T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK, İNORGANİK VE HİBRİT ELEKTRONİKLER İÇİN KULLANILAN NANOKRİSTALLARİN AKTİF YÜZEYLERDE DESENLENMESİ

Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ORGANİK, İNORGANİK VE HİBRİT ELEKTRONİKLER İÇİN KULLANILAN NANOKRİSTALLERİN AKTİF YÜZEYLERDE DESENLENMESİ

Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2013,68 Sayfa

Jüri
Yrd.Doç.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç.Dr. Mahmut KUŞ

Bu çalışmada, fraksiyona bağlı olarak Poli(stiren-b-metilmetakrilat) (PS-b-PMMA) blok kopolimerlerin içine yüzeyi oleik asitle kaplanmış CdSeS doplanarak mikrofaz ayrımları sağlanmıştır. Isıl işlemler uygulanarak CdSeS in PS bloğu içerisindeki dağılımı Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile gösterilmiştir. İnce filmler Ar/O_2 plazmaya maruz bırakılarak yüzeydeki PS, PMMA blokları kaldırılmış ve silindirik nanokristaller elde edilmiştir. Böylece, bu çalışmada amaçlanan yüzeyde aktif temas alanı artırılmış nanokristaller elde edilmiştir. Son olarak taraksı nanodesenlerin oluşumu, güneş pili konseptine göre hazırlanarak kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilim (V), dolum faktörü (FF) ve enerji dönüştürme verimi gibi parametreler ölçülmüş ve hibrit elektronik devrelerde verim arttırmaya yönelik kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: blok kopolimerler (PS-b-PMMA), hibrit güneş pilleri, mikrofaz ayrılması, nanodesenleme, nanokristaller(CdSeS), plazma teknolojisi

ABSTRACT

MS THESIS

PATTERNING OF NANOCRYSTALS ONTO ACTIVE SURFACES USED FOR ORGANIC, INORGANIC AND HYBRID ELECTRONICS

Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Asst. Prof.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2013, 68 Pages

Jury
Advisor Asst.Prof.Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof.Dr. Mustafa ERSÖZ
Assoc.Prof.Dr. Mahmut KUŞ

In this study, depending on phase separation fraction poly (styrene-b-methylmethacrylate) (PS-b-PMMA) block copolymers doped oleic acid coated of the CdSeS nano-crystals surface was observed micro phase separation. Thermal processes in the PS block in the distribution of CdSeS applying are shown with Atomic Force Microscopy (AFM). Ar/O_2 plasma using a thin film on the surface PS, PMMA blocks removed and cylindrical nano-crystals were obtained. Thus, the increased contact areas of the nano-crystals in this study were obtained from the intended surface-active. Finally, comb-like the formation of nano-patterns, prepared according to the concept of the solar cell short-circuit current (Isc), open circuit voltage (V), fill factor (FF) and energy conversion efficiency of hybrid electronic circuits, such as yield parameters were measured and shown to improve the usability.

Keywords: block copolymers (PS-b-PMMA), hybrid solar cells, mikrophase separation, nanopattern, nanocrystals (CdSeS), plasma technology

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca benden hiçbir yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezindeki laboratuvar imkânlarını ardına kadar bizlere açan ve çalışma olanakları sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana her zaman yol gösteren, bilgi ve tecrübelerini hiç esirgemeyen, maddi ve manevi desteğiyle hep yanımda olan, tez projemin planlanması ve her aşamasında eşsiz yardımları ve anlayışları için kıymetli hocam Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yine Johannes Kepler Üniversitesinde bize çalışma imkânı sağlayan ve çalışmalarımızı destekleyen Ord. Prof. Dr. Niyazi Serdar SARIÇİFTÇİ' ye ve çalışmamda kullanılan kimyasal maddenin sentezinin gerçekleşmesini sağlayan İoannina Üniversitesinde Assoc. Prof. Apostolos Avgeropoulos' a teşekkürü bir borç bilirim.

Dönem içerisinde ArGe grubunda bilimsel deneyimleri ve destekleriyle hep yanımda olan tüm stres ve mutluluğumu paylaşan Leyla GÜRFİDAN, Uzm. Faruk ÖZEL, Arş. Gör. Serhad TİLKİ, Arş Gör. Canan BAŞLAK, Koray KARA, Ayşenur ERDOĞAN, N. Mehmet VARAL ve ArGe grubundaki diğer tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve hayatımın her aşamasında benden bir an bile destek ve teşviklerini esirgemeyen, sabırla nazımı çeken çok sevdiğim aileme çok teşekkürler ediyorum.

Bu tez çalışmamı anne ve babama ithaf ediyorum.

Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kuantum Nanokristaller 3
1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri 3
1.1.2. Kuantum nanokristallerin uygulama alanları 5
1.1.2.1. Biyoteknolojik uygulamaları 6
1.1.2.2. LED uygulamaları 6
1.1.2.3. Güneş Pili Uygulamaları 7
1.1.2.3.1 Organik, İnorganik ve Hibrit Güneş Pilleri 7
1.1.2.3.2. Nanokristal güneş pilleri ve fotovoltaik etki 9
1.2. BCP temelli litografi çalışmalar 13
1.2.1 Blok kopolimerlerin mikrofaz ayrılması 13
1.3. Mikrodesenleme Teknikleri 15
1.3.1 Fotolitografi Teknikleri ile Desenleme 15
1.3.2 Soft Litografi Teknileri ile Desenleme 16
1.3.3 Plazma ile Desenleme 16
1.3.3.1. Polimerlerin plazma aşındırma oranı belirleme faktörleri 18

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **20**

3. MATERYAL VE METOD **23**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 23
3.2. Kullanılan cihazlar 23
3.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) 24
3.2.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PE-CVD) 24
3.2.2. UV-Ozon temizleyici 25
3.2.3. Güneş Simülatörü 26
3.3 Karakterizasyon Teknikleri 26
3.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 26
3.3.2. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) 28
3.3.3. X-ışınları Kırınımı ve Küçük Açı X ışınları (XRD-SAXS) 28

4.DENEYSEL KISIM **29**

4.1. CdSeS (Alaşım) nanokristal sentezi 29
4.2. ITO Cam Yüzey Üzerinde Blok kopolimerlerin Desenlenmesi 29

4.3. ITO Kaplı Cam Üzerinde Nanokristal Doplanmış Blok kopolimerlerin Desenlenmesi 30
4.4. Desenlenmiş Nanokristal Doplu Blok kopolimerlerin Yüzeyden kaldırılması 31
4.5. Hibrit Güneş Pil Konseptinin Hazırlanması 32

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 36

5.1. Nanokristallerin Karakterizasyonu 36
5.1.1. TEM analizleri.....36
5.1.2. XRD analizleri.....36
5.2. ITO Üzerine Desenlenmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu 37
5.2.1. PS-b-PMMA blok kopolimerinin boyut analizi 37
5.2.2. PS-b-PMMA blok kopolimer ince filmlerin kalınlık ve ortam etkisi.....38
5.2.3. PS-b-PMMA blok kopolimerinin içerisindeki CdSeS nanokristalinin davranışı 41
5.2.4. Plazma aşındırma ile yüzey karakterizasyonu 43
5.3. Hazırlanan Hibrit Güneş Pillerin Akım-Voltaj Karakteristikleri.....48
5.3.1. Desenlenmemiş hibrit güneş pillerinin akım-voltaj grafiği 48
5.3.2. Desenli hibrit güneş pillerinin akım-voltaj grafiği 49
5.3.3. İki ayrı hibrit pilin kıyaslanması 50

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 51

6.1. Sonuçlar.....51
6.2. Öneriler.....51

KAYNAKLAR 52

ÖZGEÇMİŞ.....58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

A^0	: Angstrom
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BCP	: Blok kopolimer
CB	: İletkenlik bandı (Conduction band)
CdMA	: Kadmiyum miristat
CdSe	: Kadmiyum selenür
CdSeS	: Kadmiyum selenür sülfür
CdTe	: Kadmiyuum Tellür
CF_4	: Tetraflorometan
CO_2	: Karbondioksit
eV	: Elektrovolt
FePt	: Demir platin
FF	: Dolum faktörü
HOMO	: Highest occupied molecular orbital- En yüksek ortaklanmış molekül orbitali
Hz	: Hertz
HSC	: Hibrit günei pili
I_{sc}	: Kısa devre akımı
Imp	: Akımın maksimum olduğu nokta
MAAc	: Metil akrilik asit
M_n	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	: Kütlece Ortalama Molekül Ağırlığı
MPP	: Maksimum güç noktası
ITO	: İndiyum kalay oksit
LED	: Işık yayan diyot
LiF	: Lityum florür
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital- En düşük ortaklanmamış molekül orbitali
MPP	: Maksimum güç noktası
$NaBH_4$	: Sodyum bor hidrür
NaHSe	: Sodyum hidrojen selenür
NC	: Nanokristal
nm, μm	: Nanometre, mikrometre
OLED	: Organik temelli ışık yayan diyot
P3HT	: Poli-3-hekzil tiyofen
PAAc	: Poliakrilikasit
PDI	: Mol kütle dağılım indeksi
PE	: Polietilen
PE-CVD	: Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme
PCBM	: [6,6]-Fenil C61 bütirikasit metil ester
PEDOT:PSS	: [Poli(3,4 etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)]
PDMS	: Poli(dimetilsiloksan)
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
PS	: Polistiren
PS-b-P2VP	: Polistiren-ko-poli(2-vinilpiridin)

