	(Zn-Pc)	Yarıiletkeninin	Tek	Kristallerinin	Büyütülm	esi,
Karał	kteriza	ısyonu Ve Güne	ş Pili Uygu	lamaları				60
4.7	.1.	Yapısal ve Morf	olojik Kara	kterizasyonlar				60
5. SON	UÇLA	RIN DEĞERLE	NDIRILME	si				64
Kaynak	dar							67
EKLER								72
Ek-1								72

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1. Rubren tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri
Çizelge 2. Rubren ince filmimini ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik
değerleri28
Çizelge 3. Rubren ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin fotovoltaik
özellikleri29
Çizelge 4. Antrasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri
Çizelge 5. Antrasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik
değerleri35
Çizelge 6. Antrasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin
fotovoltaik özellikleri
Çizelge 7. Pentasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri
Çizelge 8. Pentasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik
değerleri41
Çizelge 9. Pentasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin
fotovoltaik özellikleri
Çizelge 10. Tetrasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri
Çizelge 11. Tetrasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik
değerleri48
Çizelge 12. Tetrasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin
fotovoltaik özellikleri48
Çizelge 13. Cu-Pc filmlerinin dört nokta iletkenlik değerleri
Çizelge 14. 170°C alttaş sıcaklığında üretilen FTO/bl-TiO2/Cu-Pc/Ag güneş pilinin fotovoltaik
özellikleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Küçük molekül ve polimer organik yarı iletkenlerin bazı örnekleri
Şekil 2. İki farklı karakterli malzemeden oluşturulan ikili-tabaka yarı iletken eklemi
Şekil 3. Açık sistem PVT yönteminin şematik gösterimi10
Şekil 4. PVT yöntemiyle büyütülmüş rubren tek kristalleri10
Şekil 5. Organik yarıiletken tek kristallerin büyütülmesinde kullanılan çözelti süreçleri. (a)
Çözücü buharlaştırma yöntemi, (b) Yavaş soğutma yöntemi, (c) Buhar difüzyon yöntemi12
Şekil 6. Açık sistem PVT yöntemi18
Şekil 7. Tek kristalleri büyütülen yarıiletkenlerin molekül yapıları19
Şekil 8. Laminasyon işleminin şematik gösterimi
Şekil 9. Sprey piroliz işleminin şematik gösterimi
Şekil 10. Güneş pillerinin üretiminin ve ölçümünün yapıldığı inert ve kuru atmosfer (Glove Box)
sistemi22
Şekil 11. PVT sisteminde rubren için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve
soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği23
Şekil 12. (a) ve (b) rubren yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop
görüntüleri24
Şekil 13. Rubren yarıiletkeninin tek kristallerinin (a) iki-boyutlu (2D) ve (b) üç-boyutlu (3D) AFM
görüntüleri24
Şekil 14. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen rubren tek kristallerinin XRD desenleri25
Şekil 15. Rubren tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri
Şekil 16. Tauc-çizimi ile elde edilen rubren enerji bant boşluğu (Eg) değerleri27
Şekil 17. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen rubren tek kristalleriyle
üretilen ITO/PCBM/Rubren/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri
Şekil 18. PVT sisteminde antrasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve
soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği31
Şekil 19. (a) ve (b) antrasen yarıiletkeni tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri31
Şekil 20. Antrasen yarıiletkeninin tek kristallerinin (a) iki-boyutlu (2D) ve (b) üç-boyutlu (3D)
AFM görüntüleri
Şekil 21. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen antrasen tek kristallerinin XRD desenleri32
Şekil 22. Antrasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri
Şekil 23. Tauc-çizimi ile elde edilen antrasen Eg değerleri
Şekil 24. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen antrasen tek kristalleriyle
üretilen ITO/PCBM/Antrasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri

Şekil 25. PVT sisteminde pentasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve
soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği37
Şekil 26. (a) ve (b) Pentasen yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop
görüntüleri
Şekil 27. Pentasen yarıiletkeninin tek kristallerinin (a) iki-boyutlu (2D) ve (b) üç-boyutlu (3D)
AFM görüntüleri
Şekil 28. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen pentasen tek kristallerinin XRD desenleri39
Şekil 29. Pentasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri40
Şekil 30. Tauc-çizimi ile elde edilen pentasen Eg değerleri40
Şekil 31. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen antrasen tek kristalleriyle
üretilen ITO/PCBM/Pentasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri42
Şekil 32. İğne yapılı pentasen tek kristalleri43
Şekil 33. PVT sisteminde tetrasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve
soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği44
Şekil 34. (a) ve (b) Tetrasen yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop
görüntüleri44
Şekil 35. Tetrasen yarıiletkeninin tek kristallerinin (a) iki-boyutlu (2D) ve (b) üç-boyutlu (3D)
AFM görüntüleri45
Şekil 36. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen tetrasen tek kristallerinin XRD desenleri45
Şekil 37. Tetrasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri46
Şekil 38. Tauc-çizimi ile elde edilen tetrasen Eg değerleri47
Şekil 39. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen antrasen tek kristalleriyle
üretilen ITO/PCBM/Tetrasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri
Şekil 40. (a-b) metanol ve (c-d) etanol anti-çözücüleri ile büyütülen spiro-OMeTAD tek
kristallerinin optik mikroskop görüntüleri50
Şekil 41. Metanol ve etanol içerisinde büyütülen spiro-OMeTAD tek kristallerinin XRD
desenleri51
Şekil 42. Cu-Pc' nin PVT yöntemiyle büyütülme denemeleri
Şekil 43. bl-TiO2 yüzeyinin (a) 2D ve (b) 3D AFM görüntüleri53
Şekil 44. bl-TiO2 yüzeyinin XRD desenleri
Şekil 45. bl-TiO2 ince filmi üzerine sprey-piroliz yöntemi ile kaplanan Cu-Pc tabakasının optik
mikroskop görüntüleri
Şekil 46. Sprey-piroliz yöntemi ile elde edilen Cu-Pc filmleri ile üretilen ikili-tabaka güneş
pilleri55
Şekil 47. Aydınlık koşullar altında, 170°C alttaş sıcaklığında üretilen FTO/bl-TiO2/Cu-Pc/Ag
dizilimindeki güneş pilinin J-V eğrisi55

Şekil 48. PVT sisteminde Zn-Pc için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma	ı ve
soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği	57
Şekil 49. Zn-Pc' nin PVT yöntemiyle büyütülen tek kristalleri	57
Şekil 50. Zn-Pc tek kristallerinin optik mikroskop görüntüleri	.58
Şekil 51. Zn-Pc tek kristallerinin XRD deseni	58

ÖZET

Organik yarıiletkenler üstün elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra kolay uygulanabilirlik ve büyük ölçekli üretimlerde sağladığı avantajlardan dolayı son yıllarda elektronik cihaz alanında büyük ilgi görmektedir. Bilindiği gibi, organik yarıiletkenlerin moleküler yapıları ve düzenlilikleri elektronik cihaz uygulamalarında oldukça önemli bir parametredir. Organik yarıiletkenlerin ince filmlerinin güneş pillerine uygulanması ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen, tek kristal formda güneş pili uygulamaları oldukça azdır.

Proje kapsamında, seçilen organik malzemelerin farklı argon akış hızı altında fiziksel buhar taşınımı (PVT), çözelti süreçleri ve sprey piroliz yöntemiyle ile istenen boyut ve kalitede tek kristallerinin büyütülmesi ve ikili tabaka güneş pillerinde denenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen her bir tabaka ve üretilen güneş pilleri optik mikroskop, X-ışını difraktometresi (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-Vis spektrofotometresi ve solar simülatör ile karakterize edilmiştir ve iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Rubren, pentasen, tetrasen ve antrasen tek kristalleri ile üretilen güneş pillerinin en yüksek enerji dönüşüm verimleri (EDV) sırasıyla %0,31, %0,0197, %0,0151 ve %0,344 olarak ölçülmüştür. Üretilen tek kristallerde en yüksek verimlerin kalınlık ve iletkenlik uyumu sonucu elde edildiği belirlenmiştir. Spiro-OMeTAD molekülünün çözücü yöntemiyle büyütülen tek kristallerinin çoğunlukla net kenarları olan uzun tabaka morfolojisine sahip olduğu ve çiçek gibi öbeklenmelerden dolayı homojen bir yapısı olmadığı belirlenmiştir. Bakır fitalosiyanin için spey piroliz yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde 170°C alttaş sıcaklığında üretilen güneş pilleri konusunda yeni tasarımlar önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Organik tek kristal yariletken, ikili-tabaka güneş pili, fiziksel buhar taşınımı (PVT), çözelti süreçleri

ABSTRACT

Organic semiconductors have attracted great attention in the field of electronic devices in recent years due to their superior electrical and optical properties as well as their ease of applicability and advantages in large scale production. As well known, the molecular structure and regularity of organic semiconductors is an important parameter in electronic device applications. Although there have been many studies on the application of thin films of organic semiconductors to solar cells, solar cell applications in single crystal form are very few.

In this project, the growth of single crystals of selected materials to obtain desired size and quality were performed by using physical vapour transport (PVT), solution process and spray pyrolysis under different volumetric inert gas flow and they were used in bilayer organic solar cells. Each layer and solar cells prepared were characterized by optical microscope, Xray diffractometer (XRD), atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis spectrophotometer and solar simulator and their conductivity were measured. The highest energy conversion efficiency (EDV) of solar cells produced with rubren, pentasen, tetrasen and anthracene single crystals were measured as 0.31%, 0.0197%, 0.0151% and 0.344% respectively. It was determined that the highest yields of single crystals produced were obtained as a result of the compatibility between thickness and conductivity. The single crystals of the Spiro-OMeTAD molecule grown by the solvent method have long layer morphology with mostly clear edges and have no homogeneous structure due to clumps such as flowers. Spey pyrolysis method was applied for copper phthalocyanine. With this method, the efficiency of the solar cell produced at 170°C substone temperature was recorded as 1.18x10⁻⁴%. Unique to the project, new designs have been proposed for bilayer organic solar cells.

Keywords: Organic single crystal semiconductor, bilayer solar cell, physical vapor transport (PVT), solution processes

1. GİRİŞ

Günümüzde ticari fotovoltaik paneller çoğunlukla silikona dayalı teknoloji ürünüdürler. Bu panellerin enerji dönüşüm verimleri (EDV) yaklaşık %15 civarındadır ve kendinin amorti etme süresi yaklaşık 3 yıldır. Üretimin %40 ila 50 oranında artmasıyla fiyatlar düşürülebilir, ancak, talebin belli bir süre sonunda arzını aşması ve fiyatların yüksek kalması daha muhtemel görünmektedir. Diğer teknolojiler ise ince filmlere, amorf silikona, kadmiyum tellürit, bakırindiyum/galyum-selenid/sülfit (CIGS) gibi ticarileşmesi için belli bir zaman gereken türlere dayanmaktadır (Bernede, 2008). 21. yüzyılın başında, çoğunlukla organik yarı iletkenler olarak bilinen yeni bir malzeme sınıfının geliştirilmesi ve anlaşılması nedeniyle yeni bir elektronik devrimi başlamıştır. Daha sonra, organik materyalleri temel alan, daha ucuz olan ve inorganik materyaller gibi iyi ışık absorplama özelliklerine sahip cihazlar geliştirilmeye başlanmıştır. İlk olarak küçük organik moleküller (pigmentler) elektronik cihazlarda kullanılmış ve iletken polimerlerin keşfinin ardından organik yarıiletkenler, organik optoelektronik alanında kullanılmaya başlanmıştır (Wei, 2012).

Organik yarıiletken terimi kükürt, oksijen ve azot gibi birkaç heteroatom ile çoğunlukla karbon ve hidrojen atomları tarafından oluşturulan ve tipik bir yarıiletken özellikleri gösteren malzemeleri tanımlamaktadır. Bu malzemeler zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmış π-konjuge bağlara sahip küçük moleküller ya da polimerlerdir. Bu malzemelerin polimer olabilmesi ya da yapılarını karbon molekülü teşkil ettiğinden aynı zamanda "polimer yarıiletken" olarak da karşımıza çıkmaktadır. Bu yarıiletkenler düşük mobiliteyi dengeleyen ve 100 nm kadar ince cihazlarda bile yüksek absorpsiyon sağlayan göreceli olarak güçlü absorpsiyon katsayısına (genellikle >10⁵ cm⁻¹) sahip malzemelerdir (Peumans ve ark., 2003; Hoppe ve Sariciftci, 2004). Organik yarıiletken malzemeler geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilmeleri, ucuz üretilebilmeleri ve uygulamaya özgü sentezlenebilmeleri dolayısıyla geleneksel yarıiletkenler kolay sentezlenebilirdir ve vakum buharlaştırma, çözelti süreçleri ya da baskı teknolojileriyle kolayca ince film cihazların üretiminde kullanılabilirler (Günes ve ark., 2007).



Şekil 1. Küçük molekül ve polimer organik yarı iletkenlerin bazı örnekleri (Kim ve Kymissis, 2017).

Organik yarıiletken malzemeler aşağıdaki gibi 3 farklı sınıfta değerlendirilebilir .

- Amorf Moleküler Filmler
- Moleküler Kristaller
- Polimer Filmler

1.1. Organik Yarı İletkenlerin Temel Özellikleri

Organik yarıiletkenler van der Waals bağlı katı maddelerdir ve Si veya GaA gibi kovalent bağlı yarı iletkenlere kıyasla oldukça zayıf moleküller arası bağlara sahiptirler. Sonuç olarak düşük sertlik ve düşük erime noktası gibi mekanik ve termodinamik özellikler gösterirler. Polimerlerde, polimer zincirlerinin morfolojisi gelişmiş mekanik özelliklere yol açabileceğinden biraz farklıdır. Bununla birlikte, bitişik zincirler arasındaki elektronik etkileşim bu malzeme sınıfında genellikle oldukça zayıftır.

1.1.1. Optik özellikler

Organik moleküler katıların optik absorpsiyon ve lüminesans spektrumları zayıf elektronik delokalizasyon nedeniyle gaz fazındaki veya çözeltideki spektrumlarına çok benzerdir. Özellikle, moleküller arası titreşimler katı hal spektrumlarında önemli bir rol oynar ve çoğu zaman bu titreşimli haller oda sıcaklığında bile aydınlatılabilir. Ayrıca, kristal yapı veya polimer zincirlerinin paketlenmesi nedeniyle belirgin bir anizotropi de bulunabilir. Buna ek olarak, düzensiz organik katılar genellikle kayda değer bir spektral genişleme gösterir.

Organik malzemeler 10⁵ cm⁻¹ derecesinde büyük absorpsiyon katsayısına sahiptirler. Organik filmin üzerine düşen ışığın tamamının absorbe edilebilmesi için 0,1 µm kalınlığında olması yeterlidir. Ancak bu kalınlık yük ayrımından sonra iletim için oldukça fazladır ve geri yük birleşimi gerçekleşir. Bu nedenle, organik malzemeler, ışınım yapmayan geri yük birleşiminin baskın olduğu inorganik malzemelere göre daha avantajlıdırlar. Organik malzemeler, dar bir absorpsiyon spektrumunun dezavantaj olmadığı tandem (çok eklemli) yapılarda da kullanım için uygundur (Würfel, 2007).

1.1.2. Mekanik Özellikler

Polimerlerin mekanik özellikleri esneklik, elastomerlik, çekme, basma, kayma ve burulma dayanımı vb. özelliklerden oluşur. Geleneksel organik yarıiletkenler mekanik esnekliğe sahiptir ancak sert konjuge omurgalarından dolayı sınırlı esneklik gösterir. Bu nedenle, esnek dokunmatik ekranlar ve giyilebilir biyo-izleme cihazları gibi gelecekteki elektronik uygulamalar için arzu edilen özelliklere sahip yeni organik yarıiletkenler geliştirilmektedir. Organik yarıiletkenlerin mekanik özelliklerini etkileyen bazı ana parametreler şunlardır:

- Hazırlama yöntemi, kullanılan malzemeler, başlangıç maddelerinin ve çözücülerin safsızlıkları
- Polimerizasyon ve tavlama sıcaklığı
- Uygulama alanına bağlı yapı (nano lifler, ince filmler vb.)
- İçerik (kompozit malzemeler için)

1.1.3. Yük Ayrımı ve Taşınımı

Organik yarı iletken malzemelerde yük iletimi önemli bir konudur. Elektronik iletim birimlerinin küçük, elektron-fonon ikililerinin güçlü ve yük ileticilerinin saçılımının verimli olması beklenir (Karl, 2003). Bir organik yarıiletkende yük taşınımı tipik olarak komşu moleküller arasında transfer süreciyle gerçekleşir. Dolayısıyla, π - π istif mesafeleri ve birbiri üzerine geçmiş π - π uzantıları ile karakterize edilen moleküller arası düzenlenme, yük mobilitesi gibi yapı içi yük taşıma oranı üzerinde büyük rol oynar (Park ve ark., 2017). π -konjuge malzemeler π -elektronik yapısı ile geometrik yapı arasındaki etkileşimden dolayı keşfedilmemiş pek çok yeni sisteme sahiptirler (Coropceanu ve ark., 2007). Organik yarıiletkenlerin önemli bir yanı π - π etkileşimlerini destekleyen bant iletiminin oldukça zayıf olmasıdır (μ ~0,1-20 cm² V⁻¹ s⁻¹).

Absorpsiyonun ardından ışıma ve ısı üretimi gerçekleşene kadar eksitonlar difüzyon uzunluğuna göre belirli bir ömre sahiptir. Sadece organik yarıiletken içeren bir güneş pili gerçekte herhangi bir serbest yük üretmez, çünkü eksiton yüksek bağlanma enerjisine sahiptir. Yük transferi hali uyarılmış bir molekülden diğerine yükün transfer edildiği bir haldir ve sadece polimer katkılandığında meydana gelir. Bu durum güneş pillerinde donör (verici) malzemeden

akseptör (alıcı) belirli bir yük için gerçekleşir. Verici-alıcı arayüzeyine ulaşan tüm eksitonlar yük transferini gerçekleştirir, çünkü yük transfer süreci pikosaniyenin altında gerçekleşir ve olabilecek tüm rakip süreçlerden daha hızlıdır. Bu nedenle, yük transferinin verimi büyük oranda eksitonların kat etmesi gereken mesafeye bağlıdır. Işığın absorplandığı aktif tabakanın kalınlığının yanı sıra morfolojik düzensizliklerde yük transfer verimini önemli ölçüde etkiler.

Organik yarıiletkenlerde dış kaynaklı düzensizlikler için (hatalar ve safsızlıklar) dar bantları yok etmek ve tamamen yük transferini baskın hale getirmek göreceli olarak kolaydır. Bu nedenle temel olarak statik düzensizlikleri gidermek ve istikrarlı iç taşıma rejimine ulaşmak gerekmektedir. Bu durum pek çok düzensizlik tipinin (örneğin tane sınırları) tamamen yok edildiği ya da minimize edildiği moleküler kristalleri temel alan cihazlarla sağlanabilir. Bu nedenle tek kristaller organik ve inorganik yarıiletken biliminin ve teknolojisinin gelişiminde önemli rol oynamaktadır (Fraboni ve ark., 2016). Organik yarıiletkenlerdeki tüm gelişmelere ve genel performanstaki ilerlemeye rağmen, teorik ilerlemeler için kat edilmesi gereken daha pek çok yol vardır. Genellikle kristal yapının iletim karakteristiklerinin cihaz performansı ile ilgili olduğunun kabul edilmesine rağmen nasıl ve ne ölçüde olduğu belirsizdir. Buna ek olarak, bu tür özelliklerin önceden tahmin edilmesine izin veren algoritmalar şu anda bilinmemektedir. Daha güçlü tahminler ve öngörüler sayesinde organik yarıiletken alanı genel ilkelere dayanan tasarımdan, optimize materyallerin gerçek anlamda rasyonel tasarımına kadar geliştirilebilir (Reese ve Bao, 2007).