PS-b-PMMA : Poli(stiren-ko-metilmetakrilat)
Pry : Piridin
PP : Poli(propilen)
PV : Fotovoltaik
PVD : Fiziksel buhar biriktirme
RF : Radyo frekansı
Rpm : Dakikada devir sayısı
QD : Kuantum nokta yapılı nanokristal
TEM : Transmisyon elektron mikroskopi
TOPO : Trioktilfosfinoksit
SAMs : Kendiliğinden toplanan tekli tabakalar
Sccm : Dakika başına akan standart santimetreküp
SEM : Taramalı elektron mikroskopu
UV : Ultraviyole
VB : Valans band
Vmp : Voltajın maksimum olduğu nokta
V_{oc} : Açık devre voltajı
XRD-SAXS : X-ışınları Kırınımı ve Küçük Açı X ışınları

1. GİRİŞ

Yarıiletken nanoparçacıklar, başlıca nanobiyoteknoloji, nanoelektronikler, lazer sistemleri, optik devreler ve işaretleme gibi çok geniş uygulama alanlarına sahip olan, parçacık büyüklüğüne bağlı olarak gösterdikleri farklı optik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi görmektedir. Yarı iletkenler voltaj, ısı, foton bombardımanı gibi dış uyarılarla elektriksel iletkenlikleri değiştirilebildiğinden dolayı avantajlı hale gelmiştir (Yamasaki ve ark, 2003). Bilim adamları bu konu üzerindeki çalışmalarını artırarak, güneşten gelen ışınların çeşitli dalga boylarına uyum sağlayacak şekilde üretilebilen enerji bant aralığına sahip olan yarıiletken nanoparçacıkları güneş pili çalışmalarında kullanarak çalışmalara yeni bir boyut kazandırmıştır. Konjuge edilmiş polimerlerin film formundaki özellikleri ile inorganik yarı iletkenlerin özelliklerini kombine etmesi sayesinde ise organik ve inorganik materyalleri içeren hibrit güneş pillerindeki uygulamalar için çok önemli bir materyal haline gelmiştir.

Yarıiletken nanokristallerin ince film devrelerde sağladığı birçok avantajı nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanması, mevcut verimlerini yükseltmeye yönelik çalışmaları da arttırmıştır. Bu çalışmalar kristal şekline bağlı olarak yeni malzeme sentezleri, polimer veya organik yüzey aktiflerle nanokristallerin yüzeylerinin işlevsel hale getirilmesi yanında bilinen malzemeler ile yeni ince film aygıt tasarımları ve nanodesenleme tekniği olarak göze batmaktadır. Yarı iletken devrelerde verimliliğin aktif temas alanı ile doğrudan ilişkili olduğu bilindiğinden aktif temas alanını arttırıcı nanodüzeyde desenleme çalışmaları ciddi önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında da nanodesenleme temelli araştırma yapıldığından bu konuda biraz daha detay vermek uygun olacaktır.

Son yıllarda malzemenin parçacık büyüklüğünün nano boyutlarda kontrol edilebilmesi, işlevsellik açısından çok ciddi avantajlar sağlamaktadır. Elektronik, manyetik, optik, biyolojik ve kimyasal sensör uygulamaları için kendi kendine toplanma özelliği olan blok kopolimerlere dayalı yeni nesil hibrit malzemeler, artık günümüzde çok daha fazla kabul görmektedir (Darling ve ark, 2005; Kashem ve ark, 2007). Bu tip malzemeler kullanılan materyalin türüne göre isim değiştirmekle beraber bunlar arasında en öne çıkanlardan biride nano boyutta tasarlanmış blok kopolimerlerdir (BCP). Bu yapılar opto-elektronik cihazlar, nanoimprint litografi, aşınmaya dayanıklı malzeme üretimi, boyut kontrollü malzeme üretimi, tıbbi uygulamalardan biyolojik araştırmalara kadar uygulama alanı bulabilmektedir (Lin ve ark, 2005; Rider ve ark.

2008). Kendiliğinden oluşmuş uzun sıralı diblok kopolimer nanoyapıların hedef uygulamalarından biri diblok kopolimerleri kullanarak düzenli sıralanmış inorganik nanoparçacık şablonları oluşturmaktır. Bunun için birçok teknikler kullanılmakla birlikte diblok kopolimerle elde edilmiş desenlemeyi istenilen malzemelerle doldurulması ve ardından filmin bir bloğunun çıkarılması gibi teknikler de yer almaktadır (Darling ve ark, 2005; Park ve ark 2008). Böylece günümüzde nanoteknoloji alanında bu tür üst sınıf sayılabilen malzemelerin üretimi ve uygulamaları önemli hale gelmiştir.

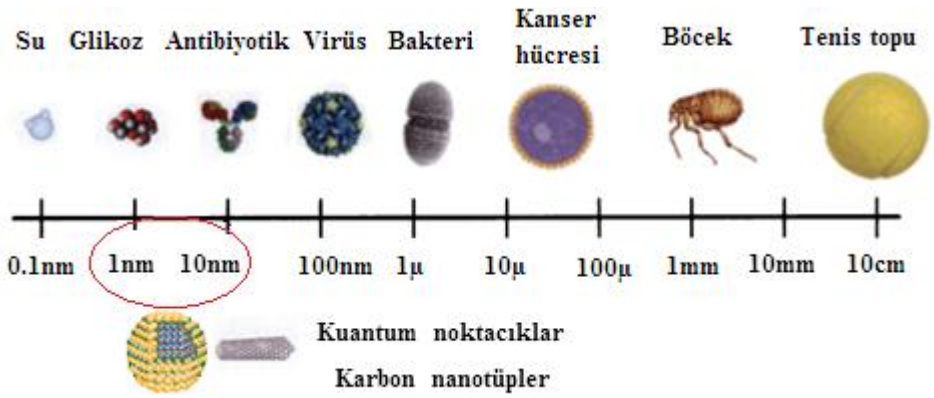
Bu çalışmada, yarıiletken nanokrsitallerin blok kopolimerler ile karışımları hazırlanmış ve ince filmleri kaplanarak faz ayrımı yapmaları sağlanmıştır. Faz ayrımı sırasında nanokrsitallerin yüzey aktif maddelerinin doğası gereği bir fazda kalacağı ve blok kopolimerin uzaklaştırılması ile nano düzeyde çubuksu veya lamelar yapıların elde edilmesiyle desenler elde edilmiştir. Bu nano desenlenmiş yüzey diğer bir yarı iletkenle kaplanarak aktif yüzey alanını arttırılması amaçlanmıştır.

1.1. Kuantum Nanokristaller

1.1.1. Kuantum nanokristallerin genel özellikleri

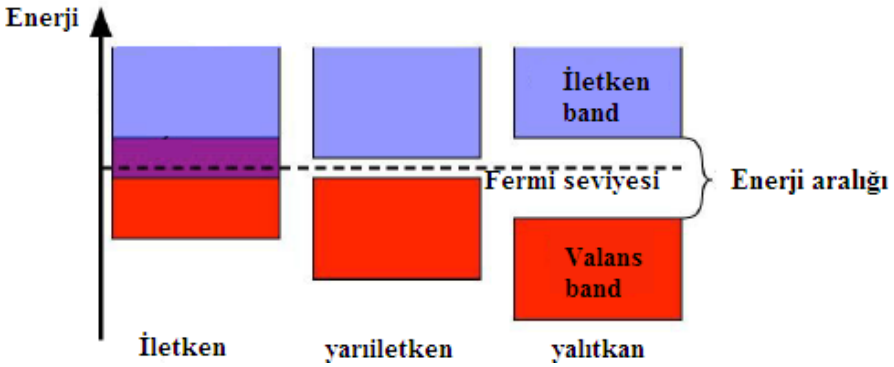
Kolloidal yarıiletken nanokristal olarakta bilinen kuantum nokta yapılı kristaller (Quantum Dot), optik ve elektronik özellikleri nedeniyle endüstriyel gelişmede ilgi çekici bir alan olmaktadır (Yamasaki ve ark, 2003).

Kuantum nanokristaller, II-VI, III-V veya IV-VI periyodik gruplarının bileşiklerinden oluşmuş nanoboyutlu kristal malzemelerdir. Bu tür nanokristallerde atomlar, 1-10 nm aralığında yarıçapı olan küresel bir yapıya bezer bir şekilde bir araya gelirler (Hornyak ,2009). Bu boyut aralığı içinde genellikle 10-100 atomdan oluşabilmektedirler (Lee ve ark, 2008).



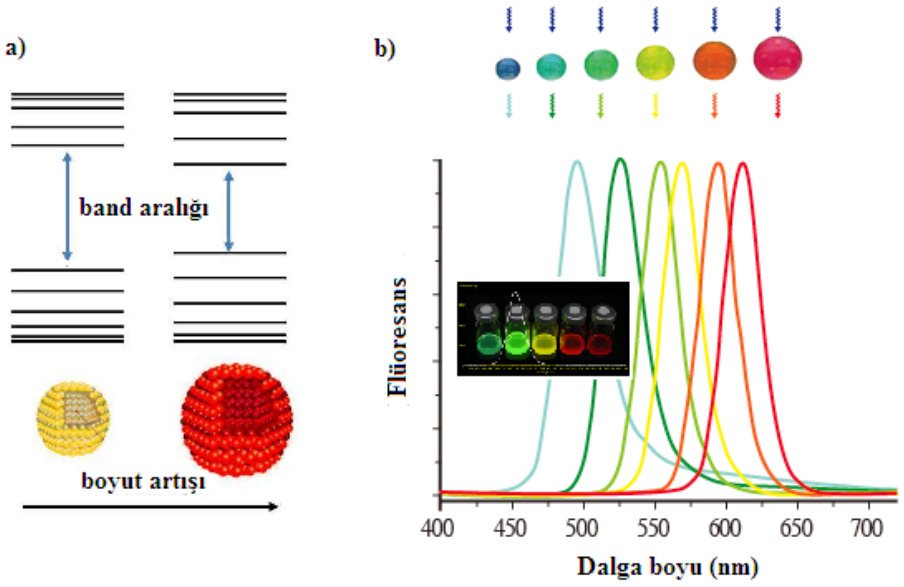
Şekil 1.1. Doğal olarak var olan yapıların büyüklük kıyaslaması ve nanokristallerin buradaki yeri (Feynman, 2008)

Bu yarıiletkenler, elektrik iletkenlikleri metallerle yalıtkanlar arasında olan malzeme grubu olarak bilinir (Şekil1.2). Yarıiletkenlerin yapısı, enerji bant modeliyle açıklanmıştır. Birbirlerinden belirli bir enerji aralığı ile ayrılmış valans ve iletkenlik bantlarından oluşur. (Ökten, 1994). Bir katıda, mutlak sıfır sıcaklığında, elektronların bulunabileceği en yüksek enerji seviyesi olarak bilinen fermi enerji seviyesini foton bombardımanı ile aşan elektronlar arkalarında holler bırakıp iletim bandına geçeceklerdir. Bu durumda bir elektrik alan uygulandığında; hem iletim bandında bulunan elektronlar, hem de valans bandındaki holler akıma katkıda bulunacaktır. Bu şekilde bant yapısının bilinmesi, onların elektriksel ve optik özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktadır (Şekil1.3).



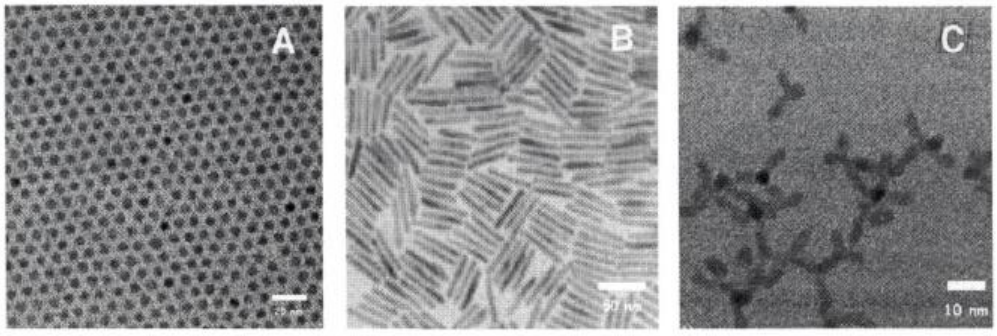
Şekil 1.2 Yarıiletkenlerin enerji-düzey band diyagramı (Seale, 2003)

Bant aralığı, kuantum nanoparçacıkların hangi frekansta cevap vereceğini belirler. Kuantum nanokristaller morötesi ışınlarla aydınlatıldığında, boyutlarına bağlı olarak farklı renklerde ışıma yaparlar. Bu maddelerin optik özellikleri kristal büyüklüğüne bağlı olarak değişim gösterir. Nanokristaller büyüdükçe floresans ışınımı kırmızı bölgeye kaymaktadır(Şekil 1.3.b). Bu kayma değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve bant boşluğu olarak adlandırılan aralığın daralması nedeni ile olmaktadır (Şekil1.3.a). Bu daralmanın nedeni parçacığın büyümesi ile daha fazla enerji bandının iç içe girmesidir. Ancak bu daralma belli bir parçacık büyüklüğüne kadar devam eder ve sonrasında parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmez. Bu noktadan sonra enerji bantları artık tamamen iç içe girdiğinden bu noktadan sonra optik özellikte bir değişme olmaz. Bu olaya Kuantum Sınırlaması denir (Greenhamve ark, 1996).



Şekil 1.3 Nanokristallerin boyuta bağlı olarak değişen a)band aralığı ve b)emisyonu (Klimov, 2008)

Söz konusu yarıiletken nanokristallerin bir diğer önemli özelliği ise yüzeylerinin hacimlerine göre oldukça büyük olmasıdır. Doğal olarak da optik ve elektriksel özellikleri yüzey atomlarından kaynaklanır. (Liu ve ark, 1986). Bu yüzey aktif malzemeler kristal yüzeyini dış etkenlere karşı koruduğu gibi doğal yapılarına göre parçacıkların su veya organik solventlerde çözünmesini de sağlar. Şekil 1.4 de yüzey aktif malzemeye bağlı olarak değişen, küre(dot), çubuk(rod), ve dallanmış üçgen(tripod) şekillerinde nanoparçacıklar gösterilmektedir (Burda ve ark 2005; Lee ve ark 2003)



Şekil 1.4 Nanokristallerin a)küre b)çubuk ve c) dallanmış üçgen şekilleri (Burda ve ark, 2005)

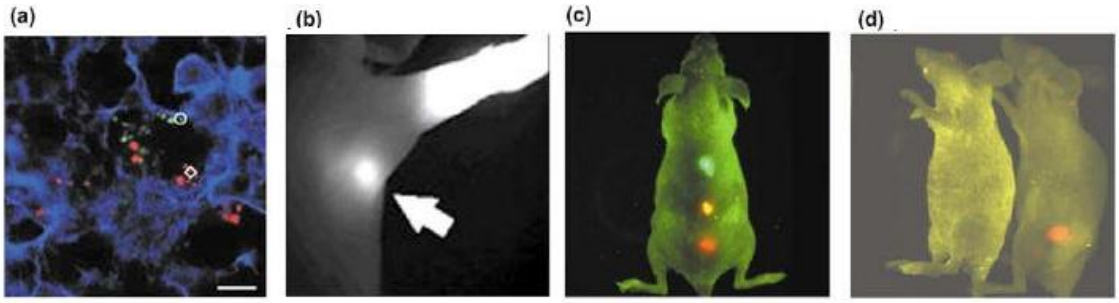
$CdSe_xS_{1-x}$, yaygın olarak çalışılan ve geliştirilmesi gereken çekirdek nanokristalin bir türü olan alaşım nanokristallerdir. S ve Se reaksiyon oranlarının farklı olmasından dolayı çekirdek-kabuk yapısında olmayan bu yapı kristal yapının iç tarafında S veya Se (reaksiyon oranına bağlı olarak) olduğu varsayılır. Bu alaşımlı tür kuantum noktaları bazı yönlerden dolayı diğer çekirdek tipi kuantum noktalarından farklılık göstermektedir. Optik özellikleri kristal yapıda Se S oranı (Jang ve ark, 2003) bağlıdır. Ayrıca, Jang ve ark. $CdSe_xS_{1-x}$ kuantum nokta (QD) sentezlemiş ve elektrolüminesanslarını belirleyerek bu kuantum nokta yapılarının (Jang ve ark, 2003), ışık yayan cihazlarda kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir.

1.1.2. Kuantum nanokristallerin uygulama alanları

Kuantum nanokristaller, eşsiz optik ve elektronik özellikleri nedeniyle temel araştırma ve endüstriyel gelişme için çok ilgi çekici bir alan olmaktadır (Yamasaki ve ark, 2003). Optoelektronikte LED' ler, fotovoltaikler, foto algılayıcılar, optik hafızalar gibi geniş bir uygulama alanına sahip olmakla biyoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar.