1.2. Organik Güneş Pilleri

Organik yarı iletkenlerin büyük çoğunluğu boşluk iletim malzemesi (HTM) olarak görev yapmaktadır ve 2 eV civarında bir optik bant boşluğuna sahiptir. Bu aralıkta bir bant boşluğu silisyuma göre ciddi oranda yüksektir ve sonuç olarak güneşten gelen ışınların absorplanmasını sınırlamaktadır. Bu durumu iyileştirebilmek için endüstriyel ve akademik olarak çok fazla çalışma yapılmaktadır. Organik güneş pili performansındaki ilk büyük atılım 1986' da elektron vericisi ve elektron alıcısı pilde bir araya getirildiğinde %1' den daha yüksek verim elde edilebileceğinin keşfedilmesiyle gerçekleşmiştir (Tang, 1986). Yapılan araştırmalar neticesinde, organik güneş pilleri bugün %15' in üzerinde verimle çalışmaktadırlar.

Organik güneş pilleri iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunların ilki, ikili-tabaka olarak adlandırılan fotoaktif bileşenin bir diğeri üzerine kaplandığı tiptir. İkincisi ise yoğun heteroeklem adı verilen alıcı ve verici malzemelerin bir fotoaktif tabakada karışım halinde bulunduğu tiptir. Bu iki tür organik güneş pili yalnızca farklı dizilime sahip olmayıp aynı zamanda üretimlerinde kullanılan malzemeler ve üretim süreçleri de birbirinden oldukça farklıdır. Güneş pilinde fotonun soğurulmasının ve yük ayrımının ardından elektronlar alıcı malzemeye (n-tipi) pozitif

4

yükler, yani boşluklar verici malzemeye (p-tipi) taşınmaktadır. İkili-tabaka organik güneş pillerinde yük taşıyıcılarının ara yüzeye geri dönmesi veya diğer katmana geçmesi ve rekombinasyon ihtimali oldukça düşüktür. Bu da ikili-tabaka güneş pillerinin en önemli avantajıdır.

Şekil 2'de iki farklı karakterli malzemeden ikili-tabaka yarı iletken ekleminin elde edilişi gösterilmektedir. p tipi yarı iletken boşlukları iletirken n tipi yarı iletken ise elektronları iletmektedir.



Şekil 2. İki farklı karakterli malzemeden oluşturulan ikili-tabaka yarı iletken eklemi.

Güneş pillerinde yük ayrımının gerçekleşmesinin ardından, elektronların negatif terminale ve boşlukların pozitif terminale ayrılmasıyla elektrik enerjisi üretimi sağlanır. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine yüksek dönüşümünü elde etmek için polimer güneş pillerinde aşağıdaki işlemlerin optimize edilmesi gerekir.

- Işık absorpsiyonu
- Yük iletimi ve karşıt yüklerin ayrılması.
- Yük taşıma
- Yük toplama

Fotonların verimli bir şekilde toplanması için, fotoaktif polimer katmanının absorpsiyon spektrumu, güneş emisyon spektrumuna uymalı ve tüm düşen ışığı absorbe etmek için katman yeterince kalın olmalıdır. Bir güneş pilinin verimliliği üretim ve kullanılan malzeme dâhil pek çok faktörden etkilenmektedir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Spektral unsurlar: Güneş pillerinde pil üzerine düşen güneş ışığının enerji bant aralığına uygun yarı iletkenlerin kullanılması gerekmektedir.
- Pil üzerine düşen ışınların enerjisinin tamamının kullanılmamasından doğan enerji kayıpları.
- Pildeki seri, paralel ve shunt dirençlerin etkisi.
- Güneş pilinin bulunduğu ortam sıcaklığı.
- Pil türüne bağlı olarak kullanılan yarı iletken tabaka sayısı ve pilin toplam kalınlığı.
- Kirlilik ve yansıma kayıpları.

Tüm bunlara ek olarak, güneş pillerinin üretiminde kullanılacak yarıiletkenlerin bant yapısı ve taşıyıcı istatistikleri, iletim ve optik özellikleri, geri yük birleşimi verileri EDV üzerinde önemli etkiye sahiptir. Yapılan çalışmalar, yüksek güneş ışığı dönüşüm verimi için tek kristal yarıiletkenlerin gerekli olduğunu ve düşük maliyetli güneş enerjisi için çok önemli olduğunu göstermiştir (Markvart ve Castañer, 2003; Fraas, 2010). Bu nedenle güneş pillerinin yapısında kullanılan yarıiletkenlerin moleküller arası paketleme ve iletim özelliklerinin temel anlayışındaki eksikliklerin giderilmesi, üst limitlerin aydınlatılması büyük önem taşımaktadır. Proje kapsamında seçilen yarıiletkenlerin ince film tabaka ve tek kristal tabaka olarak güneş pili karakteristikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir hedeflenmektedir. Bu anlamda hem sıkça tercih edilen bu yarıiletkenlerin tek kristal yapılarının elde edilmesi ve elektronik yapılarının aydınlatılması hem de yük iletiminin iyileştirilmesi sonucu üretilen güneş pillerinin enerji dönüşüm verimleri arttırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Organik yarıiletkenlerde dış kaynaklı düzensizlikleri (hatalar ve safsızlıklar) gidermek, dar bantları yok etmek ve tamamen yük transferini baskın hale getirmek göreceli olarak kolaydır. Bu nedenle temel olarak statik düzensizlikleri gidermek ve istikrarlı iç taşıma rejimine ulaşmak gerekmektedir. Bu durum pek çok düzensizlik tipinin (örneğin tane sınırları) tamamen yok edildiği ya da minimize edildiği moleküler kristalleri temel alan cihazlarla sağlanabilir. Bu nedenle tek kristaller organik ve inorganik yarıiletken biliminin ve teknolojisinin gelişiminde önemli rol oynamaktadır (Fraboni ve ark., 2016). Son zamanlarda geliştirilen, çok daha uzun yapısal düzeni ve yüksek kimyasal saflığı olan organik tek kristal yarıiletkenleri temel alan elektronik cihazlar temel elektronik özelliklere ulaşmamıza izin vermektedir. Bu nedenle, organik yarıiletken tek kristaller artık temel yüklerin ve taşınmalarının, ara yüzey olaylarının yanı sıra içsel optik özelliklerinin çalışmaları için önemli bir araç olarak kabul edilmektedir. Organik tek kristallerinin geliştirilmesinin önemi, bu malzemelerin aşağıda belirtilen özellikleri gösterdiklerinden temel çalışmalara olanak sağlamalarıdır.

- Yüksek yapısal düzen (özellikle tanecik sınırlarının bulunmaması)
- Yüksek kimyasal saflık
- Geliştirilen yüksek kaliteli yarı iletken dielektrik arayüzlerin üretimi için çeşitli verimli yöntemlerin mevcudiyeti

Organik moleküllerin rasyonel tasarımları ile organik malzeme ve cihaz yapısının optimizasyonunda kristal/morfolojik kontrolünün sağlamasıyla yük taşıma mobilitesi arttırılabilmekte ve yüksek performanslı organik elektronikler alanında büyük gelişmeler kaydedilebilmektedir (Lim ve ark., 2009). Organik yarı iletkenlerde bugüne kadar tekrarlanabilir en yüksek yük taşıyıcı mobilite, p-tipi tek kristal yarıiletken rubren kullanılan OFET'lerde elde edilmiştir (Reese ve Bao, 2007). Yüksek yük taşıyıcı mobilitesinin yanı sıra, organik tek kristallere olan ilginin artması sonucu pek çok yeni keşif gerçekleşmiştir. Örneğin, moleküller arası etkileşim ve yapısal-elektriksel özelliklerin anlaşılmasını temel alan yüksek performanslı organik elektroniklerin geliştirilmesi ve temel yöntemlerin belirlenmesinde organik yarıiletkenlerin yük taşıma özellikleri üzerine çalışmalar oldukça önem kazanmaktadır (Noriega ve ark., 2013). Ayrıca, yüksek düzene sahip organik yarıiletkenlerde moleküller arası paketlenme zayıf moleküller arası etkileşimler nedeniyle dahili/harici kafes gerilimleri ile değiştirilebilir ve sonuç olarak kristal yapıdaki yük transferinin modülasyonuna olanak tanınabilir (Park ve ark., 2017).

Literatürde polisiklik aromatik hidrokarbon tek kristalleri, küçük ancak ölçülebilir iletkenlik ve fotoiletkenlik sergileyen ilk rapor edilen organik malzemeler arasındadır (Jr., 1960). Yapılan çalışmalara bakıldığında, naftalin, antrasen, stilben, terfenil, difenilasetilen veya kuaterfenil gibi

7

bazı malzemeler, güçlü sintilasyon özelliklerinden dolayı tek kristallerinin büyütülmesi için tercih edilmiştir (Gorun ve ark., 1992). Diğer taraftan, alan etkili transistörler için hem tek kristal hem de ince film formlarında yaygın olarak tercih edilen oligotiyofenler erime sıcaklıklarının altında ayrıştığından sadece küçük tek kristaller veya ince filmler şeklinde gaz fazından büyütülebilir. Rubren, pentasen ve tetrasen gibi hidrokarbonlar ise organik yarı iletkenlerin fiziksel özelliklerini incelemek ve yüksek yük hareketliliğine sahip transistörler için kullanılmaktadır (Gershenson ve ark., 2006). Pratik uygulamalarda ümit vaat eden bir başka grup ise ftalosiyanin sistemleri ve genellikle merkezi 3D geçiş metal atomuna sahip porfirinlerdir. Bu bileşikler, geniş kimyasal değişkenlikleri ve mükemmel stabiliteleri nedeniyle oldukça dikkat çekicidirler. Bu özellikler, porfirin ve ftalosiyaninleri verimli fotovoltaik enerji dönüşümü için önde gelen adaylar haline getirmektedir (Claessens ve ark., 2001).

Şimdiye kadar pek çok organik molekül sentezlenmiş ancak bir kısmı elektriksel yük taşınımı süreçleri için katı örnekler içerisinde değerlendirilebilmiş ve daha da azı yine elektriksel süreçler için yeterince büyük bağımsız tek kristaller olarak elde edilebilmiştir. Yapının belirlenebilmesi için ise tek kristallin en az 10-20 mikrometre olması gerekmektedir. Bu nedenle, birçoğu inorganik kristal büyütme yöntemlerinin modifiye edilmesiyle türetilen pek cok organik kristal büyütme yöntemi geliştirilmiştir (Jiang ve Kloc, 2013). Çözelti süreçleri, gaz faz süreçleri, eritme-büyütme metodu en çok kullanılan organik tek kristal büyütme yöntemlerindendir. Elementlerin (metal ya da ametal) veya bileşiklerin (oksitler, yarı iletkenler ya da yalıtkanlar) kristal büyümesi için kullanılan pek çok yöntem, organik yarı iletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi için modifiye edilebilir. Zayıf van der Waals bağları, büyük boyutlu büyüme birimleri ve organik maddelerin sınırlı ısıl kararlılığı uygulanacak yöntemde kısıtlamalar getirmektedir. Bilindiği gibi, inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında, organik bileşiklerin erime noktaları nispeten daha düşüktür. Örneğin, tiyofen (C₄H₄S) çok düşük erime noktasına (-38°C) sahiptir ve elektronik uygulamalarda tercih edilmemektedir. Ancak, 2,2'bitiyofen (C₈H₆S₂) ve 2,2':5'2"-tertiyofen molekülleri oda sıcaklığında katıdırlar ve erime noktaları sırasıyla 32 ve 93°C' tır. Daha büyük oligotiyofenler, örneğin, kuatertiyofen (dört tiyofen halkası), kuinetiltiyofen (beş tiyofen halkası) heksatiyofen (altı tiyofen halkası) veya en uzun sentezlenen oktatiyofen (sekiz tiyofen halkası) oda sıcaklığında katı haldedir ve pek çok alan etkili transistör denemesinde kullanılmıştır (Horowitz ve ark., 1996; Melucci ve ark., 2003). Dolayısıyla, yapıdaki moleküllerin doğası ve moleküller arasındaki etkileşimler, hangi materyal için hangi büyüme metodunun tercih edileceğini belirler. Bu nedenle, literatürde sıklıkla karşılaşılan organik yarı iletken tek kristal büyütme yöntemleri detaylıca incelenmelidir.

2.1. Kristal Büyütme

Organik yarı iletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi için en sık kullanılan yöntemler, buhar büyütme tekniğinin sayısız modifikasyonudur. Çoğu organik molekül, buhar büyütme yönteminin verimli bir şekilde kullanılabileceği kadar buhar basıncına sahiptir. Antrasen, tetrasen, pentasen ve rubren gibi bazı organik malzemeler, iğne şeklinde ya da büyük hacimli tek kristaller şeklinde kapalı ampullerde kristallendirilebilmektedir. Ancak literatürde, çoğu organik yarı iletkenin, bir taşıyıcı gaz akışında buharlaşma ve yoğunlaşma ile büyütüldüğü belirlenmiştir.

2.1.1. Gaz Fazında Büyütme

Birçok organik yarıiletkenin tek kristalinin büyütülmesi için en çok tercih edilen yöntem gaz fazı taşınımıdır. Ortam sıcaklığında van der Waals bağlı malzemelerin buhar basıncı ve büyütülen kristallerin yüksek saflıkta ve kalitede olması araştırma amaçlı tek kristallerin büyütülmesinde bu yöntemi öne çıkarmaktadır. Bir moleküler kristalin büyüme birimi, çoğu inorganik kristalin büyüme biriminden çok daha büyük olan tek bir moleküldür. Bu nedenle, büyük moleküllerin kristal yüzeyine bükülerek dâhil olmasından önce ek bir enerji gerektirir (Kloc ve Laudise, 1998).

Fiziksel buhar iletimi (PVT) yöntemi organik yarıiletkenleri istenmeyen safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla tasarlanmış bir yöntemdir. Bu yöntem inert atmosfer altında veya vakum ortamında gerçekleştirilen 3 farklı alt yönteme ayrılabilir. Bunlar: cam bir boru içerisinde tek kristalin büyütüldüğü ve inert gaz giriş-çıkışı olan açık sistem (Şekil 3), her iki uçtan açık cam bir boru içerisindeki kapalı ampulde tek kristalin büyütüldüğü kapalı sistem ve bir cam boru içerisindeki ampulde bulunan deliklerden malzemenin bir kısmının uzaklaşmasına izin verilen yarı-kapalı sistemdir (Jiang ve Kloc, 2013). İnert gazın varlığı, yüzey süreçlerini değiştirerek, kendiliğinden tekli kristallerin oluşumuna yol açar. PVT sisteminde inert gaz reaktörden geçerek moleküllerin, malzemenin buharlaştığı yüksek sıcaklıktan, malzemenin biriktiği düşük sıcaklığa kadar taşınmasına neden olur. Yüksek buhar basıncı safsızlıkları gaz akımı ile taşır ve ağır kirletici maddeler buharlaşma bölgesinde kalır.



Şekil 3. Açık sistem PVT yönteminin şematik gösterimi.

İnert gazın varlığı açık ya da kapalı sistemde, kristal büyümesi ortamında büyük değişikliklere sebep olur. Horowitz ve ark. birkaç mbar basınçtaki argon atmosferinde büyütülen α-heksatiyofen moleküllerinin tekil kristal şeklinde büyüdüğünü bildirmişlerdir. Ancak yapılan çalışmada vakumda buharlaştırma sırasında a-heksatiyofenin sıcaklık gradyanından bağımsız olarak bir toz halinde biriktiği rapor edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda, vakum buharlaşma çok hızlıdır ve buharlaşan moleküller büyüme noktalarına takılmadan önce yeniden yönlenemezler, bu nedenle, kristalden ziyade toz şekline oluşur (Horowitz ve ark., 1995). Literatürde diğer yöntemlerle kıyaslandığında rubren, pentasen ya da antrasen gibi bazı organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin üretilebilmesinde bu yöntemin daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Reese ve Bao, 2007). Bu nedenle çalışma kapsamında öncelikli olarak açık sistem PVT yöntemi tercih edilmiştir.



Şekil 4. PVT yöntemiyle büyütülmüş rubren tek kristalleri

Organik tek kristallere olan ilgi, hem çözelti süreçleri ile kristal büyümesinin sağlanabilmesi hem de özellikle istenilen çözünürlüklere ulaşabilmek için özel moleküler

yapıların geliştirilebilmesi ile daha da büyümüştür (Fraboni ve ark., 2016). Şimdiye kadar pek çok organik molekül sentezlenmiş ancak bir kısmı elektriksel yük taşınımı süreçleri için katı örnekler içerisinde değerlendirilebilmiş ve daha da azı yine elektriksel süreçler için yeterince büyük bağımsız tek kristaller olarak elde edilebilmiştir. Yapının belirlenebilmesi için ise tek kristallin en az 10-20 mikrometre olması gerekmektedir. Bu nedenle, birçoğu inorganik kristal büyütme yöntemlerinin modifiye edilmesiyle türetilen pek çok organik kristal büyütme yöntemi geliştirilmiştir. Çözelti süreçleri, gaz faz süreçleri, eritme-büyütme metodu en çok organik tek kristal büyütme yöntemlerindendir. Yapıdaki moleküllerin doğası ve moleküller arasındaki etkileşimler, hangi materyal için hangi büyüme metodunun tercih edileceğini belirler (Jiang ve Kloc, 2013). Bu çalışma kapsamında kullanılan diğer yöntemler aşağıda detaylıca incelenmiştir.

2.1.2. Çözelti Süreçleri ile Büyütme

Pek çok organik molekül belli bir sıcaklık ve basınç değeri üzerinde organik çözücülerde çözünebilirdir. Bu durum büyük molekül ağırlıklı moleküllerin kristallerinin büyütülmesi için organik çözücülerde çözünürlüğü kullanabilmeyi sağlar. Organik yarı iletken maddenin kütlesinin artmasıyla çözünürlüğü, buhar basıncı ve kararlılığı azalır. Bu nedenle, gaz fazı kristal büyütme yöntemleri büyük moleküller için uygun değildir, çünkü moleküller erime veya buharlaşmadan önce parçalanma eğilimi gösterirler. Bu gibi durumlarda tercih edilen tek kristal büyütme yöntemi, oda sıcaklığına yakın çözelti büyütme yöntemidir. Örneğin çözelti süreçleri, pratikte çözünmeyen bir malzeme olan hekzatiyofenin, cam ampul içinde kapatılmış benzil fenil sülfür içinde iyi çözünür olduğunu göstermiştir. Soğutma sırasında, heksatiofen küçük yapraklar halinde çökmüştür. Laudise ve ark. yapmış olduğu bu çalışmada kristal büyütme işlemi optimize edilmediğinden, sadece birkaç yüz mikrometre boyutunda tek kristaller elde edilmiştir. Bu boyutlar mobilite ölçümü ya da transistör üretimi için yetersiz kalmıştır (Laudise ve ark., 1997).

Küçük veya polar moleküller başarılı bir şekilde organik çözelti süreçleri ile büyütülmektedir. Çözücü buharlaşması veya doymuş çözeltinin soğutulması sırasında, tek kristali büyütülmek istenen malzeme kristal toz ya da küçük kristaller şeklinde çökelmektedir. Bununla birlikte, bu yöntem tercih edildiğinde bazı durumlarda yığın kristaller elde edilebilmektedir. Literatüre bakıldığında antrasen ve piren gibi bazı yarıiletkenlerin büyük kristalleri çözelti süreçleri ile büyütülebilmiş ve karakteristiklerinin belirlenmesinde karanlık ve aydınlık iletkenlik ölçümleri için başarıyla kullanılmıştır (Hiroo, 1956). Çözelti süreçleri ile büyütme yöntemi istenilen organik moleküle göre Şekil 5' te görüldüğü gibi birkaç metotla sınıflandırılabilir.

11



Şekil 5. Organik yarıiletken tek kristallerin büyütülmesinde kullanılan çözelti süreçleri. (a) Çözücü buharlaştırma yöntemi, (b) Yavaş soğutma yöntemi, (c) Buhar difüzyon yöntemi.

2.1.2.1. Çözücü Buharlaştırma Yöntemi

Çözücü buharlaştırma yöntemi tek kristal büyütmek için kullanılan en kolay ve etkili yöntemlerden biridir. Organik kristallerin çoğu bu yöntem kullanılarak hazırlanabilir. Kullanılan organik çözücüler çoğunlukla diklorometan, kloroform, toluen, benzen ve klorobenzen gibi kolaylıkla bulunabilen çözücülerdir. Şekil 5.a' da görüldüğü gibi doymuş bir çözelti içeren beher çok sıkı şekilde kapatılmadığı durumda çözücü yavaş yavaş buharlaşarak aşırı doymuş çözelti oluşturur. Daha sonra çekirdekler kendiliğinden oluşur ve daha büyük kristalleri meydana getirir. Bu yöntem tek kristal alan etkili transistörlerin (FET) üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Jiang ve Kloc, 2013). Ek olarak poly(3-hekziltiyofen) (P3HT) gibi polimerler bu yöntemle yüzey üzerinde biriktirilebilir. Kim ve arkadaşları 2006 yılında yayınladıkları bir çalışmada P3HT yarıiletkenini bu yöntemi kullanarak 1-boyutlu mikro-teller olarak başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Uyguladıkları polimer elektronik mikro-cihaz üzerinde yüksek akım algılama ve düşük voltaj geçidi modülasyonu sağlanmıştır (Kim ve ark., 2006).

2.1.2.2. Yavaş Soğutma Yöntemi

Bu yöntem oda sıcaklığında organik çözücülerde ortalama bir çözünürlükte olan organik yarıiletkenler için oldukça uygundur, fakat sıcaklıkla önemli ölçüde değişiklik gösterir (Şekil 5.b). Sıcaklık artışıyla pek çok organik yarıiletken doygun bir çözelti oluşana kadar çözücü içerisinde çözündürülebilir. Doygun çözeltinin sıcaklığı azaltıldığında organik yarıiletken malzeme çekirdekleri oluşturur, ek malzemeler çekirdek üzerinde birikir ve büyük kristaller elde edilir. Bu işlem birden fazla defa gerçekleştirilebilir ve bu yöntemle mm büyüklüğünde tek kristal

elde edilebilir. Ayrıca diğer yöntemlerle beraber de bu işlem gerçekleştirilebilir. Bu yöntem kullanılarak ince rubren tek kristallerin 1-propanol çözücüsüyle elde edilebildiği rapor edilmiştir.

2.1.2.3. Buhar Difüzyon Yöntemi

Buhar difüzyon yöntemi (Şekil 5.c) bir grup organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahip ancak diğer çözücülerde düşük çözünürlükte olan organik yarıiletkenleri tek kristal olarak büyütmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde doygun bir çözelti içeren bir beher organik yarı iletkenleri az çözen uçucu bir çözücü içeren daha büyük bir behere yerleştirilir. Büyük beher kapatıldığında, uçucu çözücü buharlaşır ve gaz doymuş organik yarıiletken çözeltisine dağılarak aşırı doygun bir çözelti oluşturur. Ardından çekirdeklenme ve kristalizasyon meydana gelir. Gaz difüzyon hızı çözelti sıcaklığının değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Shi ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmada buhar difüzyon yöntemini kullanarak spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene] boşluk iletim malzemesinin tek kristallerini üretmişler ve bu tarihe kadar özellikle yeni nesil güneş pillerinde çokça kullanılan bu malzemeyi karakterize etmişlerdir. Bu kadar çok kullanılan bir yarı iletkenin tek kristalinin elde edilebilir olması moleküller arası paketleme ve taşıma özelliklerinin temel anlayışının eksikliğinin giderilmesini ve özellikle boşluk mobilitesinin üst limitinin belirlenmesini sağlamıştır (Shi ve ark., 2016).

Organik yarı iletkenlerin elektronik özelliklerini anlamak için yüksek kaliteli tek kristaller gereklidir. Klapper yaptığı çalışmada gaz fazında büyütülen antrasen ve Bridgman yöntemiyle büyütülen 2,3-dimetil naftalin tek kristallerinin yapısal düzenliliğini X-ışınları topografisi yöntemiyle karşılaştırmıştır. Bu çalışmada yük taşıyıcı hareketliliklerinin ölçümü için büyük, ultra saf Bridgman yöntemiyle büyütülmüş antrasen ve 2,3-dimetil naftalin tek kristalleri kullanılmıştır. Bu kristallerin X-ışını topografileri, kristal büyüme işleminden sonra, kristallerin büyüme sıcaklığından oda sıcaklığına soğutulması sırasında ya da ölçülme işlemleri sırasında kusurların meydana gelebileceğini göstermiştir. Bu nedenle tek kristal büyütülmesi sırasında ve sonrasında oldukça dikkatli davranılması gerekmektedir (Klapper, 1991).

2.2. Organik Tek Kristal Yarıiletkenlerin Elektronik Uygulamaları

Tek kristallerin kullanımı, yarı iletken mikroelektronik ve katı hal biliminin gelişimi için temel oluşturmaktadır. İster inorganik ister organik malzemelere dayalı olsun, en yüksek performansı gösteren cihazlar, neredeyse mükemmel simetrisi ve olağanüstü yüksek kimyasal saflığı ile tek kristal ara yüzeylere dayanır. Organik yarıiletken tek kristaller özellikle transistör gibi elektronik cihazlarda sıkça çalışılmasına rağmen güneş pilleri alanında uygulaması çok

bulunmamaktadır. Yeni bir araştırma alanı olması dolayısıyla gelişime açık ve gelecek vadeden bir alandır. Organik tek kristallerin cihaz uygulamaları geçtiğimiz 10 yıl içerisinde büyük ivme kazanmıştır. Özellikle özgün organik moleküllerin keşfi ve yüksek performanslı organik tek kristal içeren cihazların optimizasyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bazı organik tek kristallerin mobilitesi 10 cm² V⁻¹ s⁻¹ ten daha büyüktür.

Organik yarıiletkenlerin tek kristallerine büyüyen ilginin sebepleri tanecik sınırlarından arındırılmış olması, uzun menzilli düzene sahip olması ve minimal tuzaklar ve kusurlara sahip olmasıdır. Bu nedenle, organik yarı iletken tek kristaller, yapısal özellikleri ortaya çıkarmak, yapı-özellik ilişkilerini incelemek, yüksek performanslı cihazlar için önemli faktörleri geliştirmek ve organik yarı iletkenlerdeki temel fiziği ortaya çıkarmak için güçlü bir araçtırlar. Literatüre bakıldığında alan etkili transistörler (OFET'ler), ışık yayan diyotlar (OLED'ler) ve fotovoltaik hücrelerde (OPV'ler) denemelerine rastlanılmaktadır.

2.2.1. Alan Etkili Transistör Uygulamaları

Organik alan etkili transistörlerin (FET) üretimi için genellikle yaygın kullanılan yöntemler ince film teknolojisine dayanmaktadır. İnce film teknolojileri cihaz üretiminde büyük kolaylıklar sağlasa da elde edilen ince film yarıiletkenler genellikle transistör performansını olumsuz etkileyen önemli miktarda yapısal kusur barındırır. Küçük organik moleküller için, yapısal kusurların miktarını azaltmak amacıyla kristal filmler tercih edilebilmektedir.

Organik tek kristale dayanan ilk OFET 1996 yılında rapor edilmiştir (Horowitz ve ark., 1996). Aktif yarı iletken olarak kullanılan sititiyofen (a-6T) kristali, PVT tekniği kullanılarak büyütülmüştür. a-6T tek kristalinin mobilitesinin yaklaşık 0,075 cm² V⁻¹ s⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar daha yüksek mobiliteye sahip organik tek kristaller büyütülüyor olsa dahi, ilk zorluk, mikro/nano boyutlu organik tek kristallere dayanan alan etkili transistörlerin üretilmesidir. Çünkü organik tek kristallerin boyutu mikro/nano boyutlara düşürüldüğünde, esneklik ve dielektrik-organik tek kristal arasında iyi temas gibi bazı sorunlar ortaya çıkabilmektedir.

Elektron enjeksiyonunu arttırmak ve metal elektrotlardaki eksiton sönümlenmesinin azaltılması için çoğunlukla ambipolar yük aktarımı tercih edilir. 2007 yılında, Takenobu ve arkadaşları tarafından organik yarıiletken tek kristallere dayanan ilk ambipolar OLET' ler rapor edilmiştir. Yapılan bu çalışmada yarıiletken katman olarak tetrasen tek kristalleri kullanılmış ve akaç/kaynak elektrotları olarak Ag-Ag simetrik elektrotları ile Mg-Au asimetrik elektrotları tercih edilmiştir. Kapı gerilimi sabit tutulup akaç gerilimi uygulandığında, ambipolar taşıma ve ışık emisyonu elde edilmiştir. Ek olarak, geri yük birleşiminin ve emisyon bölgesinin konumunun, akaç geriliminin değiştirilerek iletken kanal boyunca ayarlanabileceği rapor edilmiştir

14

(Takahashi ve ark., 2007). Benzer şekilde, iki elektrot olarak Ag ve Mg: Ag kullanıldığında perilen tek kristallerinden turuncu emisyon yaptığı gözlenmiştir (Yee ve ark., 2006).

Organik tek bir kristallerde yük taşıma anizotropisi hem temel araştırmalar hem de endüstriyel uygulamalar için oldukça önemlidir. Genellikle organik düzlemsel tek kristaller deneysel olarak anizotropik iletimi gözlemlemek için tercih edilir. 2004 yılında, bir rubren tek kristalinin anizotropisi, dört noktalı ölçüm sistemi ve serbest dielektrik kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, rubren tek kristalinin *b-ekseni* boyunca boşluk hareketliliği yaklaşık 13 cm² V⁻¹ s⁻¹ olarak ölçülürken, *a-ekseni* boyunca yaklaşık 5,5 cm² V⁻¹ s⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu durum rubrenin belirgin bir anizotropik karakteristiği olduğunu göstermiştir (Menard ve ark., 2004).

Genellikle, yüksek performansa sahip OFET' lerin üretiminde yüksek yük hareketliliği elde etmek için daha ince yassı kristaller tercih edilmektedir. Üst kontak/alt kapı cihaz dizilimi göz önünde bulundurulduğunda organik tek kristalin kalınlığının yük hareketliliği üzerinde etkisinin büyük olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2019). Kaynak elektrottan gelen yük taşıyıcılar, tek kristalin üst yüzeyine enjekte edilir ve tek kristalin dikey yönünde ilerler; bu nedenle organik tek kristalin erişim direnci dikkate alınmalıdır. Deneysel olarak, organik tek kristallerin yük hareketliliğinin, kristal kalınlığı azaltılarak arttırılabileceği gözlemlenmiştir. Çok ince tek kristallerde daha yüksek yük hareketliliği elde edilebilir (Jiang ve ark., 2011).

2.2.2. Işık Yayan Diyot Uygulamaları

Organik ışık yayan diyotlar (OLED' ler) şeffaf bir anottan (genellikle ITO) boşluk enjeksiyonu ve bir katottan elektron enjeksiyonu gerçekleşen iki terminalden oluşur. Boşluklar ve elektronlar organik emisyon tabakasında eksitonlar oluşturmak için birleşir ve daha sonra ışık vermek için ışıma yoluyla bozunma meydana gelir (Helfrich ve Schneider, 1965). Normal olarak, ince film OLED' ler en az iki kat organik yarıiletken içerir: bir katman boşluk enjeksiyonu ve iletimi için p-tipi ve bir katman da elektron enjeksiyonu ve iletimi için n-türü yarıiletkendir. Boşluk ve elektron enjeksiyon ve iletim dengesi OLED' lerin yüksek verimliliği için oldukça önemlidir.

Tek kristaller kullanılarak üretilen ilk OLED 1963' te rapor edilmiş ve 400 V' tan daha fazla gerilim uygulanmıştır (Pope ve ark., 1963). Tek katmanlı cihazlar için, aktif emisyon tabakası etkili emisyon için iki kutuplu özelliklere sahip olmalıdır. Ambipolar iletimin sağlanması için elektron iletimini kolaylaştırmak amacıyla düşük iş fonksiyonlu malzemeler kullanmaktır. Örneğin, katot olarak Al veya Li ve anot olarak Au kullanıldığında α,ω -bis-bifenil-4-iltiyofen (BP3T) kristallerinin ambipolar iletim özellikleri gösterdiği belirlenmiştir. Üretilen cihazların mükemmel elektrolüminans gösterdiği rapor edilmiştir (Ichikawa ve ark., 2005). Benzer şekilde, iki elektrot olarak Ag ve Mg: Ag kullanıldığında perilen kristallerinin turuncu emisyon gösterdiği

15

belirlenmiştir (Yee ve ark., 2006). Tek katmanlı yapılara ek olarak, çift katmanlı yapılar da uygulama sırasında büyük kolaylık sağlayan ince film OLED' lerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, p ve n tipi yarıiletken tek kristal içeren çift katmanlı yapılar bu OLED konfigürasyonunu araştırmak için idealdirler. Yüksek performanslı OLED'lerin elde edilebilmesi için boşluk ve elektron iletimi dengesinin sağlanması gerekmektedir. Örnek olarak, boşluk iletim ve elektron iletim malzemesi olarak sırasıyla 1,4-bis (4-metilstiril) benzen (CH3-P3V2) ve 5,5'-bis (4-triflorometil fenil) [2,20] bitiyofen (P2TCF3) kullanılarak çift katmanlı OLED' lerde %0,025' e yakın bir dış elektrolüminesans kuantum verimi elde edilmiştir. Bu çalışmada, ışık emisyonu için p-n ekleminin önemi, tek katmanlı cihazlara göre 10 kat fazla verim vermesinden anlaşılmaktadır. Ek olarak, cihazın toplam kalınlığı geleneksel ince film cihazlarda çok daha fazla olmasına rağmen 19 V' luk gerilim altında 100 mA cm⁻²' lik bir akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuç, geleneksel ince film cihazına kıyasla çok daha düşük elektrik alanında tek kristaldeki yüksek yük hareketliliği sayesinde elde edilmiştir. Özetle, ışık emisyonunu arttırmak için gereken yüksek mobiliteyi sağlamada aktif tabaka olarak tek kristal içeren çift katmanlı cihazların üretimi gerekmektedir (Nakanotani ve Adachi, 2010).

2.2.3. Güneş Pili Uygulamaları

Organik güneş pillerinde (OGP) ışığı elektriğe dönüştürmek için organik yarıiletkenlerin fotoelektrik etkisi kullanılır. Bu işlem birkaç basamakta gerçekleşir.

- Eksiton üretimi için ışığın organik yarıiletken tarafından absorpsiyonu,
- Eksitonların organik yarı iletkenlerde serbest yük taşıyıcılarına difüzyonu ve ayrışması,
- Serbest yük taşıyıcıların iletimi,
- Ve son olarak yük taşıyıcıların elektrotlar tarafından toplanmasıdır.

Verimli OGP' leri elde etmek için, fotonların absorpsiyonunun arttırılması, eksitonların uzun menzilli difüzyonu ve etkin ayrışması, elektron-boşluk çiftlerinin geri yük birleşiminin azaltılması ve hızlı iletimi çok önemlidir. Bu anlamda, eksitonların ömrünü ve difüzyon uzunluğunu uzatmak, yük ayrımını kolaylaştırmak ve ayrılan yüklerin iletimini hızlandırmak ve son olarak geri yük birleşimini azaltmak için p-n eklemlerinde tek kristal kullanımı alternatif olarak tercih edilebilmektedir. Bununla birlikte, şimdiye kadar, organik yarıiletken kristallere dayanan OGP' lerine yönelik sadece birkaç çalışma mevcuttur.

Eksitonların ayrılması için büyük heteroeklem yapının elde edilebilmesi için en etkili yöntemlerden biri düzenli p-n eklemine sahip bir yapı oluşturmaktır. Bu yöntemde büyük bir pn ara yüzeyi oluşturulsa da yüksek düzenli yapı elde etmek oldukça zordur. Bu durum yüksek geri yük birleşimi oranıyla birlikte yük taşıyıcıların yavaş sürüklenmesiyle sonuçlanır. Yarı iletken kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında bu olumsuz sonuçların giderilmesinde tek kristallerin güçlü bir aday olduğu söylenebilir. Bu kristaller alıcı-verici moleküller içerir ve ambipolar yük iletimi özellikleri gösterebilir (Kim ve ark., 2011).

Diğer bir yöntem ise p-n çekirdek-kabuk yapılarına sahip eş-eksenli yapılar gibi ayrılmış pn katmanları olan yapılar üretmektir. Bu yöntemde, geri yük birleşiminin azaltılması ve enerji dönüşüm verimliliğinin arttırılmasında çok düzenli kristallerin elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı düşük cihaz performansına sebep olan pek çok küçük p-n ara yüzeylerinin var olmasıdır. Diğer bir dezavantaj ise ikili katman kristal yapının üretiminin zorluğudur (Briseno ve ark., 2010). Hu ve ark. yüksek düzenli kristal yapı üretimine olanak sağlayan üst-bırakımlı büyüme yöntemiyle PVT tekniğini kullanarak p-tipi ve n-tipi nano-teller büyütmüşler ve p-n eklemini başarılı bir şekilde elde etmişlerdir (Zhang ve ark., 2010). Üretilen güneş pillerinde 0,35 V' luk açık devre gerilimi ile %0,007 enerji dönüşüm verimi (EDV) elde edilmiştir. Her ne kadar EDV çok yüksek olmasa da, bu değerin çok küçük bir aydınlatılmış alana ve küçük bir p-n bağlantı ara yüzeyine sahip bir nano-telden elde edildiği unutulmamalıdır. 2012 yılında yayınlanan başka bir çalışmada n-tipi 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirin (H2TPyP) üzerinde üst-bırakımlı büyütme yöntemi ile bakır fitalosiyanin (Cu-Pc) tek kristalleri büyütülerek p-n eklemi elde edilmiş ve fotovoltaik parametreler belirlenmiştir (Cui ve ark., 2012). Üretilen nano-tel Cu-Pc içeren cihazda 0,029 mA cm⁻² akım yoğunluğu (J_{SC}), 0,64 V açık devre gerilimi (V_{oc}) ve %23 dolum faktörü (FF) ile %0,08 EDV hesaplanmıştır. İkinci nano yapıyı birinci kristaller üzerinde biriktirmek için çözücüler kullanılarak da benzer girişimlerde bulunulmuştur. Uzun menzilli düzene sahip hetero-eklem içeren kristal filmler, eksitonların ve yük taşıyıcıların geri yük birleşimlerini azaltan sıralı yapıların etkin ayrımı için ara yüzeydeki artışı nedeniyle muhtemelen daha yüksek bir performans sağlamaktadır. Li ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada ikili-tabaka kristal filmler p- ve n-tipi yarıiletken içeren çözeltiler kullanılarak üretilmiştir. Oldukça yüksek bir (%0,46) EDV rapor etmişlerdir (Li ve ark., 2015). Başka bir çalışmada ise, rubren tek kristali ve Al veya LiF/Al elektrodu arasındaki Schottky eklemi benzer şekilde fotovoltaik etki elde etmek için denenmiştir (Karak ve ark., 2014). Bu çalışmada LiF' ün varlığının Al elektrodun çalışma fonksiyonunu azaltarak akımı arttırdığı belirlenmiştir.