1.1.2.1. Biyoteknolojik uygulamaları

Kuantum nanokristallerin biyolojik alanda uygulamasını (Bruchez ve arkadaşları (1998) kuantum nanokristallerin optik özelliklerine bağlı olarak bioetiketlemede kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bunun için hücre içerisine alınacak kuantum nanokristalleri hücre sıvısı içerisinde çözünmesini hedeflenmiştir. Çalışmalar bu yönde olup, suda çözünebilen kuantum nanokristaller sentezlemek ve benzersiz optik özelliklere sahip kuantum nanokristalleri kullanmaktır (Sharma, ve ark., 2006).

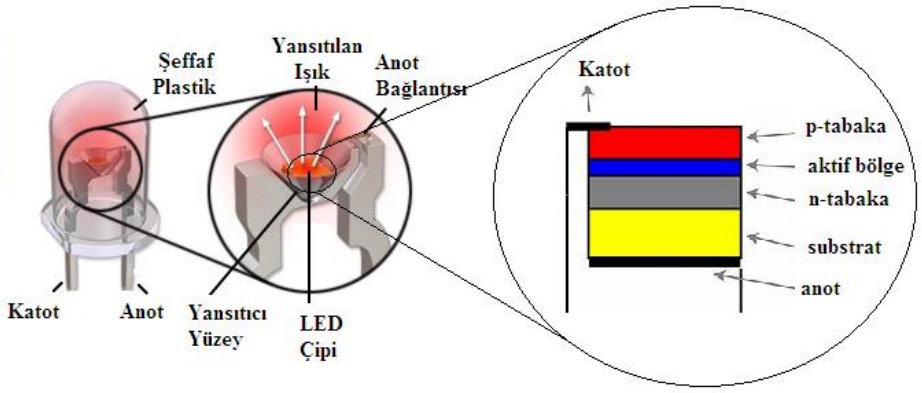


Şekil 1.5 (a) Farenin kanserli akciğer dokusunun içine hapsolmuş etiketli hücreler. (b) Lenf düğümlerini etiketleme. (c) Canlı bir fareye enjekte ile çok renkli QD mikroboncuk görüntüleme (d) QD proplar kullanarak farede prostat kanseri görüntüleme (Fu ve ark,. 2005; Gao ve ark, 2005)

Tümörler aktif ve pasif mekanizma yoluyla kuantum nanokristaller tarafından hedef olabilmektedir. Kanserli hücre zarındaki reseptörler geliştirilmiş geçirgenlik etkisiyle kuantum nanokristalleri, ligandlarından ayırarak hücre içine alır ve burada biriktirir (Şekil 1.5). Kanserli hücreler bu şekilde işaretlendikten sonra ışın yollu ilaç tedavisi ile etkisiz hale getirilerek hastalıklı bölgelerin tedavisinde kullanılmaktadır. (Gao ve ark, 2005 ; Fu ve ark, 2005)

1.1.2.2. LED uygulamaları

Yarı iletken diyot temelli, ışık yayan bir elektronik devre elemanıdır. Günümüzde, LED olarak adlandırılan katı hal aydınlatma teknolojisinin günlük hayatımızdaki yeri giderek artmaktadır. LED'lerin; ampulsüz trafik ışıkları, kamera, mikroskop ışık kaynakları gibi kullanım alanlarının yanısıra üretilen ışık kaynaklarının uzun süre dayanıklılığını koruması ve elektrik enerjisi tüketiminin düşük olması nedeniyle yakın zamanda floresan lambalarının yerine geçecekleri ve otomobillerin tüm dış aydınlatma işlemlerini gerçekleştirecekleri beklenmektedir.



Şekil 16. Işık yayan diyot (LED) yapısı

LED'in en önemli kısmı yarı iletken malzemeden oluşan ve ışık yayan LED çipidir. LED çipi noktasal bir ışık kaynağıdır ve kılıf içine yerleştirilmiş yansıtıcı eleman sayesinde ışığın belirli bir yöne doğru yayılması sağlanır (Şekil 1.6). LED'lerin çalışma mekanizması, en genel aydınlatma sistemlerindeki gibi temel olarak elektrik enerjisinin optik enerjiye çevrilmesi prensibine dayanır. Diyotun içerisinde farklı enerji seviyelerindeki elektron ve deşiklerin (elektronunu yitirmiş olduğu için + yük kazanan bölge) birleşerek ışıma yapması ile elektriksel enerji optik enerjiye dönüşür. Yarı iletken kristal malzemeye göre gözümüzün algılayacağı bir renkte ışıma oluşur.

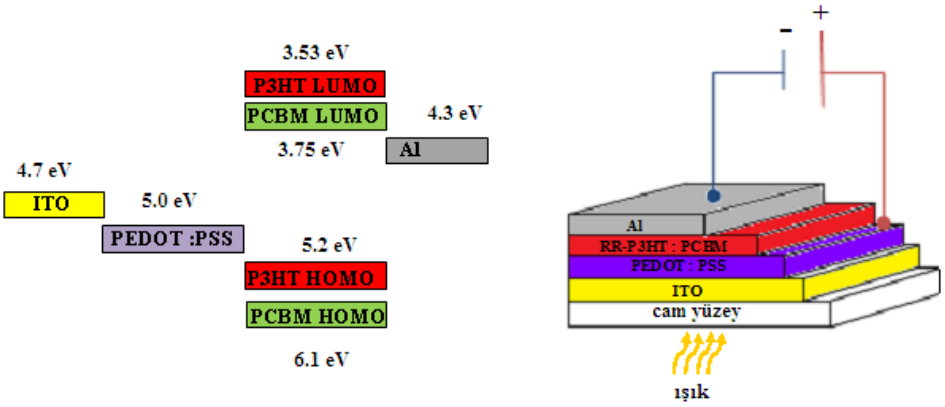
1.1.2.3. Güneş Pili Uygulamaları

1.1.2.3.1 Organik, İnorganik ve Hibrit Güneş Pilleri

Kuantum nanoparçaçıkların güneş pili teknolojisinde, parçacıkların optik özelliklerinin ayarlanabilir olması, enerji basamaklarında elektron akışını kolaylaştırma gibi avantajlarından dolayı verimli güneş pilleri elde edilebilmektedir (Güneş, 2006). Güneş pili teknolojisinde tamamen organik, tamamen inorganik ya da hibrit sistemlerde nanoparçacıklar kullanılmaktadır.

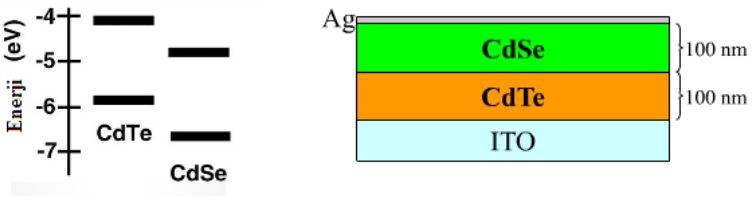
Organik güneş pilleri; maliyetin düşük olması, kolay üretilebilmesi ve esnek, farklı altlık malzemeleri kullanılarak hazırlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı dikkat çekmiştir. Sıklıkla konjuge bir polimer olan ve yüksek elektron ilgisinden dolayı [6,6]-fenil-C61-bütirikasit metil esteri (PCBM) ve kırmızı bölgede 650 nm ye kadar uzanan geniş soğurma aralığına sahip poly(3-hekzil tiyofen) (P3HT) yaygın olarak

kullanılmaktadır. Tipik organik fotovoltaik aygıt ve buna bağlı olan malzemelerin enerji seviyeleri (eV) Şekil 1.7 de gösterilmiştir (Ourida ve Said, 2011). Verimlerinin hala % 5'ten daha az olduğu bilinmekle birlikte devre hazırlığındaki karışım oranlarının, aktif tabaka morfolojisi etkileyen faktörlerin rol aldığı da bilinmektedir.



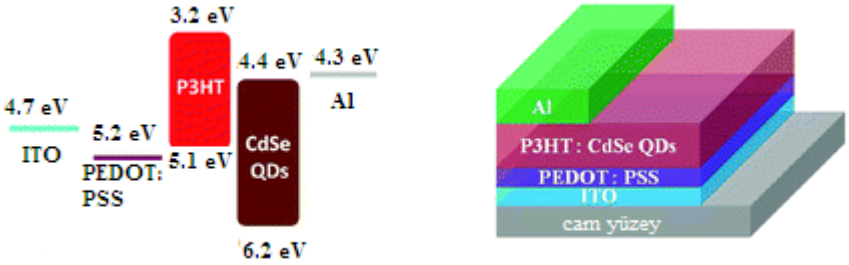
Şekil 1.7 Organik güneş pili ve enerji band diyagramı (Ourida ve Said, 2011)

Şekil 1.8 de görülen pil konsepti sadece inorganik yarıiletkenlerden oluşmuş organik güneş pillere göre daha dayanıklı olduğu bilinmektedir (Gur ve ark, 2005).