Son yıllarda denemesi yapılan diğer bir OGP üretim tekniği ise bir n- veya p-tipi yarıiletken tek kristali ile diğer tipte bir yarıiletkenin ince filmlerinin kullanılmasıdır. Ancak yapılan çalışmalar çok kısıtlıdır. Bu nedenle bu çalışmada güneş pili üretiminde bu yöntem tercih edilmiştir.

17

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar ve Güneş Pili Üretimi

Organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi için öncelikle PVT yöntemi tercih edilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi PVT sisteminde; ısıtma kablolarının yardımıyla, boru içinde buharlaşmaya yetecek sıcaklık bölgesi ve buharlaşan malzemeyi kristalleştirebilecek bir soğutma bölgesi oluşturularak ve buharlaşan malzemenin soğuma bölgesine ilerlemesinde yardımcı inert gaz akışı ile istenen boyutlarda tek kristal elde edilebilmektedir. Şekil 6' da proje kapsamında uygulanan PVT yöntemi görülmektedir.



Şekil 6. Açık sistem PVT yöntemi.

Literatürde diğer yöntemlerle kıyaslandığında rubren (Sigma-Aldrich, %99,9), pentasen (Sigma-Aldrich, %99), tetrasen (Sigma-Aldrich, %99,9), antrasen (Sigma-Aldrich, %99) ve Zn-Pc (Sigma-Aldrich, Dye content %97) organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin üretilebilmesinde bu yöntemin daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. PVT ve diğer yöntemlerle tek kristalleri büyütülen yarıiletkenlerin molekül yapıları Şekil 7' de görülmektedir.



Şekil 7. Tek kristalleri büyütülen yarıiletkenlerin molekül yapıları.

İkili-tabaka güneş pillerinin üretileceği yarı iletken kaplı camlar (indiyum kalay oksit, ITO cam ya da flor doplanmış kalay oksit, FTO cam) seyreltilmiş kral suyu yardımıyla aşındırılmış ve kalıntıların giderilmesi için bir dizi çözücü yardımıyla temizlenmiştir. Temizlik işleminde ITO (15 Ω, Lumtec) ve FTO camlar elektronik cihazların inşa edileceği yüzeylerin temizlenmesinde kullanılan bir deterjan çözeltisi olan Hellmanex (Hellma Analytics) (1:50 oranında saf suyla seyreltilmiş) ile 15 dk boyunca ultrasonik banyoda yıkanmış ve ardından 15 dk boyunca saf suyla durulanmıştır. Morfolojik bozuklukların engellenmesi ve yüzeydeki kirliliklerin giderilmesi için ITO ve FTO camlar sırasıyla aseton, isopropanol ve deiyonize su ile 15'er dk boyunca

ultrasonik banyo yardımıyla temizlenmiş ve azot tabancası yardımıyla kurutulmuştur. Son olarak, yüzeyler 10 dk boyunca oksijen plazma yardımıyla muamele edilmiştir.

Belirlenen ikili-tabaka heteroeklem dizilimli organik güneş pillerinde ilk olarak elektron iletim tabakası kaplanmalıdır. Proje kapsamında bu görev için öncelikle [6, 6]-fenil C61 bütirik asit metil ester (PCBM, Lumtec, %99,5) tercih edilmiştir. PCBM tabakası, ucuz ve kolay bir yöntem olmasından dolayı yüzeye spin-kaplama yöntemi 2000 r.p.m.de 1 dk boyunca ile kaplanmıştır. Hazırlanan çözelti klorobenzen:kloroform (1:1 hac.) karışımı içerisinde %2' lik derişimde hazırlanmıştır. Hazırlanan ince filmler 80°C'ta 30 dk tavlanmıştır.

PCBM kaplı ITO camlar üzerine PVT yöntemi ile büyütülen organik yarıiletkenlerin tek kristalleri laminasyon yöntemi ile tutturulmuştur. Cihaz konfigürasyonu ve laminasyon işleminin şematik gösterimi şekil 8' de görülmektedir.



Şekil 8. Laminasyon işleminin şematik gösterimi.

PVT yönteminin uygulanamadığı bakır fitalosiyanin (Cu-Pc, Sigma-Aldrich, Dye content %99) ve spiro-OMeTAD (Lumtec, %99,5) maddeleri için sırasıyla sprey piroliz ve buhar difüzyon yöntemleri tercih edilmiştir. Şekil 9' da sprey piroliz işleminin şematik gösterimi görülmektedir. İşlem inert azot gazı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9. Sprey piroliz işleminin şematik gösterimi.

Pil üretiminin tamamlanması için son olarak fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle sayıcı gümüş elektrotlar 100 nm kalınlığında kaplanmıştır.

3.2. Araçlar ve Teknikler

Güneş pillerin üretimi azot atmosferinde, su ve oksijenin 0,1 ppm in altında olduğu MBRAUN marka Eldivenli Kutu (Glove Box) sistemi icinde gerceklestirilmistir. Sisteme Leybold marka ısıl metal buharlaştırma sistemi ve döngüsel kaplama sistemi entegredir. Öte yandan havaya hassas olmayan malzemelerin kullanılması durumunda da Vaksis marka metal buharlaştırma sistemi de kullanılmıştır. Üretilen güneş pillerinin ve diyotların akım yoğunluğugerilim (J-V) karakteristikleri herhangi bir koruyucu kaplama işlemine tabi tutulmadan MBraun M200 glovebox entegre ve inert azot atmosferi altında, bilgisayar kontrollü Keithley 2400 potansiyostat kullanılarak elde edilmiştir. J-V eğrileri AM 1.5 koşullarında ATLAS güneş simülatörü ile elde edilmiştir. Elde edilen veriler LabView ile hazırlanmış veri işleme programı yardımıyla kaydedilmiştir (Şekil 10). Elde edilen tek kristallerin yapı aydınlatmasında Bruker New Advance D8 marka X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Hazırlanan güneş pillerinin ince film ve tek kristal karakterizasyonları NT-MDT AFM NTEGRA Solaris marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile yarı-temaslı metotta ve iScope Euromex optik mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Optik absorpsiyon çalışmaları ise Shimadzu UVmini-1240 UV-Görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan ince filmlerin ve tek kristallerin kalınlıkları bir temaslı profilometre (NanoMap-500LS 3D Stylus) ile ölçülmüştür.



Şekil 10. Güneş pillerinin üretiminin ve ölçümünün yapıldığı inert ve kuru atmosfer (Glove Box) sistemi.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Rubren Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.1.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Organik rubren materyali, fiziksel buhar taşıma sistemi vasıtasıyla tek kristal halinde büyütüldü. Sıcaklık buharlaşma bölgesinde 300°C ayarlandı ve testler aynı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Şekil 11' de PVT sisteminde rubren için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği görülmektedir. Farklı sıcaklık bölgeleri elde edilen tek kristalin elektriksel, yapısal ve morfolojik özelliklerini değiştirdiği için sistem boyunca sıcaklığın kontrolü oldukça önemlidir. Ayrıca aynı inert gaz akış hızında olsa bile farklı bölgelerde oluşan kristallerin kalınlıkları farklılık göstermektedir. Bu nedenle büyütülen tek kristallerin uygun kalınlıklarda hazırlanması için sistemde aynı yerlerdeki tek kristallerin alınması gerekmektedir. Yardımcı parametre olan argon gazı, değişken parametre olarak kullanılmıştır. Büyütülen tek kristalin kalınlığında uygun değerlere inilebilmesi için inert argon gaz akış hızı farklı hızlara ayarlanmıştır. Gaz akış hızının istenilen değerlere ayarlanmasında düşük hacimli cam tüplü şamandralı debimetre (VF-DH800-A3 marka ve modelli) kullanılmıştır. Kullanılan debimetre 1,6-6,0 L/saat aralığında akış hızını ölçmek için tasarlanmıştır.



Şekil 11. PVT sisteminde rubren için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği.

Şekil 12 (a) ve (b) rubren yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Optik mikroskop görüntülerinden görüldüğü gibi molekül için altıgen yapıların

oluşumu gözlenmiştir. Düz ve pürüzsüz organik tek kristaller oluşmuştur ve çizgi benzeri yapılar bulunmamaktadır. Oluşan tek kristallerin büyüklükleri farklılık göstermektedir. Güneş pili denemelerinde sayıcı elektrotların kaplanabilmesi için büyük ve ortalama kalınlıkta tek kristaller kullanılmıştır.



Şekil 12. (a) ve (b) rubren yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 13 (a) ve (b) rubren yarıiletkeninin tek kristallerinin AFM görüntülerini ve AFM yazılımıyla elde edilen basamak yüksekliklerini göstermektedir. Rubren tek kristali yüzeyinde 5 nm (en üst) yüksekliklerinde iyi ayrılmış moleküler basamaklar görülmektedir. AFM görüntüleri, katman aralığına karşılık gelen basamak yüksekliği ile kristalin iyi yük taşıması için gereken yüksek kaliteyi doğrulayan moleküler basamakları ortaya koymaktadır (McGarry ve ark., 2013).



Şekil 13. Rubren yarıiletkeninin tek kristallerinin **(a)** iki-boyutlu (2D) ve **(b)** üç-boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Cihaz uygulama çalışmalarına geçmeden önce katı hal paketlenmesini doğrulamak için büyütülen kristaller X-lşınları Difraktometresi (XRD) tekniğiyle analiz edildi. Şekil 14' te 4 farklı gaz akış hızı (1,6 L/sa, 3,0 L/sa, 4,0 L/sa ve 6,0 L/sa) altında PVT yöntemiyle büyütülmüş rubren tek kristallerinin XRD desenleri bulunmaktadır. Literatüre bakıldığında, tek kristal XRD sonuçlarında tabanın düz olması, piklerin keskin ve net bir görüntü oluşturması beklenir. Görüldüğü gibi tüm akış hızlarında büyütülen rubren yarıiletkenlerinin tek kristal olarak büyütülmesinin başarıyla gerçekleştiği söylenebilir (McGarry ve ark., 2013). Şekil 14' te görülen rubren tek kristalleri için 3 L/sa gaz akış hızı ile elde edilen tek kristal hariç (safsızlıkların etkisiyle olduğu söylenebilir) 6.55°'deki en güçlü kırınım piki (1 0 0) kristal düzlemine karşılık gelmektedir. Diğer eşdeğer periyodik pikler ise sırasıyla (2 0 0), (3 0 0), (4 0 0), (5 0 0), (6 0 0) ve (7 0 0) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Zeng ve ark., 2007). Tek kristallerin farklı akış hızlarında ve farklı kalınlıklarda büyütülmesine rağmen piklerin görüldüğü noktalar hemen hemen aynıdır. Grafiklere bakıldığında akış hızındaki değişimin kristal yapısında büyük fark yaratmadığını söylenebilmektedir.



Şekil 14. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen rubren tek kristallerinin XRD desenleri.

Aynı zamanda büyütülen tüm tek kristallerin düzlemler arası mesafeleri (d) hesaplanmış ve bulunan düzlemler arası mesafeler literatürdeki düzlemler arası mesafelerle

karşılaştırılmıştır. Rubren tek kristalleri için hesaplanan XRD verileri Çizelge 1' de verilmiştir. En şiddetli pikler literatürle uyumlu olarak (I/I₀=%100) 1 0 0 düzelminde elde edilmiş ve d_{1 0 0} mesafesi 12-13 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç AFM görüntülerinde elde edilen basamak yükseklikleri ve literatür ile uyumludur.

		1,6 L/sa			3 L/sa	
hkl	2θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
100	6,689	100,0	13,203	6,966	15,5	12,256
200	13,269	0,9	6,667	13,695	19,3	13,873
300	19,881	13,4	4,462	20,289	91,7	4,769
400	26,573	2,7	3,352	26,982	57,9	3,327
500	33,354	0,1	2,684	33,755	8,8	2,614
600	40,296	1,8	2,236	40,647	100,0	2,205
700	47,322	1,0	1,919	47,818	10,3	1,909

Çizelge 1. Rubren tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri.

		4 L/sa			6 L/sa	
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
100	7,044	100,0	12,539	6,685	100,0	13,211
200	13,615	1,0	6,498	13,264	1,2	6,669
300	20,222	14,3	4,388	19,878	15,4	4,463
400	26,907	2,9	3,311	26,572	3,0	3,352
500	33,685	0,1	2,659	33,344	0,2	2,685
600	40,608	0,7	2,219	40,255	7,8	2,239
700	47,631	0,2	1,908	47,321	1,4	1,919

Moleküler düzenlemedeki değişikler malzemenin hem absorbansında hem de dolaylı olarak enerji bant boşluklarında değişikliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle öncelikli olarak absorbans değerleri kıyaslanmıştır. Şekil 15 4 farklı gaz akış hızında büyütülen rubren tek kristallerinin UV-Vis bölgedeki absorbans eğrilerini göstermektedir.


Şekil 15. Rubren tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri.

Absorbans değerlerine bakıldığında 500-800 nm dalga boyu aralıklarında en yüksek absorpsiyonu 4 L/sa gaz akış hızı altında büyütülen rubren tek kristallerinin yaptığı görülmektedir. Daha fazla sayıda fotonun absorplanması daha fazla ara yüzey yük ayrımı sağlayacağından, enerji dönüşüm veriminin yüksek olacağı öngörülebilir. Bununla birlikte üretilen bir güneş pilinde temas eden tabakaların enerji bant aralıklarının uyumlu olması yük transferi açısından oldukça önemli olduğundan UV-Vis absorbans değerleri üzerinden Taucçizimi yardımıyla enerji bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 16' da görülmektedir. PCBM tabakasına en yakın enerji bant aralığı 3 L/sa gaz akış hızı ile büyütülen kristaller göstermektedir. Bu sonuçlara bakarak en yüksek EDV' lerin 3 ve 4 L/sa gaz akış hızı ile elde edilebileceği varsayılabilir.



Şekil 16. Tauc-çizimi ile elde edilen rubren enerji bant boşluğu (Eg) değerleri.

4.1.2. Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar

Bir numunenin direnci ve iletkenliği, malzemenin sadece içsel elektriksel iletkenliğine değil aynı zamanda ölçülen numunenin kristalliği, fiziksel şekline ve çevresel etkenlere de bağlıdır. Numunenin iletim kanallarının uzunluğunu ve enine kesit alanı da bu nedenle oldukça önemlidir. Özellikle iletim kanallarının şekli düzensizse, doğru bir şekilde ölçülmesi zor ve sıklıkla sistematik hatalar ortaya çıkarır. Bu nedenle elde edilen kristallerin ve ince filmlerin direnci birbirinden farklılık gösterecektir. Eğer numunenin direnci, kontakların toplam direnciyle karşılaştırılabilir bir değerdeyse veya daha küçükse, dört nokta temaslı metot kullanılmalıdır. Özellikle tek kristal malzemelerde kristal büyüklüğü yeterliyse dört nokta temaslı ölçüm idealdir (Sun ve ark., 2016).

Rubren yarıiletkeninin fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle kaplanan ince filmlerinin ve PVT yöntemiyle büyütülen tek kristallerinin profilometre yardımıyla ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik değerleri Çizelge 2' de verilmiştir. Proje kapsamında seçilen organik yarıiletkenlerin moleküller arası etkileşim ve yapısal-elektriksel özelliklerin anlaşılması yüksek performanslı organik elektroniklerin geliştirilmesi ve temel yöntemlerin belirlenmesinde oldukça önemlidir. Çizelge 2' de görüldüğü gibi kristal yapının düzenlenmesi üretilen kristalin kalınlığını etkilemesinin yanında özellikle elektriksel iletkenlik üzerinde büyük etkiye sahiptir.

PVD yönteminde kalınlık kolaylıkla istenilen değere ayarlanabiliyor olsa da ince film oluşumundan gelen yapısal bozukluklar elektriksel özellikler üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Moleküler olarak düzenli olan tek kristallerin fotovoltaik uygulama sırasında yük ayrımında daha başarılı olacağı beklenmektedir. Seçilen 4 farklı inert gaz akış hızı altında büyütülen tek kristallerin iletkenlik değerleri birbirinden farklılık göstermektedir. Organik tek kristallerde, moleküller arası paketlenme zayıf moleküller arası etkileşimler nedeniyle dahili/harici kafes gerilimleri ile değiştirilebilir ve sonuç olarak kristal yapıdaki yük transferinin modülasyonuna olanak tanınabilir. Rubren yarıiletkenin tek kristalinin büyütülmesinde Çizelge 2' den yola çıkılarak hem istenilen kalınlık hem elektriksel özellikler açısından en uygun koşulların 3 L/sa argon gaz akış hızında gerçekleştiği söylenebilir.

Çizelge 2. Rubren ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik değerleri.

Yöntem		Kalınlık (nm)	İletkenlik (s cm ⁻¹)
PVD		200	8.97×10 ⁻²
(İnce Film)			0,01
	Gaz Akış Hızı (L/sa)		
	1,6	390	1,21x10 ⁻⁴
(Tok Kristol)	3	200	2,95x10 ⁻⁴
(Tek Kiistai)	4	800	2,22x10 ⁻⁴
	6	855	2,50x10 ⁻⁴

Fotovoltaik performans üzerine gaz akış hızının etkisini araştırmak amacıyla 4 farklı akış hızında büyütülen rubren tek kristalleri kullanılarak PCBM üzerine ikili-tabaka güneş pilleri imal edilmiştir. Şekil 17, akım yoğunluğu-gerilim (J-V) eğrilerini göstermektedir. J-V eğrilerinden elde edilen cihaz fotovoltaik performans parametreleri, Çizelge 3' te verilmektedir. PVD yöntemiyle hazırlanan rubren ince filmi ile üretilen kontrol cihazı, kısa devre olduğundan %0,00' lık bir enerji dönüşüm verimi (EDV, **ŋ**) vermiştir. Yani 200 nm kalınlığa sahip rubren ince filmi ile üretilen güneş pillerinde film iletkenliği yüksek olduğu halde ara yüzeyde gerçekleşen elektron-boşluk yük ayrımı tek kristallere göre daha kötü olduğundan verim kaydedilememiştir. Kontrol cihazı en yüksek EDV' ni veren rubren tek kristali ile üretilen kalınlığa göre hazırlanmıştır. Rubren ince filminin kalınlığı ve kaplama hızı değiştirilerek yük ayrım özellikleri değiştirilerek fotovoltaik karakteristikler iyileştirilse bile tek kristal ikili tabak güneş pilleri ile sağlıklı bir kıyas yapılamayacaktır. En yüksek iletkenliğe sahip rubren tek kristal yarıiletkenleri 3 L/sa argon gaz akış hızında büyütüldüğü için bu koşullar altında büyütülen tek kristaller

kullanılarak üretilen güneş pili, 0,733 V' luk V_{oc}, 1,17 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %36,1'lik FF ile %0,31'lik en yüksek EDV' ye ulaşmıştır. Cihaz performansları arasındaki bu önemli farklılık, farklı gaz akış hızlarında büyütülen rubren tek kristallerinin iletkenliğindeki iyileşmeye bağlanabilir. 1,6, 4 ve 6 L/sa gaz akış hızı altında büyütülen tek kristallerin iletkenliklerindeki farklılığa bağlı olarak beklendiği gibi üretilen J_{sc} değerleri de düşüş göstermiştir. Özellikle yüksek film kalınlığına sebep olan 4 ve 6 L/sa' lik gaz akışında büyütülen rubren tek kristalleri ile üretilen güneş pillerinde FF değerlerinin ciddi bir düşüş gösterdiği söylenebilir. Bu durum, film kalınlığının artışıyla yük ayrımı ve transferinin zorlaştığını, aynı zamanda filmler arasındaki temas problemlerinin arttığını göstermektedir.

Çizelge 3. Rubren ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.

Yöntem		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
	Kalınlık				
PVD (İnce	200 nm	_	_	_	0,000
Film)	200 mm				(Kısa devre)
	Gaz Akış Hızı (L/sa)				
PVT (Tok	1,6	0,805	0,21	39,97	0,066
Kristal)	3	0,733	1,17	36,09	0,309
	4	0,346	0,36	29,21	0,037
	6	0,109	4,08x10 ⁻⁵	26,00	1,16x10 ⁻⁶



Şekil 17. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen rubren tek kristalleriyle üretilen ITO/PCBM/Rubren/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri.

Rubren için farklı gaz akış hızlarında elde edilen tek kristallerin özelliklerinin aydınlatılması literatürde bulunmamaktadır. Bu açıdan yapılan çalışma özgün hale gelmektedir. Elde edilen sonuçlar "Growth of Rubrene Single Crystal by Physical Vapor Transport and Its Application on Organic Solar Cell" başlığıyla II. International Science and Academic Congress'19 toplantısında sunulmuştur.

4.2. Antrasen Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.2.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Antrasen yarıiletkeninin tek kristalleri de rubren gibi PVT yöntemi ile 4 farklı akış hızında büyütülmüştür. Şekil 18' de sıcaklık dağılım grafiği verilmiştir.



Şekil 18. PVT sisteminde antrasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği.

Antrasen yarıiletkeninin tek kristalleri PVT yöntemi ile büyütülmüştür. Şekil 19 (a) ve (b) antrasen yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri görülmektedir. Rubren kristallerine benzer olarak düz ve pürüzsüz organik tek kristaller oluştuğu belirgindir. PVT sistemindeki kapsüllerin farklı bölümlerinde ve farklı argon akış hızları altında kristal boyutları değişkenlik göstermiştir. Rubrene kıyasla çok daha büyük tek kristaller elde edilmiştir.



Şekil 19. (a) ve (b) Antrasen yarıiletkeni tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 20 (a) ve (b) antrasen tek kristallerinin AFM görüntülerini ve basamak yüksekliklerini göstermektedir. Tek kristal yüzeyinde 15-20 nm yüksekliklerinde moleküler basamaklar görülmektedir. AFM görüntülerine bakılarak yüksek kaliteli tek kristallerin elde edildiği söylenebilir.



Şekil 20. Antrasen yarıiletkeninin tek kristallerinin **(a)** iki-boyutlu (2D) ve **(b)** üç-boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Şekil 21' de farklı akış hızlarında büyütülen antrasen tek kristallerinin XRD desenleri görülmektedir. Antrasen tek kristallerinden gelen yansımaların dar ve eşit olduğu görülmektedir. Güçlü bir d₀₀₁ tepe noktası ve eşdeğer tepe noktaları gözlemlenmiştir. Bu sonuç açıkça, antrasen tek kristallerinin her türlü (0 0 1) düzlem ile uzun mesafeli bir tutarlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Bu desenler kristal kafeslerinde yüksek derecede bir moleküler düzen olduğunu ortaya koymaktadır (Postnikov ve Chertopalov, 2015).



Şekil 21. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen antrasen tek kristallerinin XRD desenleri.

Hesaplanan düzlemler arası mesafelere (Çizelge 4) bakıldığında literatürle uyumlu olarak en şiddetli piklerin tüm akış hızlarında (I/I0=%100) (0 0 1) düzleminde elde edilmiş ve d_{001} mesafesi 8-9 nm olarak hesaplanmıştır.

		1,6 L/sa			3 L/sa	
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
001	9,771	100,0	9,100	10,087	100,0	8,762
002	19,369	16,4	4,579	19,740	19,1	4,494
003	29,174	3,6	3,059	29,533	3,8	3,022
004	39,239	1,1	2,294	39,511	4,1	2,277
005	49,555	1,0	1,838	49,930	0,3	1,825
		4 L/sa			6 L/sa	
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
001	10,117	100,0	8,736	10,089	100,0	8,760
002	19,774	28,7	4,486	19,752	12,8	4,491
003	29,569	8,1	3,019	29,585	1,1	3,017
004	39,621	1,9	2,273	39,618	1,1	2,273

Çizelge 4. Antrasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri.

Şekil 22 antrasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri görülmektedir. Antrasen molekülü rubren yarıiletkeni gibi renkli bir yapıda olmadığından görünür bölgede (400-800 nm arası) absorbansı oldukça düşmektedir. 450-600 nm aralıklarına baktığımızda en yüksek absorbansı 4 ve 6 L/sa akış hızlarında büyütülen tek kristallerin yaptığı görülmektedir. Bu durum film kalınlığının artışı ile yorumlanabilir.



Şekil 22. Antrasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri.

Absorbans verilerinden yola çıkılarak enerji bant aralıkları hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 23' te verilmiştir. E_g değerleri antrasen yarıiletkeni için büyük farklılıklar göstermemiştir. Bu nedenle güneş pili verimlilikleri üzerine en büyük etkiyi kristal saflığı, iletkenliği ve kalınlığı etkileyecektir. UV-Vis eğrileriyle uyumlu olarak birbirine yakın çıktığı söylenebilir.



Şekil 23. Tauc-çizimi ile elde edilen antrasen Eg değerleri.

4.2.2. Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar

Antrasen yarıiletkenin PVD ve PVT yöntemleri kullanılarak hazırlanan ince filmleri ve tek kristallerinin kalınlık ve iletkenlik değerleri Çizelge 5' te verilmiştir. PVD yöntemiyle kaplanan organik ince filmin iletim ve absorbans sonrası yük ayrım özelliklerinin daha verimli olmasının sağlanması amacıyla rubren ince filminde olduğu gibi 200 nm kalınlığa sahip olması sağlanmıştır. Yine rubren yarıiletkenine benzer olarak belirlenen dört farklı akış hızıyla büyütülen tek kristaller ile ince filmin iletkenlik değerlerine bakıldığında ince filmin iletkenliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. İletkenlik değerleri daha düşük olsa dahi tek kristal antrasenlerin hücresel düzenlenmeden kaynaklı ara yüzeyde gerçekleşen yük ayrımı ve sonrasında elektron-boşluk çiftlerinin iletiminin çok daha iyi olacağı öngörülebilir. Gaz akış hızının kafes gerilimleri üzerinde büyük etkisi olduğundan iletkenlik ve kalınlık değerlerinin birbirinden farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Güneş pili üretiminde kullanılacak yarıiletkenin sadece yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olması yeterli değildir. Bunun yanında uzun elektron ve boşluk difüzyon uzunluğuna da sahip olmalıdır. İyi bilindiği gibi p-tipi kristal yapılar uzun boşluk uzunluğu göstermektedir. Bu nedenle ince filmlerine nazaran güneş pili denemelerinde daha iyi sonuç verecektir. İkili-tabaka güneş pillerinde istenilen en önemli özelliklerden biri her bir tabakanın optimum bir inceliğe sahip olmasıdır. Farklı gaz akış hızlarında yapılan denemelere bakılarak hem iletkenlik hem de kalınlık olarak en iyi sonuçların 3 ve 4 L/sa hızlarında olduğu belirlenmiştir.

Yöntem		Kalınlık (nm)	İletkenlik (s cm ⁻¹)
PVD (İnce Film)		200	1,03×10⁻¹
	Gaz Akış Hızı (L/sa)		
	1,6	980	1,57x10 ⁻⁴
PVT (Tek Kristal)	3	670	1,80x10 ⁻⁴
	4	1380	1,67x10 ⁻⁴
	6	1500	1,72x10 ⁻⁴

Çizelge 5. Antrasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik değerleri.

PCBM üzerine lamine edilen tek kristallerin güneş pili performanslarının incelenmesi amacıyla fotovoltaik karakteristikleri belirlenmiştir. Şekil 24' de elde edilen J-V eğrileri görülmektedir. Eğrilerden ekstrakte edilen fotovoltaik karakteristikler Çizelge 6' da görülmektedir. İnce film antrasen ikili tabak güneş pili %0,00' lık EDV kaydetmiştir. Tek kristal

güneş pillerinde ince film ikili-tabaka yapısının geliştirilmesi ve morfolojiden kaynaklarının ara yüzey temazsızlıklarının önüne geçilmesi gerekmektedir. Farklı argon akış hızlarında büyütülen antrasen tek kristallerinin iletkenlik değerlerinin arasında çok büyük fark olmamasından dolayı fotovoltaik performansı etkileyen temel parametrelerin kalınlık ve tek kristallerin yeterince büyütülmesi olduğu söylenebilir. Çok yüksek akış hızlarında sistem içerisinde sürüklenen yarıiletken buharının artmasından dolayı kristal büyümesinin yanal kesit üzerinden daha fazla büyüdüğü görülmektedir. Bu nedenle çok yüksek kalınlığa sahip antrasen tek kristali ile üretilmiş güneş pili ara yüzeyinde geri yük birleşiminin arttığı ve sonuç olarak elde edilen Voc değerinin düştüğü belirlenmiştir. Ancak antrasen yarıiletkeninin absorbans değerinin düşük olmasından dolayı çok ince tek kristaller yük ayrımını sağlayabilecek kadar foton absorplamayabileceği göz önünde bulundurulduğunda çok ince antrasen tek krisallerinde yüksek J_{sc} elde edilememesi sorunu doğmaktadır. En yüksek J_{sc} değerine sahip olan 4 L/sa argon akış hızında büyütülen tek kristaller ile elde edilmiştir. Bu durum sadece iletkenlik değil, morfolojik ve absorplanan fotonların da elde edilen verim üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Bu koşullarda büyütülen tek kristaller kullanılarak üretilen güneş pili, 0,114 V' luk V_{oc}, 8,46 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %35,7'lik FF ile %0,34'lük en yüksek EDV' ye ulaşmıştır. Ancak yüksek kalınlığın sebep olduğu düşük FF değeri, J_{sc} değeri yükseltilebilse bile ara yüzey temas probleminin ve yük ayrımı sonrası oluşan boşlukların tuzaklanması sorununun attığını göstermektedir.

Yöntem		V _{oc} (V)	J₅c (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
	Kalınlık				
PVD (İnce	200 nm	-	_	-	0,000
Film)					(Kısa devre)
	Gaz Akış Hızı				
	(L/sa)				
PVT	1,6	0,183	0,132	32,55	0,008
(Tek	3	0,152	0,008	41,64	5,06x10 ⁻⁴
Kristal)	4	0,114	8,456	35,73	0,344
	6	-	-	-	0,000 (Kısa devre)

Çizelge 6. Antrasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.



Şekil 24. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen antrasen tek kristalleriyle üretilen ITO/PCBM/Antrasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri.

PVT yöntemiyle büyütülen antrasen tek kristallerinin oldukça kalın olmasından dolayı elde edilen ikili-tabaka güneş pilli verimleri oldukça düşük olmaktadır. Tek kristal kalınlığının arttırdığı iç seri direnç ve olası gerçekleşen geri yük birleşimlerinin engellenmesi için kalınlığın düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla PVT yöntemi yerine anti-çözücü yöntemi geliştirilebilir.

4.3. Pentasen Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.3.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Pentasen tek kristallerinin büyütülmesinde tercih edilen PVT yönteminde ısıtıcı telin bağlanma mesafesine göre elde edilen sıcaklık dağılım grafiği Şekil 25' de verilmiştir.



Şekil 25. PVT sisteminde pentasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği.

Pentasen tek kristallerinin optik mikroskop ile alınan görüntülerine (Şekil 26 (a) ve (b)) bakıldığında elde edilen tek kristal boyutlarının daha küçük, aynı zamanda daha kırılgan yapıda olduğu görülmektedir. Tek kristallerin sınırlarına bakıldığında oldukça çapaklı bir yapıda olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, soğuma bölgesinde birbirinden bağımsız çok sayıda küçük tek kristalin oluşmasıdır.



Şekil 26. (a) ve (b) Pentasen yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 27 (a) ve (b) pentasen yarıiletkeninin tek kristallerinin AFM görüntülerini ve basamak yüksekliklerini göstermektedir. Rubren ve antrasen tek kristalleri ile kıyaslandığında basamak yüksekliklerinin daha sık ve birbirine yakın olduğunu görülmektedir. Bu da kristal büyümesi sırasında daha kolay kırılmalara sebep olabilmektedir. Pentasen tek kristali yüzeyinde

ortalama 1-1,5 nm (en üst) yüksekliklerinde iyi ayrılmış moleküler basamaklar görülmektedir. Kısa moleküler basamaklar iyi yük ayrımını sağlasa da güneş pili üretiminde laminasyon işlemini zorlaştırmaktadır. Ayrıca kırılgan yapısından dolayı dört noktalı iletkenlik ölçümü tek kristal üzerinde kırılmaları arttıracağından, iletkenlik değerlerinin belirlenmesi neredeyse imkânsızdır.



Şekil 27. Pentasen yarıiletkeninin tek kristallerinin **(a)** iki-boyutlu (2D) ve **(b)** üç-boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Şekil 28' de farklı akış hızlarında büyütülen pentasen tek kristallerinin XRD desenleri görülmektedir. Dört farklı akış hızında büyütülen tüm tek kristaller için kafes parametrelerinde 0 0 1 düzleminde birbirine paralel hizalanmalar görülmektedir. En şiddetli pikler 6° civarında elde edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak kırınım pikleri çok keskindir, bu da çok kaliteli pentasen tek kristallerinin elde dildiğini göstermektedir (Ohashi ve ark., 2010).

Çizelge 7' de verilen pentasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verilerine bakıldığında d₀₀₁ kafes düzleminde yaklaşık 14 Å' boşluklar olduğu görülmektedir. Elde edilen pikler 0 0 1 düzlemine yansıma olarak endekslenebilen [0 0 l] vektörü ile güçlü bir yönelimsel hizalanmayı göstermektedir (Cheng ve ark., 2007).



Şekil 28. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen pentasen tek kristallerinin XRD desenleri.

	1,6 L/sa			3 L/sa		
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 θ _{exp} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
001	6,362	100	13,883	6,226	100	14,184
002	11,984	74,2	7,379	12,006	18,1	7,366
003	17,760	68,0	4,989	17,792	36,4	4,981
004	23,620	9,2	3,764	23,614	6,5	3,764
005	29,478	10,1	3,028	29,491	7,5	3,026

Çizelge 7. Pentasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri.

		4 L/sa			6 L/sa	
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
001	6,249	100,0	14,133	6,231	100,0	14,173
002	11,998	14,8	7,371	11,794	8,6	7,385
003	17,780	17,7	4,985	17,735	13,9	4,997
004	23,610	3,0	3,765	23,558	1,5	3,773
005	29,529	1,3	3,023	29,431	1,8	3,032

Pentasen tek kristalleri için kaydedilen UV-Vis absorbans eğrilerine bakıldığında (Şekil 29) 300-400 nm aralığında en yüksek absorbans 6 L/sa akış hızında elde edilirken, 400-800 nm aralığında 1,6 L/sa gaz akış hızında büyütülen tek kristallerde elde edilmiştir. Eğriler kendi aralarında kıyaslandığında genel bir eğilim olduğu, sadece 6 L/sa akış hızında büyütülen tek kristalin farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Buna sebep olarak kalınlığın yükselmesi gösterilebilir.



Şekil 29. Pentasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri.

E_g değerlerinin belirlenmesi için absorbans verilerine Tauc-çizimi yapılmış ve sonuçlar Şekil 30' da verilmiştir. 3 L/sa akış hızında büyütülen tek kristaller kristallerin dışında E_g değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. Bu farklılık PVT yönteminde oluşabilecek safsızlıkların varlığıyla açıklanabilir.



Şekil 30. Tauc-çizimi ile elde edilen pentasen Eg değerleri.

4.3.2. Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar

Pentasen yarıiletkenin PVD ve PVT yöntemleri kullanılarak hazırlanan ince filmleri ve tek kristallerinin kalınlık ve iletkenlik değerleri Çizelge 8' te verilmiştir. Referans olarak spin kaplama yöntemiyle üretilen organik ince filmin 200 nm kalınlığa sahip olması sağlanmıştır. Diğer iki organik yarıiletkenin tek kristallerinin büyütüldüğü gaz akış hızları referans alınarak elde edilmiş pentasen tek kristallerinin dört noktalı iletkenlik ölçümleri sonuçlarına bakıldığında 3 L/sa argon akışı altında elde edilen tek kristalin en yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. İletkenlik değerine ek olarak fotonların absorplanmasının ardından başarılı bir yük ayrımı ve enerji dönüşüm verimi elde edilebilmesi için iyi ayrılmış moleküler düzenleme gerekmektedir. Bu nedenle hem maksimum incelik hem de laminasyon işlemine dayanıklı bir tek kristal elde edilmelidir. Tek kristallerin oldukça ince olmasından kaynaklı olarak üretilen güneş pillerinde verim elde edilmesi temelinde kırılmayan pentasen tek kristallerine ve çapaksız kristal sınırlarının elde edilmesine dayanmaktadır. Farklı gaz akış hızlarında yapılan denemelere bakılarak hem iletkenlik hem de kalınlık olarak en iyi sonuçların 1,6 ve 3 L/sa hızlarında olduğu belirlenmiştir. Diğer yariiletkenlerde olduğu gibi özellikle tek kristal kalınlığı üzerindeki gaz akış hızının etkisi görülmektedir. İletkenlik ölçümü yapılırken tek kristallerin 4

noktalı ölçüm sistemi problarına dayanıksız olması ve kristallerin kırılması dolayısıyla ölçümde hataların olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 8. Pentasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik değerleri.

Yöntem		Kalınlık (nm)	İletkenlik (s cm ⁻¹)
PVD (İnce Film)		200	8,16×10⁻¹
	Gaz Akış Hızı (L/sa)		
	1,6	260	2,44x10 ⁻⁴
PVT (Tek Kristal)	3	290	2,50x10 ⁻⁴
	4	560	2,13x10 ⁻⁴
	6	610	1,02x10 ⁻⁴

PCBM üzerine lamine edilen pentasen tek kristallerin güneş pili performansı incelenmesi amacıyla fotovoltaik karakteristikleri belirlenmiştir. Şekil 31' de elde edilen J-V eğrileri görülmektedir. Eğrilerden ekstrakte edilen fotovoltaik karakteristikler Çizelge 9' da görülmektedir. İnce film pentasen ikili tabak güneş pili %0,00' lık EDV göstermiştir. Referans olarak üretilen ince film güneş pillerinin kısa devre olmasına sebep tek kristallerle üretilen cihazların çok daha yüksek J_{sc} sağlamasıdır. 2018 yılında yapılan bir çalışmaya bakıldığında 50 nm TPB (N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine) tek kristalleri ve PCBM ile üretilen ikili tabaka güneş pillerinin verimi %0,00835 olarak kaydedilmiştir. Buna karşılık olarak TPB ince filmiyle üretilen güneş pillerinin verimi %0,00580 olarak hesaplanmıştır (Zhao ve ark., 2018). Tekli kristalli cihazların J_{sc} 'sinin ince filmli cihazlardan çok daha yüksek olduğunu belirtmek gerekir ki bu da tekli kristalli verici-alıcı hetero-eklemlerin çok daha yüksek yoğunluklu bir foto-akım ürettiğini doğrular.