Şekil 1.8 Ful inorganik güneş pili ve enerji band diyagramı (Gur ve ark, 2005)

Hibrit güneş pilleri polimer matriks içinde kuantum nanokristallerin kullanıldığı organik-inorganik güneş pilleridir. Organik polimer malzemeler ile inorganik yarıiletken nanopartiküllerin eşsiz özelliklerini birleştirerek "hibrit güneş pili" (HSC) olarak adlandırılmıştır. Düşük maliyetli sentezi, işlenebilirlik ve ince film cihazların çok yönlü üretimi bu pilleri cazip hale getirmiştir (Günes and Sariciftci 2008).



Şekil 1.9 Hibrit güneş pili ve enerji band diyagramı (Fu ve ark,. 2012)

Şekil 1.9 da görülen bu yapılarda sayaç elektroda boşluk taşıyan PEDOT:PS gibi bir polimerik iletken tabaka ve transparan yarıiletken oksit (ITO) tabaka bulunmaktadır. Organik malzemeler bir akseptör olarak oluşan boşluklarla ışığı absorplarken inorganik maddeler elektron taşıyıcı donör olarak hareket ederler. Işıkla uyarılmasıyla oluşturulan ara yüzeyde yük taşıyıcılar birbirinden ayrılır ve yüksek elektron ilgisine sahip yarıiletken nanokristal tarafına; boşluklar ise daha düşük iyonlaşma potansiyeline sahip elektron verici organik polimer tarafına gitmektedir. (Yenel, 2012)

Polimerler içerisindeki küresel CdSe QD'lerinin kullanıldığı hibrit güneş pilleri ilk kez 1996'da rapor edilmiş ve pil veriminin yaklaşık % 0.1 gibi çok düşük bir değerde olduğu görülmüştür (Greenham ve ark., 1996). Bununla birlikte CdSe (Ginger ve Greenham, 1999; Huynh ve ark, 2002), CdTe (Gur ve ark, 2005), $CuInS_2$ (Arıcı ve ark, 2003) gibi inorganik yarıiletkenler kullanarak nanogeçirgen metal oksit elektrotlar veya nanokristal / konjuge polimer karışımı yaklaşımlarıyla hibrit güneş pilleri çalışılmış ve QD' lerin kristal şeklini, birçok ligand ve QD kalınlığını değiştirerek verimin % 3,0' e kadar arttığı gözlenmiştir (Fu ve ark,. 2012). Fotoaktif tabaka malzemelerin farklı kombinasyonlarını da kullanarak daha fazla verimliliğe neden olduğu bilinmektedir (Güneş ve Sarıçitfçi, 2008).

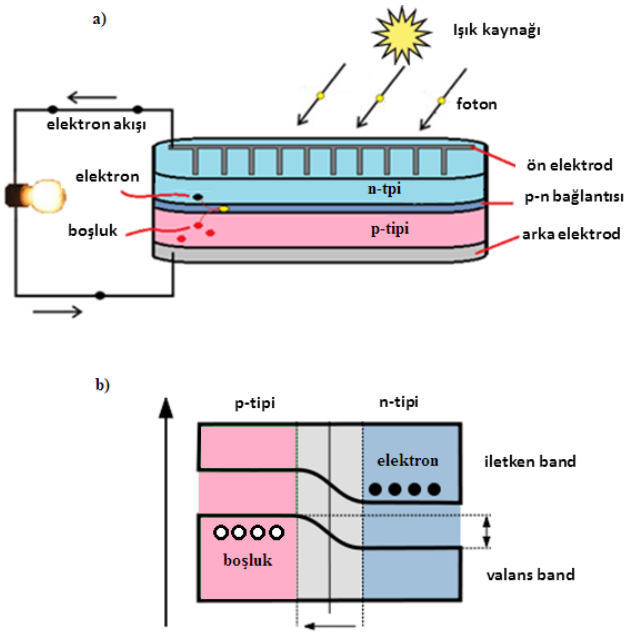
1.1.2.3.2. Nanokristal güneş pilleri ve fotovoltaik etki

Güneş pilleri ilke olarak, bugün hayatın her kesimine girmiş olan elektronik düzeneklerin içerisinde kullanılan ve çok küçük boyutlara sahip olan yarıiletken diyotların, geniş yüzey alanlara uygulanmış seklidir (Oktik, 2001).

Fotovoltaik terimi, ışıktan gerilim üretilmesi anlamına gelir ve genellikle "PV" ile gösterilir. Bu sistem; yarıiletken malzemelerden oluşmuş hücrelerle güneş ışınımının doğrudan elektrik enerjisine (DC) dönüştürebilen bir teknolojidir.

Fotovoltaik Pillerin Çalışma İlkesi

Güneş pillerinin çalışma ilkesi, fotovoltaik dönüşüm olayına dayanır. Fotovoltaik dönüşüm ışığın bir yarıiletken yüzey tarafından soğurulmasıyla güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemdir (Şekil 1.10 a). Bu sistemde güneş ışığını soğuracak malzeme, yasak enerji aralığı güneş spektrumu ile uyumlu ve elektrik yüklerinin bir birinden ayrılabilmesine izin verebilecek özellikte bir yarıiletken olmalıdır (Oktik, 2001).



Şekil 1.10. Fotovoltaik dönüşüm ve p-n eklem noktası (Vatansever ve ark, 2012)

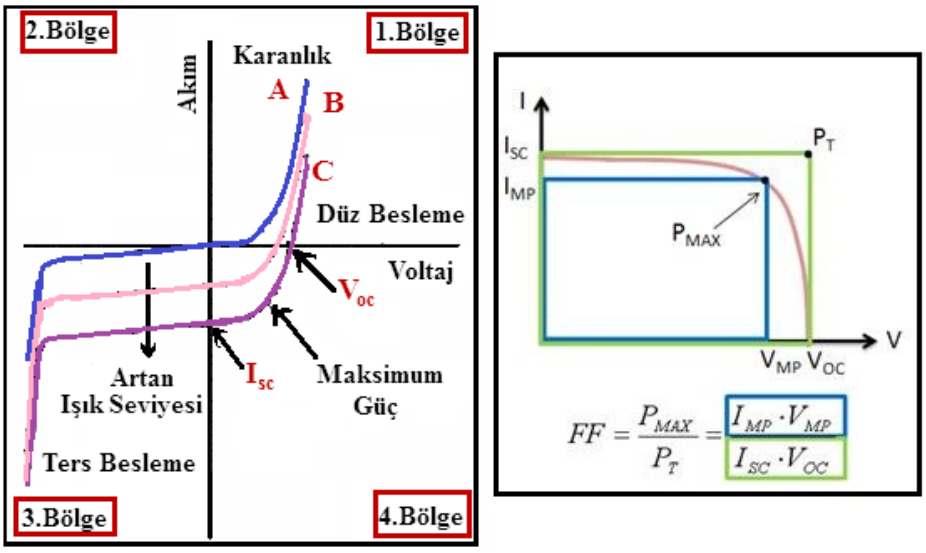
Fotovoltaik olay, iki aşamadan oluşur. Bunlar, birer taşıyıcı yük çifti olan elektron-hol çiftinin oluşturulması ve bu yük çiftlerinin birbirinden ayrılması olayıdır. En basit güneş pilinde n-tipi (elektronca fakir/elektron taşıyıcı) ve p-tipi (elektronca zengin/ boşluk taşıyıcı) yarıiletkenler kullanılarak, n tipi ve p tipi bölgeler oluşturulur. Oluşturulan bu bölgelerin geçiş bölgesi dediğimiz p-n eklemi kesiminde, bir elektrik alanı kurulur. Yarıiletken eklemin güneş pili olarak çalışması için eklem bölgesinde fotovoltaik dönüşümün sağlanması gerekir. Bu dönüşüm; önce eklem bölgesine ışık

düşürülerek, elektron-hol çiftleri oluşturulur. Sonra bunlar, bölgedeki elektrik alan yardımıyla bir birlerinden ayrılır. Yarıiletkenler, bir yasak enerji aralığı tarafından ayrılan iki enerji bandından oluşur. Bu bantlar valans bandı ve iletkenlik bandı adını alırlar (Şekil 1.10.b). Yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton; yarıiletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece elektron-hol çifti oluşur. Bu süreç, bir fotonun yeniden pil yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Gerekli elektrik alan olmadığı zaman elektron-hol çiftleri birleşerek tekrar kaybolmaktadırlar. Başlangıçta nötr olan n-tipi ve p-tipi bölgeleri sırasıyla, negatif ve pozitif yüklenmiş olur. Yarıiletkenin iki ucu bir dış devreye bağlandığında, bu yükler akarak elektrik akımı oluştururlar. Elde edilen bu akım doğru akımdır ve fotovoltaik akım (fotoakım) adını alır.

Fotovoltaik Parametreler

Güneş pillerinin verimi, güneşten gelen ışığın radyasyonuna benzer bir ışığın aydınlatması altında akım-voltaj (I-V) eğrisi adı verilen bir ölçüm metoduyla karakterize edilir. Bu karakterizasyon detayları aşağıda açıklanmıştır.