Üretilen güneş pillerinin verimleri inert gaz akış hızına göre kıyaslandığında, ince pentasen tek kristalleri ile üretilen güneş pillerinin veriminin ölçülemediği, dolayısıyla kısa-devre yaptığı varsayılmıştır. Bu durum optik mikroskop görüntülerinde görülen kırılmalar ile açıklanabilir. Laminasyon işlemi sırasında zarar gören pentasen tek kristallerinde boşluk transferi gerçekleşememekte, dolayısıyla foto-akım elde edilememektedir. Ayrıca tek kristal üzerinde oluşan kırılmalar sayıcı elektrotlarla temas problemi doğuracak ve tuzaklama nedeniyle uygulanan gerilime karşılık sağlıklı akım yoğunluğu değerleri elde edilemeyecektir. 6 L/sa argon akışı altında büyütülen en kalın tek kristaller ile üretilen ikili-tabaka güneş pili, 0,467 V' luk V_{oc}, 0,120 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %35,07'lik FF ile %0,0197' lik en yüksek EDV'ye ulaşmıştır.

Ancak yüksek kalınlığın sebep olduğu düşük FF değeri, pentasen tek kristali ile üretilecek güneş pilinin verimliliğinde oldukça sınırlayıcı bir parametredir.

Çizelge 9. Pentasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.

Yöntem		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
	Kalınlık				
PVD (İnce Film)	200 nm	-	-	-	0,000
	Gaz Akış Hızı (L/sa)				
PVT	1,6	-	-	-	0,000
. v. (Tek Kristal)	3	-	-	-	0,000
(Tek Kristal)	4	-	-	-	0,000
	6	0,467	0,120	35,07	0,0197



Şekil 31. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen pentasen tek kristalleriyle üretilen ITO/PCBM/Pentasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri.

Bilindiği gibi PVT yönteminde kullanılan ısıtma kablolarının sarım şekli ve soğuma bölgesindeki mesafe değişimi farklı şekillerde tek kristal büyümesini sağlayabilir. Yaptığımız çalışmalar sırasında Şekil 32' de görülen iğne yapılı pentasen tek kristallerin büyüdüğü tespit edilmiştir. Her ne kadar güneş pili denemelerinde sayıcı elektrotların yüzeye sığmaması nedeniyle güneş pili denemeleri başarısızlıkla sonuçlandıysa bile, bu kristalleri transistör uygulamalarının yapılması planlanmaktadır.



Şekil 32. İğne yapılı pentasen tek kristalleri.

4.4. Tetrasen Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.4.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Tetrasen tek kristallerinin büyütülmesinde tercih edilen PVT yönteminde ısıtıcı telin bağlanma mesafesine göre elde edilen sıcaklık dağılım grafiği Şekil 33' te görülmektedir. Sıcaklık dağılım grafiğine bakıldığında tetrasen yarıiletkeninin rubren, antrasen ve pentasene kıyasla buharlaşma bölgesinde daha düşük sıcaklıkta buharlaştığı görülmektedir. Bu nedenle PVT yönteminde 4 L/sa ve üzerindeki gaz akış hızlarında buharlaşan tetrasenin iç ampülün dışarısına sürüklendiği ve bu bölgelerde kristallendiği belirlenmiştir. Bu durum elde edilen tek kristallerin kirlenmesine ve birbirinden uzak noktalarda küçük kristallerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle tetrasen yarıiletkeni için 1,6, 2 ve 3 L/sa argon akış hızlarının kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 33. PVT sisteminde tetrasen için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği.

Tetrasen tek kristallerinin optik mikroskop ile alınan görüntüleri Şekil 34 (a) ve (b)' de verilmiştir. Görüntüler göstermektedir ki, tek kristal boyutları oldukça büyük olmasına rağmen diğer kristallere göre sınırları oldukça kalındır. Bunun sebebi düşük sıcaklıkta buharlaşan moleküllerin kolaylıkla sürüklenmesi ve elde edilen tek kristallerin çevresinde yeterince büyüyemeden çekirdeklenme sonucu yeni kristaller oluşması olabilmektedir. Özellikle tek kristallerin sınırlarının bu nedenle oldukça çapaklı olduğu görülmektedir.



Şekil 34. (a) ve (b) Tetrasen yarıiletkeni için üretilen tek kristallerin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 35 (a) ve (b)' de tetrasen tek kristallerinin AFM görüntüleri ve basamak yükseklikleri verilmiştir. Adacık ve çukur olmayan geniş basamakların varlığı, tetrasen tek kristallerinin neredeyse hiçbir kusur olmadan büyütüldüğünü göstermektedir. Tüm basamakların yüksekliği

1,0-1,5 nm civarındadır ve monomolekülerdir. Görüldüğü gibi yönelimlerin hemen hemen tümü birbirine paraleldir.



Şekil 35. Tetrasen yarıiletkeninin tek kristallerinin **(a)** iki-boyutlu (2D) ve **(b)** üç-boyutlu (3D) AFM görüntüleri.

Şekil 36 PVT yöntemiyle farklı gaz akış hızları altında büyütülen tetrasen kristallerinin XRD desenlerinin karşılaştırmasını göstermektedir. Tüm akış hızları altında elde edilen XRD piklerinin benzer açılarda ve literatürde bilinen triklinik yapı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Gaz akış hızlarının değişmesi sonucu tek kristallerin sistem içerisinde büyüdüğü noktalar değişse bile faz geçişlerinin gerçekleşmediği ve yük iletim özelliklerinin benzer olacağı sonucuna varılabilir (Sondermann ve ark., 1985).



Şekil 36. Farklı gaz akış hızlarında büyütülen tetrasen tek kristallerinin XRD desenleri.

Çizelge 10' da tetrasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri verilmiştir. Bragg denklemine göre, büyütülen kristallerinin tek tabaka kalınlıkları 12 Å (7,3°), 6 Å (14.5°), 4 Å

(21,9°), 3 Å (29,4°), 2,5 Å (36,9°) ve 2 Å (44,7°) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar AFM görüntülerinde elde edilen tek kristallerin adım yüksekliğine karşılık gelmektedir. Ayrıca birincil kırınım deseni mesafesi (I/I_o=%100) 12 Å olarak belirlenmiştir ki bu sonuç literatürle uyumludur (Wang ve ark., 2014).

	1	,6 L/sa	l		2 L/sa			3 L/sa	
hkl	2 Ө _{ехр} (°)	I/lo	d _{exp} (Å)	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)	2 Ө _{ехр} (°)	l/lo	d _{exp} (Å)
001	7,302	100	12,097	7,310	100	12,083	7,331	100	12,049
002	14,567	17,6	6,076	14,596	16,4	6,064	14,616	24,2	6,056
003	21,893	4,0	4,057	21,943	2,8	4,047	21,962	5,6	4,044
004	29,311	1,0	3,045	29,938	0,6	3,038	29,400	1,4	3,036
005	36,864	0,5	2,436	36,938	0,3	2,432	36,963	0,8	2,429
006	44,560	0,1	2,031	44,683	0,1	2,026	44,720	0,2	2,048

Çizelge 10. Tetrasen tek kristalinin X-ışını kırınım deseni verileri.

Şekil 37 tetrasen tek kristaleri için kaydedilen UV-Vis absorbans eğrilerini göstermektedir. Beklendiği gibi absorbans katsayıları kalınlık arttıkça artış göstermektedir. Tüm tek kristallerin benzer eğilim göstermiş ve en yüksek absorbans değerlerini 350-550 nm arasında göstermiştir. Görünür bölgenin büyük oranda absorplanması ara yüzeyde yük ayrımının artacağını göstermektedir.



Şekil 37. Tetrasen tek kristallerinin UV-Vis absorbans eğrileri.

UV-Vis absorbans verilerinden elde edilen E_g değerleri Şekil 38' de verilmiştir. Görüldüğü gibi tek kristal kalınlığı ve gaz akış hızı arttıkça E_g değerleri artış göstermektedir. Elde edilen ortalama 3,8 eV bant boşluğu değerleri literatürde ince film tetrasen ile elde edilen bant boşluğu değerlerine yakındır (Buurma ve ark., 2007). Bant boşluğundaki artış düzlemler arası mesafenin azalmasından kaynaklanabilir.



Şekil 38. Tauc-çizimi ile elde edilen tetrasen Eg değerleri.

4.4.2. Elektriksel ve Fotovoltaik Karakterizasyonlar

Tetrasen yarıiletkenin PVD ve PVT yöntemleri kullanılarak hazırlanan ince filmleri ve tek kristallerinin kalınlık ve iletkenlik değerleri Çizelge 11' te verilmiştir. Tek kristallerinin dört noktalı iletkenlik ölçümleri sonuçlarına bakıldığında 1,6 L/sa argon akışı altında elde edilen tek kristalin en yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Profilometre ile elde edilen tek kristal kalınlık değerlerine bakıldığında diğer yarıiletkenlere kıyasla oldukça kalın tek kristallerin elde edildiği görülmektedir. Sonuçlar AFM ve optik mikroskop görüntüleri ile uyumludur. Laminasyon işlemi göreceli olarak daha kalın kristallerde kolaylıkla uygulandığında iletkenlik ölçüm değerleri kolaylıkla ve hassaslığı yüksek bir şekilde elde edilmektedir. Her ne kadar pil üretimi kolaylıkla yapılmış olsa da kristal sınırlarında çapaklanmanın yüksek olmasından dolayı sayıcı elektrotlarla düzgün film oluşumu zorlaşacaktır.

Rubren, antrasen ve pentasen ile kıyaslandığında 3 L/sa akış hızında en yüksek kalınlık tetrasen tek kristallerinde elde edilmiştir. Gaz akış hızı arttıkça kristal kalınlığının büyüdüğü göz önünde bulundurulursa denemelerin 3 L/sa gaz akış hızına kadar yapılmasının doğru olduğu söylenebilir. Farklı gaz akış hızlarında yapılan denemelere bakılarak hem iletkenlik hem de kalınlık olarak en iyi sonuçların 1,6 L/sa hızlarında olduğu belirlenmiştir.

Yöntem		Kalınlık (nm)	İletkenlik (s cm⁻¹)
PVD (İnce Film)		200	1,72×10⁻¹
	Gaz Akış Hızı (L/sa)		
DV/T (Tak Kristal)	1,6	705	2,22x10 ⁻²
FVI (Tek Kristal)	2	935	1,82x10 ⁻²
	3	1020	1,86x10 ⁻²
	4	1620	9,52x10 ⁻³

Çizelge 11. Tetrasen ince filminin ve tek kristallerinin ölçülen kalınlık ve dört nokta iletkenlik değerleri.

Şekil 39 ITO/PCBM/Tetrasen/Ag diziliminde güneş pillerinin solar simülatör vasıtasıyla elde edilen J-V eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden elde edilen fotovoltaik parametreler ise Çizelge 12' de görülmektedir. Tek kristal fotovoltaik cihazların EDV' lerine bakıldığında kristal kalınlığının bir fonksiyonu değiştiği görülmektedir. Kristal kalınlığı 1000 nm' den 700 nm' ye düştükçe EDV temel olarak J_{sc}' deki artıştan dolayı oldukça yüksek bir artış göstermiştir. Tek kristal kalınlığının azalmasıyla elektron-boşluk ayrımı sonrası daha kısa mesafede yük toplanmasını sağladığı için elde edilen J_{sc} artış göstermektedir. Başka bir neden ise, ince kristallerin alt tabakalara daha iyi yapışması nedeniyle daha iyi elektriksel temas göstermesidir. Kristal kalınlığı daha da azaltılabilirse, daha yüksek bir verimlilik elde edilebilir (Tseng ve ark., 2008). Pil üretimi için oldukça yüksek bir değer olan 1000 nm kalınlığa sahip tetrasen tek kristali ile üretilmiş güneş pili hem geri yük birleşiminin artması hem de kristalin yüzeyde iyi tutunamaması dolayısıyla en düşük V_{oc} değeri 3 L/sa gaz akışında elde edilmiştir. Tetrasen tek kristalleri kullanılarak üretilen güneş pili, 0,527 V' luk V_{oc}, 0,049 mA cm⁻²' lik J_{sc} ve %58,1' lik FF ile %0,0151' lik en yüksek EDV' ye ulaşmıştır.

Yöntem		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
	Kalınlık				
PVD (İnce Film)	200 nm	-	-	-	0,000 (Kısa devre)
	Gaz Akış Hızı				
PVT	(L/sa)				
(Tek	1,6	0,416	0,064	47,04	0,0125
Kristal)	2	0,527	0,049	58,10	0,0151
	3	0,241	0,001	25,05	6,03x10⁵
4km yoğunluğu (mA cm ²)	0,0 0,1 0,2 0 Gerilim (V) 0,0000 (,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	1,6 L/sa 0,3 0,4	Akim voginu Ingin (ma cm cm cm cm cm cm cm cm cm cm cm cm cm	0 0,1 0,2 Gerilim (V)	2 L/sa 0,3 0,4 0,5

Çizelge 12. Tetrasen ince filmi ve tek kristallerinden üretilen ikili-tabaka güneş pillerinin fotovoltaik özellikleri.

Şekil 39. Aydınlık koşullar altında, farklı gaz akış hızlarıyla büyütülen tetrasen tek kristalleriyle üretilen ITO/PCBM/Tetrasen/Ag güneş pillerinin J-V eğrileri.

4.5. Spiro-OMeTAD Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu

4.5.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Seçilen spiro-OMeTAD yarıiletkeninin tek kristalini PVT yöntemi ile elde etmek zor olduğundan, istisnai olarak bu malzeme için çözücü süreci tercih edilmiştir. Bu yöntemde doygun spiro-OMeTAD çözeltisi içeren bir beher organik yarı iletkenleri az çözen uçucu bir çözücü içeren daha büyük bir behere yerleştirilir. Büyük beher kapatıldığında, uçucu çözücü buharlaşır ve gaz doymuş organik yarıiletken çözeltisine dağılarak aşırı doygun bir çözelti oluşturur. Ardından çekirdeklenme ve kristalizasyon meydana gelir. Gaz difüzyon hızı çözelti sıcaklığının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Dolayısıyla, elde edilen kristallerin fiziksel özellikleri kontrol edilebilmektedir. Aynı zamanda büyük beher içerisindeki farklı çözücüler yardımıyla da kristallerin özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilir. Proje kapsamında spiro-OMeTAD tek kristallerinin büyütülmesi için öncelikle metanol ve etanol tercih edilmiştir. 5 mg spiro-OMeTAD 5 mL DMSO içerisinde çözülerek içerisinde metanol ve etanol bulunan daha büyük bir beherler içerisine yerleştirilerek oda sıcaklığında, inert ortamda glove-box içerisinde 1 ay boyunca bekletilerek kristallenme sağlanmıştır (Shi ve ark., 2016). Şekil 40' da spiro-OMeTAD kristallerinin fotoğraf ve optik mikroskop görüntüleri verilmektedir.



Şekil 40. (a-b) metanol ve (c-d) etanol anti-çözücüleri ile büyütülen spiro-OMeTAD tek kristallerinin optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 40' da görüldüğü gibi spiro-OMeTAD tek kristallerinin AFM ucu ile etkileşime gireceğinden dolayı optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Toplu spiro-OMeTAD optik mikroskopi görüntüsü farklı boyutlarda ve şekillerde tek kristallerin oluştuğunu açıkça göstermektedir. Örnekler çoğunlukla net kenarları olan uzun tabaka morfolojisine sahip olmasına rağmen çiçek gibi öbeklenmelerden dolayı homojen bir yapısı olmadığı söylenebilir. Homojen bir dağılım olmadığından ve yeterince büyük tek kristaller elde edilemediğinden ikilitabaka güneş pili uygulamaları olumsuz sonuç vermiştir.

Yapısal karakterizasyon için yapılan XRD analizi sonuçları Şekil 41' de verilmiştir. Her iki tek kristalde de küçük pik kaymalarının dışında 5,5°, 12,15° ve 16,6° 'lık üç tepe noktası, açıkça elde edilen spiro-OMeTAD tek kristalinin literatürde ölçülen XRD desenleri ile uyumludur. Tek kristallerin başarılı bir şekilde elde edildiği söylenebilir (Malinauskas ve ark., 2015). Tek kristal birim hücresi, moleküller arası paralel π - π istiflemeli iki spiro-OMeTAD molekülünden oluşmaktadır (Shen ve ark., 2019).



Şekil 41. Metanol ve etanol içerisinde büyütülen spiro-OMeTAD tek kristallerinin XRD desenleri.

Elde edilen iğne yapılı spiro-OMeTAD tek kristallerinin ikili-tabak güneş pillerinde kullanılması, J-V eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan problara uygun sayıcı elektrot kaplanmasını imkânsız hale getirmektedir. Bu nedenle elde edilen tek kristallerin transistör uygulamalarında kullanılması önerilmektedir.

4.6. Bakır Fitalosiyan (Cu-Pc) Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.6.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Cu-Pc gösterdiği yüksek kimyasal stabilite ve güçlü mavi boyar madde özelliği nedeniyle literatürde sıkça araştırılmıştır. Ayrıca yarıiletken özeliğinin 1948' de keşfedilmesinin ardından transistörlerde ve esnek cihazlarda denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek kimyasal stabilite göstermesi, Cu-Pc' ini cihaz uygulamalarında yüksek yük hareketliliğine sahip rubren ve pentasen gibi yarıiletkenlere göre avantajlı konuma getirmektedir (de Boer ve ark., 2004). Tüm bunlara ek olarak Cu-Pc' nin fotokimyasal özellikleri hakkındaki bilgi eksiklikleri bu malzemeyi ışık yayan diyotlar, organik lazerler ve güneş pili araştırmaları için ideal adaylardan biri haline getirmektedir. Bu nedenle proje kapsamında Cu-Pc tek kristallerinin büyütülmesi ve ikili-tabaka güneş pillerinde uygulanması gerçekleştirilmiştir.

Öncelikli olarak Cu-Pc tek kristallerinin büyütülmesi için diğer moleküllere olduğu gibi PVT sistemi tercih edilmiştir. Buharlaşma bölgesinin sıcaklığı ısıtıcı teller yardımıyla en yüksek 500°C' a kadar çıkarılabildiğinden Cu-Pc' nin buharlaşması sağlanamamıştır. Bu nedenle, buharlaşma sıcaklığının düşürülmesi amacıyla sistemin çıkış noktasına bir vakum pompası bağlanmıştır. Ancak yapılan tüm denemelere rağmen PVT yöntemiyle ile Cu-Pc' inin tek kristalleri büyütülememiştir. Şekil 42 Cu-Pc' nin PVT yöntemiyle büyütülme denemeleri görülmektedir. Kristallerin oluşmadığı, daha çok buharlaşan moleküllerin çok ince bir şekilde cam yüzeye yapıştığı belirlenmiştir.



Şekil 42. Cu-Pc' nin PVT yöntemiyle büyütülme denemeleri.

PVT yöntemi yerine, son yıllarda organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesinde kullanılan sprey-piroliz yöntemi denenmiştir. Yarıiletken maddelerin çözelti formunda spreybaskı işlemi ile uygulanması, geniş alan baskı elektronik üretim hatları ile uyumlu malzemelerin yüzeyde biriktirilmesi için en iyi yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Rigas ve ark., 2016). Kristallerin boyutu, şekli ve yönü uygulanacak alttaşın sıcaklığı, çözeltinin konsantrasyonu ve spreyleme hızı gibi parametrelerle kontrol edilebilir. Yapılan çalışmada 0,01 M konsantrasyonunda klorobenzen çözücüsü ile hazırlanan Cu-Pc çözeltisi sprey-piroliz yöntemi ile bloke edici TiO₂ (bl-TiO₂) ince filmi üzerine kaplanmıştır.

bl-TiO₂ çözeltisinin hazırlanması 3 mL oda için önce sıcaklığındaki titanyum(IV)izopropoksit (TTIP) 9 mL mutlak etanolde 15 dk boyunca karıştırılmış ve farklı bir şişe içerisinde eş zamanlı olarak 4° C'taki 2 mL asetilaseton 6 mL mutlak etanolde 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından asetilaseton çözeltisi damla damla titanyum(IV)izopropoksit çözeltisine eklenmiş ve yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti en az 24 saat boyunca yaşlandırılmıştır. bl-TiO₂ çözeltisi ile 1500 rpm'de 20 sn ve 2000 rpm' de 20 sn boyunca kaplanmıştır. 450°C' ta 30 dk boyunca ısıtılan yüzeyler üzerinde rutil fazda yoğun TiO₂ filmi elde edilmiştir. Şekil 43 (a) ve (b)' de bl-TiO₂ yüzeyinin AFM görüntülerine (90 nm kalınlıklı) bakıldığında ortalama pürüzlülük değerinin daha yüksek (17,090 nm) olduğu belirlenmektedir. Bu durum, bl-TiO₂ yüzeyi için olağan olup, metal fitalosiyaninlerin sprey piroliz yoluyla yüzeyde büyütüleceği düşünüldüğünde sorun yaratmayacağı öngörülebilir.



Şekil 43. bl-TiO₂ yüzeyinin (a) 2D ve (b) 3D AFM görüntüleri.

Enerji bant aralığının üst yüzeyle uyumlu olması için bl-TiO₂ rutile fazda elde edilmelidir. Şekil 44 elde edilen bl-TiO₂ yüzeyinin XRD desenlerini göstermektedir. 26°, 33°, 38°, 42° ve 51°' deki sert pikler bl-TiO2 tabakasının bir tetragonal rutil yapısı olduğunu ortaya koymaktadır (JCPDS kart no. 21-1276).



Şekil 44. bl-TiO₂ yüzeyinin XRD desenleri.

bl-TiO₂ kaplı alttaşların sıcaklığı 100, 150, 170 ve 300°C olmak üzere 4 farklı sıcaklığa ayarlanmıştır. Sıcaklıklar deneme-yanılma yoluyla belirlenmiştir. 250°C ve üzerindeki sıcaklıklarda sprey-piroliz uygulandığında elde edilen Cu-Pc katmanının faz değişiminden dolayı renginin beyaza döndüğü kaydedilmiştir. Bu nedenle pil denemeleri için ilk 3 sıcaklıkta üretilen piller analiz edilmiştir.



Şekil 45. bl-TiO₂ ince filmi üzerine sprey-piroliz yöntemi ile kaplanan Cu-Pc tabakasının optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 45 elde edilen yüzeylerin mikroskop görüntülerini göstermektedir. Filmlere bakıldığında sprey-piroliz yöntemi ile Cu-Pc tek kristallerinden ziyade yığın Cu-Pc kristal öbeklerinin elde edildiği belirlenmiştir. Bu anlamda proje kapsamında Cu-Pc tek kristallerinin elde edilmesi başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Film her noktada farklı kalınlık değerleri gösterdiğinden ve sıcaklıkla herhangi bir değişiklik gözlenmediğinden kalınlık değerleri

kaydedilememiştir. Yine elde edilen filmlerin iletkenlik değerleri ve pil denemeleri gerçekleştirilerek kaydedilmiştir.

Yöntem		İletkenlik (s cm ⁻¹)		
	Alttaş Sıcaklığı (°C)			
	100	1,45×10 ⁻²		
PVT (Tek Kristal)	150	1,73×10 ⁻²		
	170	9,98×10 ⁻²		
	300	2,32×10⁻⁴		

(Cizelge	13.	Cu-Pc	filmlerinin	dört	nokta	iletkenlik	değerleri.
- 2								

Çizelge 13' te verilen iletkenlik değerlerine bakıldığında 300°C' ta elde edilen filmin iletkenliğinin oldukça düşük olduğu, bunun da yüksek sıcaklıklarda faz değişiminin gerçekleştiğini göstermektedir. En yüksek iletkenlik değerinin 170°C' ta elde edildiği belirlenmiştir. 100, 150, 170 ve 300°C' ta elde edilen filmlerle üretilen piller Şekil 46' te görülmektedir. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklık uygulanan Cu-Pc filmi oldukça açık renklidir. 100 ve 150°C' ta işlem gören güneş pillerinin ise üst yüzeyinin oldukça homojen olduğu ancak iletkenlik değerleri göz önünde bulundurulduğunda yeterli kristallenmenin sağlanamadığı görülmektedir. Sprey piroliz yönteminin sağladığı hızlı çözücü buharlaşması ile elde edilen düzenli moleküler yapının elde edilemediği varsayılabilir. 170°C' ta işlem gören güneş pillerinin varlığı açık bir şekilde görülmektedir. Ancak film morfolojisinin yüksek verimli güneş pillerinin üretimi için istenilen homojenlikte olmadığından dolayı bu yöntemin uygulanabilmesi için geliştirilmesi gerektiği aşikârdır.



Şekil 46. Sprey-piroliz yöntemi ile elde edilen Cu-Pc filmleri ile üretilen ikili-tabaka güneş pilleri.

Şekil 47' da bu yöntemle üretilen FTO/bl-TiO₂/Cu-Pc/Ag dizilimindeki ikili-tabaka güneş pillerinin solar simülatör vasıtasıyla elde edilen J-V eğrilerini göstermektedir. Eğrilerden elde edilen enerji dönüşüm verimleri ise Çizelge 14' de görülmektedir. Yayınlanmaya değer nitelikte tek sonucun optik mikroskop görüntülerinden elde edildiği gibi 170°C' ta elde edilen Cu-Pc ile üretildiği görülmektedir.



Şekil 47. Aydınlık koşullar altında, 170°C alttaş sıcaklığında üretilen FTO/bl-TiO₂/Cu-Pc/Ag dizilimindeki güneş pilinin J-V eğrisi.

Çizelge 14 . Farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen FTO/bl-TiO ₂ /Cu-Pc/Ag gü	ineş pilinin fotovoltaik
özellikleri.	

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm²)	FF (%)	η (%)
Kalınlık				
200 nm	-	_	-	0,000
200 mm		-		(Kısa devre)
Alttaş Sıcaklığı (°C)				
100	-	_	-	0,000
100		-		(Kısa devre)
150				0,000
150	-		-	(Kısa devre)
170	0,331	0,0011	27,05	1,18x10 ⁻⁴

Elde edilen fotovoltaik karakteristiklere bakıldığında, literatürde ve proje kapsamında elde edilen diğer tek kristal güneş pillerine benzer olduğu görülmüştür. Elde edilen 0,331 V' luk yüksek Voc değerinin elde edilen Cu-Pc filminin moleküler düzenlenmesinin, dolayısıyla iletim özelliklerinin PVD yöntemiyle elde edilen ince filmine kıyasla daha iyi olduğunu göstermektedir. %27' lik düşük FF değeri uygulanan yöntemde elde edilen Cu-Pc filminin homojenizasyonunun sağlanmasının neredeyse imkansız olmasından kaynaklanmaktadır. 170°C alttaş sıcaklığında üretilen güneş pilinin verimi %1,18x10⁻⁴ olarak kaydedilmiştir.

Sprey-piroliz ile yaptığımız ikili-tabaka güneş pili çalışmasının literatürde daha önce rapor edilmediğini söylemekte yarar vardır. Çalışma bu yönden özgün hale gelmektedir. Buna ek kullanılan yöntemin çok yeni olması ve organik elektronik cihazlarda daha önce denenmemiş olması da bu çalışmanın yüksek etki faktörlü bir dergide yayınlanma olasılığını güçlendirmektedir. Elde ettiğimiz sonuçların makale haline dönüştürülme süreci halen devam etmektedir.

4.7. Çinko Fitalosiyan (Zn-Pc) Yarıiletkeninin Tek Kristallerinin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve Güneş Pili Uygulamaları

4.7.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonlar

Metal-organik ara yüzeyler organik tabakaya yük taşıyıcıların enjeksiyonunda önem rol oynadığı için bilim dünyasında oldukça dikkat çekmektedirler. Küçük molekül absorplayıcılar olarak Zn-Pc' ler yüksek absorpsiyon katsayıları, yüksek ısıl ve elektrokimyasal dayanımları ve sentetik yöntemlerle ucuz ve kolay üretilebilmeleri sebebiyle büyük ilgi görmektedirler. Literatüre bakıldığında pek çok yığın heteroeklem yapıda Zn-Pc ler değerlendirilmiş olsa da tek kristal üretimleri ve ikili-tabaka yapılarda denemeleri oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle proje kapsamında tek kristal olarak büyütülerek güneş pillerinde denemesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak Cu-Pc tek kristallerinin büyütülmesi için diğer moleküllere olduğu gibi PVT sistemi tercih edilmiştir.



Şekil 48. PVT sisteminde Zn-Pc için ısıtma kabloları yardımıyla oluşturulan buharlaşma ve soğuma bölgelerinin sıcaklık dağılım grafiği

Şekil 48' de PVT yönteminde uygulanan sıcaklık dağılım grafiği görülmektedir. Rubren ve tetrasen gibi metal içermeyen küçük moleküllerle kıyaslandığında buharlaşma bölgesinde çok yüksek sıcaklığa çıkıldığı belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık uygulamaları tek kristal oluşumunun gerçekleştiği iç ampül bölgelerindeki bağlantı elemanlarından kaynaklı (kapton bant gibi) safsızlıklar yaratmaktadır. Şekil 49 PVT sisteminde oluşan Zn-Pc tek kristallerini göstermektedir.



Şekil 49. Zn-Pc' nin PVT yöntemiyle büyütülen tek kristalleri.

Şekil 50 (a) ve (b) Zn-Pc moleküllerinin PVT yöntemiyle elde edilen tek kristallerinin optik mikroskop görüntülerini göstermektedir. Elde edilen tek kristallerde, uygulanan yüksek sıcaklıktan kaynaklanan safsızlıklar görülmektedir. Bu durum tek kristallerin özellikle karakteristiklerinin belirlenmesini ve dolayısıyla cihaz uygulamasında kullanımını zorlaştırmaktadır. Optik mikroskop görüntüleri büyütülen tek kristallerin geniş ve net kenarları olan tek kristaller olduğu görülmektedir. Buna rağmen spiro-OMeTAD tek kristallerine benzer olarak kristallerin elde edilen maksimum boyutları (1 mm'den küçük) cihaz uygulaması ve J-V ölçümü açısından yetersizdir. Yeterince büyük tek kristaller elde edilemediğinden ikili-tabaka güneş pili uygulamaları olumsuz sonuç vermiştir.



Şekil 50. Zn-Pc tek kristallerinin optik mikroskop görüntüleri.

Zn-Pc tek kristalleri için elde edilen XRD görüntüleri Şekil 51' de görülmektedir. 10°' nin altında görülen yükselme safsızlıkların sebep olduğu amorf yapıların varlığının göstergesidir. 6,94°, 9,35°, 12,9°, 8,76°, 28,36° 20 değerleri sırasıyla (1 0 0), (1 0 2), (2 0 0), (2 0 4) ve (4 0 0) düzlemlerini göstermektedir (Samanta ve ark., 2016).



Şekil 51. Zn-Pc tek kristallerinin XRD deseni.

Büyütülen tek kristallerin boyutlarının oldukça küçük olması optik özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca spiro-OMeTAD' a benzer olarak elde edilen tek
kristallerin oldukça küçük olması güneş pili uygulamalarını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle ikilitabaka güneş pili uygulaması gerçekleştirilememiştir.

Proje kapsamında elde edilen sonuçlar yüksek moleküler düzene sahip tek kristaller temel alan p-n ikili-tabak organik güneş pillerinin ince film güneş pillerine göre fotovoltaik özellikleri geliştirdiği açıkça görülmektedir. Bu nedenle PVT yöntemiyle istenile özelliklere sahip tek kristallerin büyütülebileceği ve bu sistemin fotovoltaik alanında büyük potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmada literatürde sıklıkla kullanılan organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin uygun yöntemlerle büyütülmesi, koşulların optimizasyonu ve büyütülen tek kristallerin ikilitabaka güneş pillerinde uygulanması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda seçilen her bir organik yarı iletken için karakterizasyon değerlendirmesi ve güneş pili uygulamalarından elde edilen verimler aşağıdaki gibi listelenebilir.

- 1,6 L/sa, 3,0 L/sa, 4,0 L/sa ve 6,0 L/sa argon akışı altında PVT yöntemiyle büyütülen rubren tek kristallerinin iletkenlik ölçümleri yapıldığında en ince (200 nm) ve en yüksek iletkenliği (2,95x10⁻⁴ S cm⁻¹) gösteren tek kristalin 3 L/sa argon gaz akış hızında elde edildiği belirlenmiştir.
- 3 L/sa argon akış hızında büyütülen rubren tek kristalleri kullanılarak üretilen güneş pili, 0,733 V' luk V_{oc}, 1,17 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %36,1'lik FF ile %0,31'lik en yüksek EDV' ye ulaşmıştır. Benzer bir dizilimde rapor edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında V_{oc} değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Tek kristal güneş pillerinin verimliliğini etkileyen en büyük parametre p-n eklemindeki temas sorunudur. Elde edilen rubren güneş pillerindeki J_{sc} ve FF düşüklüğü temel olarak laminasyon işleminin getirdiği temas sorunundan kaynaklanmaktadır.
- Antrasene bakıldığında aynı akış hızlarında rubrene kıyasla oldukça kalın tek kristallerin büyüdüğü gözlenmiştir. 670 nm kalınlığında 3 L/sa argon akış hızında büyütülen antrasen tek kristalleri en yüksek elektriksel iletkenlik değerine (1,80x10⁻
 ⁴ S cm⁻¹) sahiptir.
- 3 L/sa argon akışında büyütülen antrasen tek kristalleri kullanılarak üretilen güneş pili, 0,114 V' luk V_{oc}, 8,46 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %35,7'lik FF ile %0,34'lük en yüksek EDV'ye ulaşmıştır. Antrasen tek kristalleri laminasyon işlemi için uygun büyüklükte elde edilmiştir. Ancak renksiz olması dolayısıyla absorbansı oldukça düşük olduğundan güneş pili ölçümlerinde başarılı bir yük ayrımı gerçeklemediği söylenebilir. V_{oc} ve FF değerlerinin düşüklüğü bu görüşle uyumludur.
- Pentasen tek kristalleri PVT yöntemi ile en düşük 260 nm kalınlığında elde edilebilmiştir. Güneş pili denemelerinde ise 610 nm kalınlığındaki tek kristaller kullanılan güneş pillerin sonuç alınabilmiştir. Bu güneş pilinde 0,467 V' luk V_{oc}, 0,120 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %35,07'lik FF ile %0,0197' lik en yüksek EDV'ye ulaşmıştır. Literatür ile kıyaslandığında 610 nm tek kristal kalınlığı ikili-tabaka pentasen güneş pili için oldukça yüksektir. Bu nedenle pentasen tek kristalleri ile üretilen güneş pillerinde verimliliğin yükseltilmesi olasıdır.

- Literatürde polikristal pentasen (40 nm) ile üretilen pentasen/PCBM güneş pilinin verimliliği %0,9 olarak verilmiştir ki bu değer proje kapsamında elde tek kristal pentasen ile elde edilen değerden oldukça yüksektir (Tabachnyk ve ark., 2013). PVT yönteminden çok daha ince şekilde pentasen kristallerinin büyütülmesini sağlayan termal buharlaşma sistemi ikili-tabaka güneş pillerinin üretiminde göz önünde bulundurabilir.
- Tetrasen yarıiletkeninin PVT yöntemiyle büyütülmesi sırasında rubren, antrasen ve pentasene kıyasla buharlaşma bölgesinde daha düşük sıcaklıkta buharlaştığı belirlenmiştir. 1,6 L/sa, 2,0 L/sa, 3,0 L/sa ve 4,0 L/sa gaz akış hızlarında yapılan denemelere bakılarak hem iletkenlik hem de kalınlık olarak en iyi sonuçların 1,6 L/sa hızlarında olduğu belirlenmiştir. Ancak en yüksek pil verimi (0,527 V' luk V_{oc}, 0,049 mA cm⁻²'lik J_{sc} ve %58,1'lik FF ile %0,0151 'lik) 2 L/sa argon akışında büyütülen tetrasen tek kristalleri kullanılarak üretilen güneş pilinde elde edilmiştir.
- Tetrasen tek kristalleri ile üretilen güneş pili J-V karakteristiklerine bakıldığında FF ve V_{oc} değerleri literatürle uyumludur. Farklı yarıiletkenler ve tetrasen tek kristali kullanılarak üretilen (ITO/PEDOT:PSS/Tetrasen/PCBM/BCP/AI) güneş pilinin verimi %0,34 olarak kaydedilmiştir. Proje kapsamında üretilen tetrasen güneş pilinin veriminin düşük olması dizilim ve kullanılan malzemelerin farklılıklarında kaynaklanmaktadır.
- Proje kapsamında seçilen spiro-OMeTAD yarıiletkeninin tek kristalinin üretilmesi için çözücü süreci tercih edilmiştir. XRD ve optik mikroskop sonuçları tek kristallerin başarılı bir şekilde büyütüldüğünü göstermektedir. Ancak elde edilen iğne yapılı spiro-OMeTAD tek kristallerinin ikili-tabak güneş pillerinde kullanılması oldukça zor olduğundan tek kristallerin transistör uygulamalarında kullanılması önerilmektedir.
- Cu-Pc yarıiletkeninin buharlaşma sıcaklığı oldukça yüksek (500°C' ın üzeri) olduğundan PVT yönteminin uygulanması oldukça zordur. Bu nedenle, bu yarıiletken için alttaş üzerinde hızlı ve pratik kristal büyütülmesine olanak veren sprey piroliz yöntemi tercih edilmiştir. Alttaş yüksek sıcaklıklara çıkacağından bu yöntemde PCBM yerine yüksek sıcaklığa dayanıklı FTO/bl-TiO₂ filmi kullanılmıştır.
- Yapılan çalışmada 0,01 M konsantrasyonunda klorobenzen çözücüsü ile hazırlanan Cu-Pc çözeltisi inert N₂ gazıyla sprey-piroliz yöntemi ile 100, 150, 170 ve 300°C' taki bloke edici TiO₂ (bl-TiO₂) ince filmleri üzerine kaplanmıştır. 170°C alttaş sıcaklığında üretilen güneş pilinin verimi %1,18x10⁻⁴ olarak kaydedilmiştir.
- Sprey-piroliz ile yapılan Cu-Pc ikili-tabaka güneş pili çalışması literatürde daha önce rapor edilmediğinden özgün niteliktedir. Ancak literatürle verimlilik kıyası yapılması imkansızdır.