Fotodiyodun akım-gerilim karakteristiği şekil olarak normal bir diyot özelliğini verir. Bir güneş piline ait akım voltaj grafiği Şekil 1.11 de görülmektedir. Bu I-V grafiği dört bölgeye ayrılmış ve ayrı ayrı tanımlar yapılmıştır. (Gündüz, 2007)



Şekil 1.11 Fotodiyotun karanlık ve aydınlıktaki I-V parametreleri (Anderson, 2009)

Birinci bölgede, fotodiyoda doğru bir gerilim uygulandığında akım voltaj değerleri pozitif olur, yani bu bölge fotodiyodun düz besleme bölgesidir. Ayrıca bu bölge, fotodiyot uygulamaları için uygun değildir, çünkü bu bölgede fotodiyot normal bir diyot gibi davranmaktadır.

Eğer fotodiyodun duyarlı yüzeyine ışık düşmüyorsa üzerinden geçen akım, termal yoldan azınlık taşıyıcılarıyla oluşan akımdır. Bu akıma karanlık akımı denir. Şekil 1.11 de A eğrisi fotodiyodun karanlık durumdaki, B ve C eğrileri de fotodiyodun ışıklandırılmış durumdaki akım-gerilim karakteristiklerini gösterir.

Üçüncü bölge, ters polariteli gerilimin uygulandığı bölge olup, ışığı algılamak için uygun olan bölgedir (Anderson, 2009). Çok yüksek ters besleme voltajlarında, akım hızlıca artar ve diyotun bozulması söz konusu olabilir. Ayrıca fotodiyodun aktif alanı üzerine gelen ışığın şiddeti artırıldığı zaman bu bölgedeki eğriler negatif akım yönüne doğru kayacaktır.

Dördüncü bölge ise, fotodiyodun fotovoltaik bölgesidir. I_{sc} ,V_{oc} ve FF olarak üç ana karakteristiğe sahiptir. Bir fotodiyodun performansı bu üç karakterizasyon ile ölçülür.

Akımın sıfır oluğu noktalarda voltaj ekseninin kestiği noktalar açık devre voltajı dediğimiz V_{oc} i verir. Her farklı ışık miktarı için devrede farklı açık devre voltajı vardır. Açık devre voltajı parlaklığın artmasıyla logaritmik olarak artar.

V=0 eksenini kestiği nokta kısa devre akımı I_{sc} olarak gösterilir. Pilde uçlar arası voltajın sıfır olduğunda gözlenen akımdır. Kısa devre akımı parlaklığa bağlı olan fotovoltaik akıma eşittir. Bu özellik güneş pili tasarımında önemli bir parametredir.

Maksimum güç noktası devrede görülen belli ışık miktarı altında yükteki akım ve voltajın çarpımının maksimum olduğu noktadır. Maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranı ise doyma faktörü FF ile gösterilir Maksimum güç noktası FF parametresi ile değerlendirilir. Dolum faktörü, pilin kalitesinin bir ölçüsüdür (Dennler ve Sariciftci, 2005).

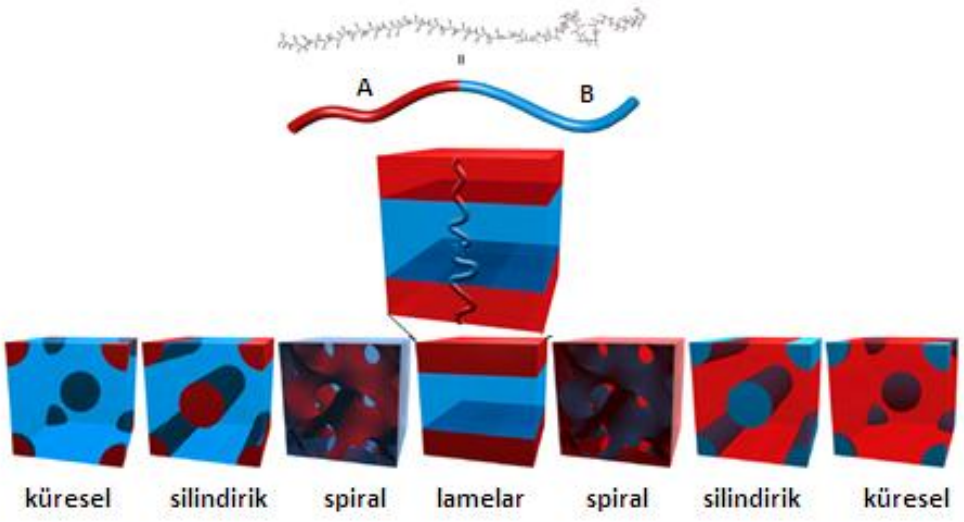
Son olarak değerlendirilen parametre güneş pilinin performansı yani pil verimidir. η sembolü ile gösterilir ve elde edilen maksimum gücün (MPP), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ($P_{ışık}$) oranıdır.

1.2. BCP temelli litografi çalışmalar

Kütle halinde kullanıldıklarında yapısal malzemelere kadar dağılım gösteren çok çeşitli uygulamalara sahip olan blok kopolimerler, ince film haline getirildiklerinde geleneksel litografik tekniklerde mümkün olmayan uzun ölçeklere erişim özelliği sağlama olasılığı nedeniyle ilgileri özellikle üzerine çekmektedir.

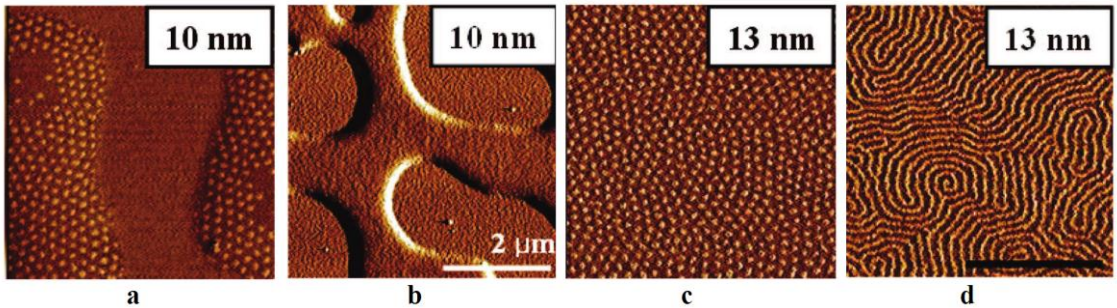
1.2.1 Blok kopolimerlerin mikrofaz ayrılması

Blok kopolimerler, periyodik olarak sıralanmış nano ya da mikro boyutta dizinler oluşturacak şekilde yapılar sergilerler. Bir blok kopolimer zincirinde, kimyasal olarak birbirinden farklı olan ve birbirine kovalent bağlarla bağlanan iki ya da daha fazla polimer zinciri bulunur. Birbirinden farklı her bir zincir bir blok olarak adlandırılır. Şekil 1.12' de örnek olarak verilen A ve B bloklarından oluşan bir diblok kopolimeri düşünelim. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, blok kopolimer kütlesi blokların birbiri içine geçtiği gelişi güzel formdadır. Sıcaklık, çözücü buharı gibi dış etkenlerle her iki zincirin serbest hacimlerinin, birbiri içerisinden geçişlerine imkân tanıyacağı bir değere ulaşması sağlanır. A ve B blokları serbest enerjilerini en aza indirgeyecek şekilde birbiri içerisinden kayarak uzaklaşır. Sırasıyla yüksek ve alçak bloklar oluşturacak şekilde bir ayrılmaya uğrar. Bu şekilde birbirinden ayrılmış her bir blok bir mikrofaz olarak adlandırılır. Mikrofazların tamamen ayrılması, A ve B bloklarını bir arada tutan kovalent bağlar nedeniyle engellenir. Sistem, bu karışma ve ayrılma işlemleri arasında bir dengeye ulaşır (Ertekin, 2012).



Şekil 1.12 Blok kopolimerlerin kütle halinde çeşitli geometrilerde kendiliğinden toplanması (Darling, 2007)

Kendiliğinden toplanma sürecinde oluşan yapının termodinamik dengeye yakın olmasından dolayı düzgün ve kararlı yapılar oluşturması beklenir (Whitesides ve ark., 1991). İstenilen özellikte film elde edebilmenin yolu, uygun ısıl işlem veya çözücü buharının yanı sıra, film kaplama tekniğinin uygun yöntemlerle hazırlanmasıdır. Şekil 1.13 de silindirik (a,c) ve lamelar (b,c) PS-b-PMMA polimerinin film kalınlığına bağlı morfolojileri gösterilmektedir. 10nm ile 13nm küçük bir fark ile film morfolojisinin değiştiği 10 nm gibi ince filmler hazırlandığında adacıklar oluştuğu vurgulanmaktadır. Damlatma ve döndürerek kaplama teknikleri ile hazırlanan aynı kalınlıktaki filmlerin aynı ısıl işlemlerden geçirildikten sonra farklı morfolojiler sergiledikleri de vurgulanmıştır.

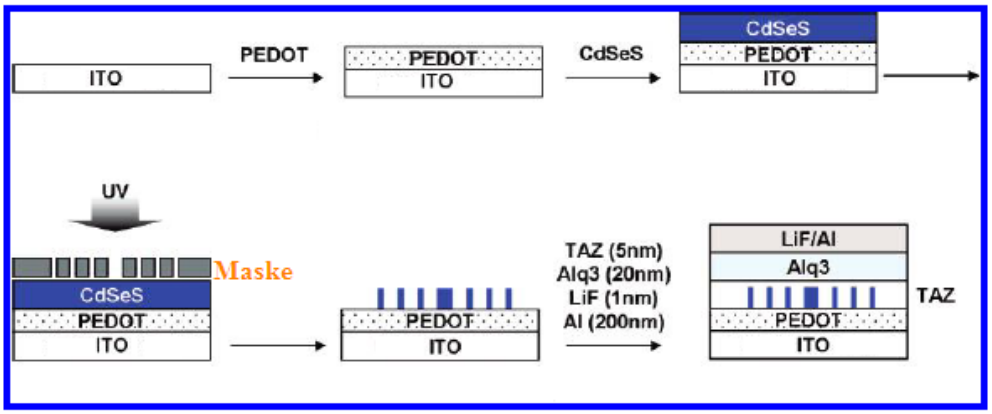


Şekil 1.13 Lamelar(b,d) ve silindirik(a,c) PS-b-PMM' in kalınlığa bağlı mikrofaz ayrılması (Ham ve ark, 2008)

1.3. Mikrodesenleme Teknikleri

1.3.1 Fotolitografi Teknikleri ile Desenleme

Fotolitografik mikro desenleme yönteminde mikro desenler ışığa duyarlı kimyasallar (fotorezist), fotomaske ve UV ışını kullanarak elde edilir. Mikrodesenlerin oluşturulacağı malzemeler fotorezist ile kaplanarak, yüzeye fotomaske varlığında ultraviyole ışığına maruz bırakılır. Buna göre yüzeyin UV ışını gören bölgelerinde ışığa duyarlı malzemelerin özelliğine göre reaksiyon gerçekleşir. Banyo çözeltisi ile yıkama yapılarak mikrodesenler elde edilmiş olur. Bu şekilde oluşturulan yapı daha sonra isteğe bağlı olarak üzerine malzeme deposizyonu veya aktarılabilen kabartma bir yapıya dönüştürülerek birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu yöntem yüzeylerin mikro desenlenmesinde kullanılan oldukça gelişmiş bir yöntemdir. (Jun ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada fotolitografi yöntemiyle CdSeS nanokristalinin desenlenmesi ve bunların hibrid LED uygulamalarında kullanabilirliğini göstermişlerdir (Şekil 1.14). Burada oleik asit ligand zincirleri güçlü UV ışınına maruz kalarak çözülmeyen çapraz bağlar oluşmuş ve tolüen çözeltisinde yıkanarak mikrodesenler elde edilmiştir.



Şekil 1.14 CdSeS nanokristalinin fotolitografik yöntemle desenlenmesi ve LED uygulaması

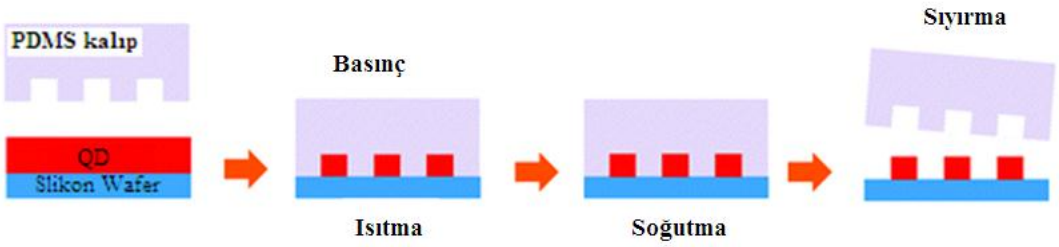
Fotolitografik yöntemlerde kullanılan sadece UV ışını değildir. Çok büyük paralel pozlamaların (belirli bir ışık ortamında, filmin görüntü oluşturabilmek için gereksince duyduğu ışık miktarı) kullanıldığı dar aralıklı yapıları oluşturmak için elektron demeti litografisi (electron beam lithography), devre yapımında elektron

demeti litografisinin küçük alanlarda odaklama yeterliğinden dolayı girişim litografisi (interference lithography) yöntemleri de mevcuttur.

1.3.2 Soft Litografi Teknileri ile Desenleme

Fotolitografik yöntemlerin yanısıra yüzeylerin, tekrarlanabilir ve nispeten daha ucuz sayılabilen desenleme tekniğidir. Yüzeylerde mikrodesenli yapıların oluşturulmasında fotolitografik teknikler kullanarak hazırlanmış, yumuşak, biyouyumlu ve optik geçirgenlik özelliklerine sahip polidimetil siloksan (PDMS) kalıplar kullanılmaktadır. Bu kalıplar yüzeye mikrodesenlerin aktarılmasını sağlamaktadır. Soft litografik tekniklerinde uygulama farklılıklarına göre mikrokontakt baskılama, mikro akış kanalları, laminar akış, kalıplar ile desenleme olarak adlandırılır (Özmen, 2011).

Oh ve ark (2012) PDMS kalıp ile mikro akış kanalları oluşturarak CdSe quantum parçacığını slikon yüzey üzerine desenlemişlerdir. Şekil de PDMS kalıp ile QD çözeltisi içerisinde ısıtma, soğutma ve kalıbı sıyırma işlemleri uygulayarak yüzeyde oluşmuş QD desenleri görülmektedir (Şekil 1.15).



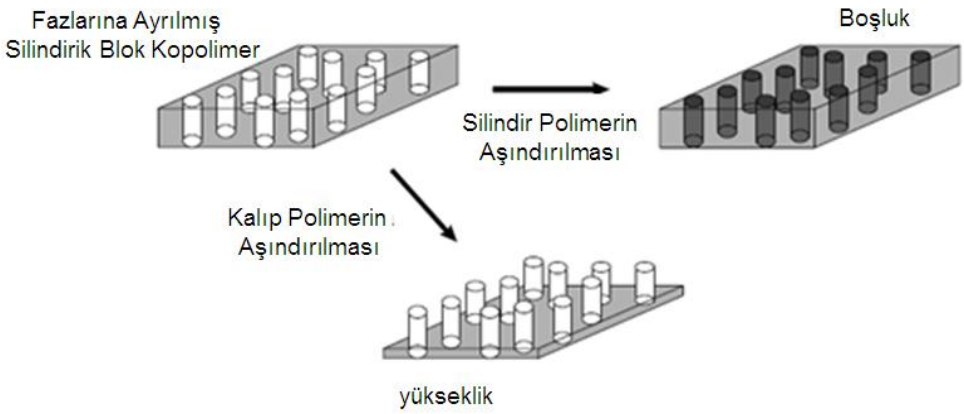
Şekil 1.15 Mikro akış kanalları ile CdSe quantum parçacığın yüzeyde desenlenmesi (Oh ve ark,. 2012)

1.3.3 Plazma ile Desenleme

Yüzey üzerinde farklı topoğrafi ve kimyasal özelliklere sahip mikrodesenli yapılar elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz halinden sonra gelen dördüncü hali olup elektronların, iyonların, radikallerin birbirleri arasında etkileşmelerini sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır. (Search ve ark, 2000)

Şekil 1.16' da görüldüğü gibi fazlarına ayrılmış silindirik bir blok kopolimer görülmektedir. Yüzey desenlemede isteğe bağlı olarak, yani yüzeyde boşluk yapıların

veya silindirik yapıların bırakılması durumunda diğer bloğun plazma ile yüzeyden kaldırılması işlemidir.



Şekil 1.16 Bir silindirik blok kopolimer bloklarının plazma aşındırma ile yüzeyde desenlenmesi

Gaz plazma muamele işlemleri yaygın olarak polimerik malzemelerin yüzey modifikasyonu (termoplastik filmler, membranlar, biyomedikal cihazlar) için kullanılmaktadır. Bu tekniğin başlıca avantajı kütle özelliklerini kaybetmeden yüzey tabakasının korunmasıdır. Ayrıca, aynı deneysel düzenek içinde, kontrol edilebilir bir işlem parametrelerinin çeşitliliği (gaz, basınç, tedavi süresi) ile kuru (solventsiz) ve temiz zaman tasarrufu sağlayan bir tekniktir. Fakat plazma işlem karmaşıklığı ve oluşabilecek kimyasal fiziksel reaksiyonlar nedeniyle, plazma işlenmiş yüzeyin yapısal bileşimini tahmin etmek zordur (Liston ve ark,1994).

Plazma sistemini oluşturabilecek doğru akım (DC) deşarjları, radyo frekansı (RF) deşarjları (MHz aralığında), ve mikrodalga deşarjları (GHz aralığı) gibi bir takım teknikler bulunmaktadır. Laboratuvar amacıyla (düşük basınç) için RF plazması çoğunlukla polimer yüzeylerinin plazma tedavisi için kullanılmaktadır (Badey ve ark, 1994). RF plazmasının yüzey kimyasını (COOH, NH_2, F, OH gibi) değiştirmenin yanısıra, yüzey yapısını (morfolojisi, topografya, pürüzlülük) da etkilemektedir. Polimer yüzeylerde aşındırma yapılacak plazma gazı olarak hidrojen, azot, oksijen, tetraflorometan, ya da bunların karışımları (örneğin, CF_4/O_2) kullanılmaktadır (Klomp, 1998).

1.3.3.1. Polimerlerin plazma aşındırma oranı belirleme faktörleri

.

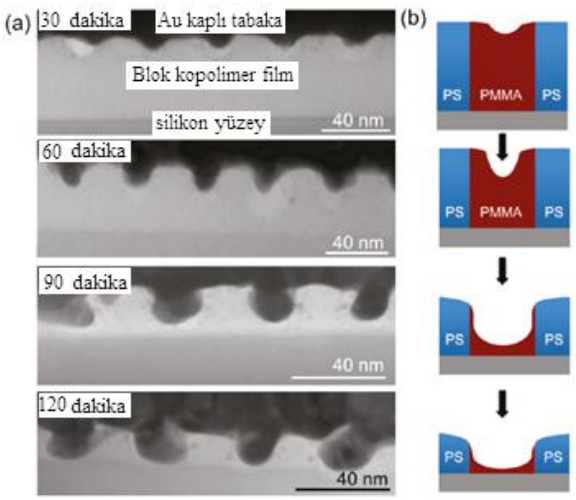
Polimerlerin kimyasal yapısının aşındırma oranı üzerinde önemli bir etkisi vardır. Kimyasal aşındırma, aktive edilen reaktif aşındırma (örneğin O_2, CF_4, Ar) gazların ayrışma ya da uyarılma ile gaz moleküllerinin serbest elektronlarıyla çarpışmaları sonucu bir yüzey ile reaksiyona girmesiyle oluşur Bu alandaki ilk çalışma Taylor ve Wolf tarafından 40 farklı polimerin oksijen plazma ile aşınmanın kimyasal yapısına bağlı davranışı izlenmiştir. Tablo 1.1' de ana polimer zincirine bağlı olan zayıf bağların aşındırma oranı üzerinde çok az etkisi olduğu görülmüştür. Aromatik veya polar özellikli yan grupların ise aşınmaya daha dirençli olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1.1 Çeşitli polimerlerin kimyasal yapısına ve aşınma şartlarına bağlı olarak değişim oranları (Riekerink, 2001)

Polimer	**Yapı**	**Plazma şartları**	**Aşınma oranı A^0/min**
PE	-C-C- ve -C-H	Ar, CF_4 plazma; 44W 0,07 mbar	6(Ar), 70(CF_4)
PAAc	-COOH	Ar, CF_4 plazma; 44W 0,07 mbar	200 (Ar), 200 (CF_4)
PS	Aromatik	O_2 plazma; 100W 0,55 torr	270
PMMA	$COOCH_3$	O_2 plazma; 100W 0,55 torr	640
PP	$C\text{-}CH_3$	He plazma; 30W 0,10 torr	90
MMA/MAAc	$COOCH_3$ / COOH	CF_4 / O_2 plazma; 200W 0,55 torr	>3200

Argon gibi asal gazlar genellikle diğer gazlarla karıştırıldığı zaman (kural: Ar<CF_4<CO2<hava<O2) nispeten düşük aşındırma oranlarına neden olsa da, Ar plazma aşındırması son derece seçici olabilmektedir. Gaz karışımı bir plazma içindeki atomik konsantrasyonu artırdığı için polimerin aşındırma oranını da artıracaktır.

Farrell ve arkdaşlarının (2010) yaptığı çalışmada slikon yüzeyi üzerine kaplanmış PS-b-PMMA polimerinin dakikaya bağlı olarak CF_4/O_2 plazma ile aşındırma oranları tespit edilmiştir (Şekil 1.17). Metilmetakrilat zinciri stiren halkasına göre daha zayıf bağ ile bağlı olduğundan plazma oluştuktan sonra belirli sürede MMA zincirlerinin yüzeyden kalkdığı TEM görüntüsü ile ispatlanmıştır.



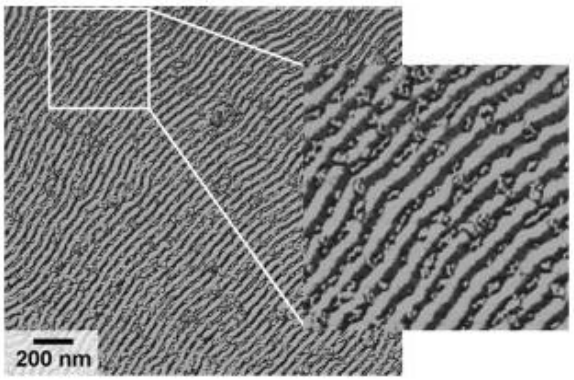
Şekil 1.17 PS-b-PMMA polimerinin CF_4/O_2 plazma ile aşındırılması a) TEM b)şematik görüntüsü (Farrell ve ark, 2010)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

CdSe, alaşım yapıdaki CdSeS nanokristalleri sentezindeki son gelişmeler ile birlikte, parçacık büyüklüğü kontrol edilebilen, çapı 1 ile 10 nm arasında dağılım örnekleri sunmaktadır (Peng ve ark. 2000; A.Z.Pengve X.Peng 2001). Bu yarıiletken nanokristaller Bohr yarıçapından daha kısa bir mesafede bir kuantum sınırlamasından dolayı eşsiz optik ve elektronik özellikleri vardır (Alivisatos ve ark, 2007). Bu sayede birçok malzeme ve cihaz uygulamaları için, polimerler içinde nanopartiküllerin dağılımı arzu edilen bir durumdur. Polimer matriks içinde nanopartiküllerin dağılmı bu matriks içerisinde karışabilen ligandlar kullanarak elde edilebilir.(Sill ve Emrick, 2004; Skaff ve ark, 2002)

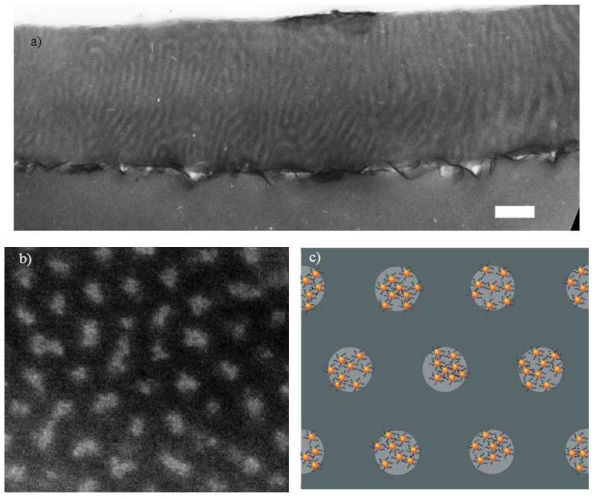
Geleneksel nanolitografi tekniklerinin genişletilmesi, diblokpolimer kullanarak nanopartiküllerin desenli depozisyonda çeşitli yeni örnekler oluşturmuştur. Zhang ve arkadaşları (2005), bir elektroforetik biriktirme sürecinin (PS-b-PMMA) diblok kopolimerlerden hazırlanan nanodelikli ve nanoçubuk şablonların içine, TOPO kaplı CdSe' ün ö-tiyokarboksilik asit ligand değişimi ile nanokristalleri elektrik alan etkisiyle çöktürme yöntemi kullanmışlardır. Böylece kuantum noktalarının nanoyapıların içinde muhafaza edildiğini göstererek bu şablonların etkili bir araç olduğunu bildirmişlerdir.

Darling ve arkadaşlarının (2005) çalışmasında bir PS-b-PMMA diblok kopolimer ince filmindeki PMMA etki alanının aşındırılması ile çukur yapıda organik substrat yüzeyi hazırlanmıştır. Hazırlanmış bu filmler neredeyse %100 seçiçi fotokimyasal olarak oluşan nanoskopik kanallardır ve bu kanallar olaik asit ile kaplı FePt nanokristaller için bir şablon olarak kullanılmıştır. Modifiye edilmiş polimer şablonu kullanarak manyetik nanopartiküllerin kendiliğinden dizilimi ile yeni bir yaklaşım sunulmuş ve minik-desenli manyetik depolama ortamlarının gelecekteki potansiyelini genişletmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 PS-b-PMMA içerisinde FePt nanokristallerin dağılımı, AFM faz görüntüsü (Darling ve ark, 2005)