 Cu-Pc' nin aksine Zn-Pc tek kristalleri PVT yöntemi ile başarılı bir şekilde büyütülmüştür. Ancak spiro-OMeTAD tek kristallerine benzer olarak kristallerin elde edilen maksimum boyutları (1 mm'den küçük) cihaz uygulaması ve J-V ölçümü açısından yetersizdir ve cihaz denemeleri başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Zn-Pc tek kristalleri için de Cu-Pc' ye benzer olarak alttaş üzerinde tek kristal büyütülmesi sürecinin daha uygun olduğu önerilmektedir.

Sonuç olarak, proje kapsamın belirlenen moleküllerin tek kristalleri 3 farklı yöntemle başarılı bir şekilde büyütülmüş ve uygun tek kristaller ile ikilin tabaka güneş pili uygulamaları yapılmıştır. Üretilen güneş pillerinin EDV değerleri çok yüksek olmasa da, bu değerin çok küçük bir aydınlatılmış alana (0,023 cm²) ve küçük bir p-n bağlantı ara yüzeyine sahip bir tek kristalden elde edildiği unutulmamalıdır.

Literatürde belirlenen tek kristalin büyütülüp sonrasında laminasyon işlemi yardımıyla ikilitabaka güneş pillerinin üretilmesi büyük oranda yük hareketliliğini arttırmakta ve safsızlıkların önüne geçmektedir. Organik yarıiletken tek kristalleri kullanılarak üretilen güneş pillerinde p-n tabakaları arasında temas problemi yaşandığı bilinmektedir. Bu nedenle laminasyon işlemi her ne kadar avantajlı olsa da, temas problemini arttıran bir yöntem olduğundan yüzeyde tek kristallerin büyütülmesi daha yüksek EDV' leri elde edilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, ikili-tabaka güneş pillerinin özelliklerinin geliştirilebilmesi için daha iyi ara yüzey temasına ek olarak daha yüksek ışık absorpsiyonuna sahip moleküllerin geliştirilmesi gerekmektedir. Perovskite gibi daha yüksek absorpsiyon sağlayan alıcı-verici malzemelerin tek kristallerinin büyütülmesi ve fotovoltaiklerde denenmesi gerekmektedir.

Kaynaklar

- The Electronic Structure of Organic Semiconductors, In: Electronic Processes in Organic Semiconductors, Eds, p. 1-86.
- Bernede, J. C., 2008, Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53 (3), 1549-1564.
- Briseno, A. L., Holcombe, T. W., Boukai, A. I., Garnett, E. C., Shelton, S. W., Fréchet, J. J. M. ve Yang, P., 2010, Oligo- and Polythiophene/ZnO Hybrid Nanowire Solar Cells, *Nano Letters*, 10 (1), 334-340.
- Buurma, A. J. C., Jurchescu, O. D., Shokaryev, I., Baas, J., Meetsma, A., de Wijs, G. A., de Groot, R. A. ve Palstra, T. T. M., 2007, Crystal Growth, Structure, and Electronic Band Structure of Tetracene–TCNQ, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (8), 3486-3489.
- Cheng, H.-L., Mai, Y.-S., Chou, W.-Y., Chang, L.-R. ve Liang, X.-W., 2007, Thickness-Dependent Structural Evolutions and Growth Models in Relation to Carrier Transport Properties in Polycrystalline Pentacene Thin Films, *Advanced Functional Materials*, 17 (17), 3639-3649.
- Claessens, C., Blau, W., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R., Torres, T. ve Wöhrle, D., 2001, Phthalocyanines and Phthalocyanine Analogues: The Quest for Applicable Optical Properties, *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly*, 132, 3-11.
- Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R. ve Brédas, J.-L., 2007, Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chemical Reviews*, 107 (4), 926-952.
- Cui, Q. H., Jiang, L., Zhang, C., Zhao, Y. S., Hu, W. ve Yao, J., 2012, Coaxial Organic p-n Heterojunction Nanowire Arrays: One-Step Synthesis and Photoelectric Properties, *Advanced Materials*, 24 (17), 2332-2336.
- de Boer, R. W. I., Gershenson, M. E., Morpurgo, A. F. ve Podzorov, V., 2004, Organic singlecrystal field-effect transistors, *physica status solidi (a)*, 201 (6), 1302-1331.
- Fraas, L., 2010, Solar Cells, Single-Crystal Semiconductors, and High Efficiency, In, Eds, p. 43-66.
- Fraboni, B., Fraleoni-Morgera, A. ve Zaitseva, N., 2016, Ionizing Radiation Detectors Based on Solution-Grown Organic Single Crystals, *Advanced Functional Materials*, 26 (14), 2276-2291.
- Gershenson, M. E., Podzorov, V. ve Morpurgo, A. F., 2006, Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors, *Reviews of Modern Physics*, 78 (3), 973-989.
- Gorun, S. M., Greaney, M. A., Day, V. W., Day, C. S., Upton, R. M. ve Briant, C. E., 1992, Low-Resolution Single-Crystal X-ray Structure of Solvated Fullerenes and Spectroscopy

and Electronic Structure of Their Monoanions, In: Fullerenes, Eds: American Chemical Society, p. 41-53.

- Günes, S., Neugebauer, H. ve Sariciftci, N. S., 2007, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chemical Reviews*, 107 (4), 1324-1338.
- Helfrich, W. ve Schneider, W. G., 1965, Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Physical Review Letters*, 14 (7), 229-231.
- Hiroo, I., 1956, Semi- and Photo-conductivity of Molecular Single Crystals. Anthracene and Pyrene, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29 (1), 131-133.
- Hoppe, H. ve Sariciftci, N. S., 2004, Organic solar cells: An overview, *Journal of Materials Research*, 19 (7), 1924-1945.
- Horowitz, G., Bachet, B., Yassar, A., Lang, P., Demanze, F., Fave, J.-L. ve Garnier, F., 1995, Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals, *Chemistry of Materials*, 7 (7), 1337-1341.
- Horowitz, G., Garnier, F., Yassar, A., Hajlaoui, R. ve Kouki, F., 1996, Field-effect transistor made with a sexithiophene single crystal, *Advanced Materials*, 8 (1), 52-54.
- Ichikawa, M., Nakamura, K., Inoue, M., Mishima, H., Haritani, T., Hibino, R., Koyama, T. ve Taniguchi, Y., 2005, Photopumped laser oscillation and charge-injected luminescence from organic semiconductor single crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer, *Applied Physics Letters*, 87 (22), 221113.
- Jiang, H., Tan, K. J., Zhang, K. K., Chen, X. ve Kloc, C., 2011, Ultrathin organic single crystals: fabrication, field-effect transistors and thickness dependence of charge carrier mobility, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (13), 4771-4773.
- Jiang, H. ve Kloc, C., 2013, Single-crystal growth of organic semiconductors, *MRS Bulletin*, 38 (1), 28-33.
- Jr., O. H. L., 1960, Hole and Electron Drift Mobilities in Anthracene, *The Journal of Chemical Physics*, 33 (2), 626-626.
- Karak, S., Lim, J. A., Ferdous, S., Duzhko, V. V. ve Briseno, A. L., 2014, Rubrene: Photovoltaic
 Effect at the Schottky Interface with Organic Single Crystal Rubrene (Adv. Funct.
 Mater. 8/2014), Advanced Functional Materials, 24 (8), 1038-1038.
- Karl, N., 2003, Charge carrier transport in organic semiconductors, *Synthetic Metals*, 133-134, 649-657.
- Kim, C.-H. ve Kymissis, I., 2017, Graphene–organic hybrid electronics, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 4598-4613.
- Kim, D. H., Han, J. T., Park, Y. D., Jang, Y., Cho, J. H., Hwang, M. ve Cho, K., 2006, Single-Crystal Polythiophene Microwires Grown by Self-Assembly, *Advanced Materials*, 18 (6), 719-723.

Kim, K., Lee, J. W., Lee, S. H., Lee, Y. B., Cho, E. H., Noh, H.-S., Jo, S. G. ve Joo, J., 2011, Nanoscale optical and photoresponsive electrical properties of P3HT and PCBM composite nanowires, *Organic Electronics*, 12 (10), 1695-1700.

Klapper, H., 1991, X-Ray Topography of Organic Crystals, Berlin, Heidelberg, 109-162.

- Kloc, C. ve Laudise, R. A., 1998, Vapor pressures of organic semiconductors:: αhexathiophene and α-quaterthiophene, *Journal of Crystal Growth*, 193 (4), 563-571.
- Laudise, R. A., Bridenbaugh, P. M., Kloc, C. ve Jouppi, S. L., 1997, Organo-thermal crystal growth of α6 thiophene, *Journal of Crystal Growth*, 178 (4), 585-592.
- Li, H., Fan, C., Fu, W., Xin, H. L. ve Chen, H., 2015, Solution-Grown Organic Single-Crystalline Donor–Acceptor Heterojunctions for Photovoltaics, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (3), 956-960.
- Li, H., Shi, W., Song, J., Jang, H.-J., Dailey, J., Yu, J. ve Katz, H. E., 2019, Chemical and Biomolecule Sensing with Organic Field-Effect Transistors, *Chemical Reviews*, 119 (1), 3-35.
- Lim, J. A., Lee, H. S., Lee, W. H. ve Cho, K., 2009, Control of the Morphology and Structural Development of Solution-Processed Functionalized Acenes for High-Performance Organic Transistors, *Advanced Functional Materials*, 19 (10), 1515-1525.
- Malinauskas, T., Tomkute-Luksiene, D., Sens, R., Daskeviciene, M., Send, R., Wonneberger, H., Jankauskas, V., Bruder, I. ve Getautis, V., 2015, Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD, ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (21), 11107-11116.
- Markvart, T. ve Castañer, L., 2003, Chapter IA-2. Semiconductor Materials and Modelling, In, Eds, p. 95-121.
- McGarry, K. A., Xie, W., Sutton, C., Risko, C., Wu, Y., Young, V. G., Brédas, J.-L., Frisbie, C.
 D. ve Douglas, C. J., 2013, Rubrene-Based Single-Crystal Organic Semiconductors: Synthesis, Electronic Structure, and Charge-Transport Properties, *Chemistry of Materials*, 25 (11), 2254-2263.
- Melucci, M., Gazzano, M., Barbarella, G., Cavallini, M., Biscarini, F., Maccagnani, P. ve Ostoja,
 P., 2003, Multiscale Self-Organization of the Organic Semiconductor α Quinquethiophene, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (34), 10266-10274.
- Menard, E., Podzorov, V., Hur, S.-H., Gaur, A., Gershenson, M. E. ve Rogers, J. A., 2004, High-Performance n- and p-Type Single-Crystal Organic Transistors with Free-Space Gate Dielectrics, *Advanced Materials*, 16 (23-24), 2097-2101.
- Nakanotani, H. ve Adachi, C., 2010, Organic light-emitting diodes containing multilayers of organic single crystals, *Applied Physics Letters*, 96 (5), 053301.

- Noriega, R., Rivnay, J., Vandewal, K., Koch, F. P. V., Stingelin, N., Smith, P., Toney, M. F. ve Salleo, A., 2013, A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers, *Nature Materials*, 12 (11), 1038-1044.
- Ohashi, N., Tomii, H., Sakai, M., Kudo, K. ve Nakamura, M., 2010, Anisotropy of electrical conductivity in a pentacene crystal grain on SiO2 evaluated by atomic-forcemicroscope potentiometry and electrostatic simulation, *Applied Physics Letters*, 96 (20), 203302.
- Park, Y., Park, K. S., Jun, B., Lee, Y.-E. K., Lee, S. U. ve Sung, M. M., 2017, Quantitative Correlation between Carrier Mobility and Intermolecular Center-to-Center Distance in Organic Single Crystals, *Chemistry of Materials*, 29 (9), 4072-4079.
- Peumans, P., Yakimov, A. ve Forrest, S. R., 2003, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *Journal of Applied Physics*, 93 (7), 3693-3723.
- Pope, M., Kallmann, H. P. ve Magnante, P., 1963, Electroluminescence in Organic Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 38 (8), 2042-2043.
- Postnikov, V. A. ve Chertopalov, S. V., 2015, Growth of large naphthalene and anthracene single-crystal sheets at the liquid–air interface, *Crystallography Reports*, 60 (4), 594-600.
- Reese, C. ve Bao, Z., 2007, Organic single-crystal field-effect transistors, *Materials Today*, 10 (3), 20-27.
- Rigas, G.-P., Payne, M. M., Anthony, J. E., Horton, P. N., Castro, F. A. ve Shkunov, M., 2016,
 Spray printing of organic semiconducting single crystals, *Nature Communications*, 7 (1), 13531.
- Samanta, M., Ghorai, U. K., Das, B., Howli, P., Das, S., Sen, D. ve Chattopadhyay, K. K., 2016, Facile synthesis of ZnPc nanoflakes for cold cathode emission, *RSC Advances*, 6 (48), 42739-42744.
- Shen, B., Hu, Z., Xu, H., Sun, K., Feng, S., Zhang, J. ve Zhu, Y., 2019, Investigation of Spiro-OMeTAD Single Crystals toward Optoelectronic Applications, *Crystal Growth & Design*, 19 (6), 3272-3278.
- Shi, D., Qin, X., Li, Y., He, Y., Zhong, C., Pan, J., Dong, H., Xu, W., Li, T., Hu, W., Brédas, J.L. ve Bakr, O. M., 2016, Spiro-OMeTAD single crystals: Remarkably enhanced chargecarrier transport via mesoscale ordering, *Science Advances*, 2 (4), e1501491.
- Sondermann, U., Kutoglu, A. ve Bassler, H., 1985, X-ray diffraction study of the phase transition in crystalline tetracene, *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (9), 1735-1741.

- Sun, L., Park, S. S., Sheberla, D. ve Dincă, M., 2016, Measuring and Reporting Electrical Conductivity in Metal–Organic Frameworks: Cd2(TTFTB) as a Case Study, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (44), 14772-14782.
- Tabachnyk, M., Ehrler, B., Bayliss, S., Friend, R. H. ve Greenham, N. C., 2013, Triplet diffusion in singlet exciton fission sensitized pentacene solar cells, *Applied Physics Letters*, 103 (15), 153302.
- Takahashi, T., Takenobu, T., Takeya, J. ve Iwasa, Y., 2007, Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal, *Advanced Functional Materials*, 17 (10), 1623-1628.
- Tang, C. W., 1986, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 48, 183-185.
- Tseng, R. J., Chan, R., Tung, V. C. ve Yang, Y., 2008, Anisotropy in Organic Single-Crystal Photovoltaic Characteristics, *Advanced Materials*, 20 (3), 435-438.
- Wang, H., Zhao, Y., Xie, Z., Wang, H., Wang, B. ve Ma, Y., 2014, The thermodynamic characteristics of organic crystal growth by physical vapor transport: towards highquality and color-tunable crystal preparation, *CrystEngComm*, 16 (21), 4539-4545.
- Wei, Y., 2012, Synthesis and optical properties of self-assembled 2D layered organic-inorganic perovskites for optoelectronics.
- Würfel, P., 2007, Photovoltaic Principles and Organic Solar Cells, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 61 (12), 770-774.
- Yee, K. W., Yokoyama, M. ve Hiramoto, M., 2006, Very-thin-perylene-crystal-based electroluminescent devices, *Applied Physics Letters*, 88 (8), 083511.
- Zeng, X., Zhang, D., Duan, L., Wang, L., Dong, G. ve Qiu, Y., 2007, Morphology and fluorescence spectra of rubrene single crystals grown by physical vapor transport, *Applied Surface Science*, 253 (14), 6047-6051.
- Zhang, Y., Dong, H., Tang, Q., Ferdous, S., Liu, F., Mannsfeld, S. C. B., Hu, W. ve Briseno, A.
 L., 2010, Organic Single-Crystalline p-n Junction Nanoribbons, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (33), 11580-11584.
- Zhao, X., Liu, T., Zhang, Y., Wang, S., Li, X., Xiao, Y., Hou, X., Liu, Z., Shi, W. ve Dennis, T.
 J. S., 2018, Organic Single-Crystalline Donor–Acceptor Heterojunctions with Ambipolar Band-Like Charge Transport for Photovoltaics, *Advanced Materials Interfaces*, 5 (14), 1800336.

EKLER

Ek-1

Paladyum fitalosiyanin piyasada bulunmadığından dolayı yerine antrasen molekülünün tek kristalleri kullanılmıştır.

TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Dr. Öğr. Üyesi ÇİSEM KIRBIYIK
Proje No:	118M641
Proje Başlığı:	Organik Tek Kristal Yarıiletkenlerin Büyütülmesi, Karakterizasyonu Ve İkili-Tabaka Güneş Pillerinde Uygulanması
Proje Türü:	3001 - Başlangıç AR-GE
Proje Süresi:	18
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KONYA TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/08/2018 - 15/02/2020
Onaylanan Bütçe:	97425.0
Harcanan Bütçe:	65623.95
Öz:	Organik yarıiletkenler üstün elektriksel ve optik özelliklerinin yanı sıra kolay uygulanabilirlik ve büyük ölçekli üretimlerde sağladığı avantajlardan dolayı son yıllarda elektronik cihaz alanında büyük ilgi görmektedir. Bilindiği gibi, organik yarıiletkenlerin moleküler yapıları ve düzenlilikleri elektronik cihaz uygulamalarında oldukça önemli bir parametredir. Düzenli yapıda büyüme göstermesi transistör veya güneş pilleri gibi cihazların yüksek yük mobilitesi ve difüzyon uzunluğu elde edilmesinde önemli bir avantajdır. Organik yarıiletkenlerin ince filmlerinin güneş pillerine uygulanması ile ilgili çok sayıda çalışma olmasına rağmen, tek kristal formda güneş pillerine uygulanması ile ilgile içok sayıda çalışma olmasına rağmen, tek kristal formda güneş pili uygulamaları oldukça azdır. Proje kapsamında, seçilen organik malzemelerin inert gaz akışında fiziksel buhar taşınımı (PVT) ve sprey piroliz yöntemiyle ile istenen boyut ve kalitede tek kristallerinin büyütülmesi ve ikili tabaka güneş pillerinde denenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Seçilen yarıiletkenler; rubren, antrasen, pentasen, tetrasen, spiro-OMeTAD, bakır fitalosiyanin ve çinko fitalosiyanindir. Geniş bir literatür araştırması yapılmış, bunun yanında organik yarıiletkenlerin tek kristallerinin büyütülmesi ve güneş pili denemeleri ile ilgili yürütülen çalışmalarda elde edilmiş başarılı sonuçları ışığında tek kristal organik yarıiletkenlerle ilgili cihaz uygulamaları geliştirilmeye çalışılmıştır. PVT ve sprey piroliz yöntemleri organik yarıiletkenlerin elde edilebilmesi için uygun ve kontrolü kolay bir yöntemlir. Elde edilen her bir tabaka ve üretilen güneş pilleri optik mikroskop, X-ışını difraktometresi (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-Vis spektrofotometresi ve solar simülatör ile karakterize edilmiştir. Projeye özgün olarak ikili-tabaka organik güneş pilleri konusunda yeni tasarımlar önerilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Organik tek kristal, güneş pili, fiziksel buhar taşınımı (PVT), çözelti süreçleri
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır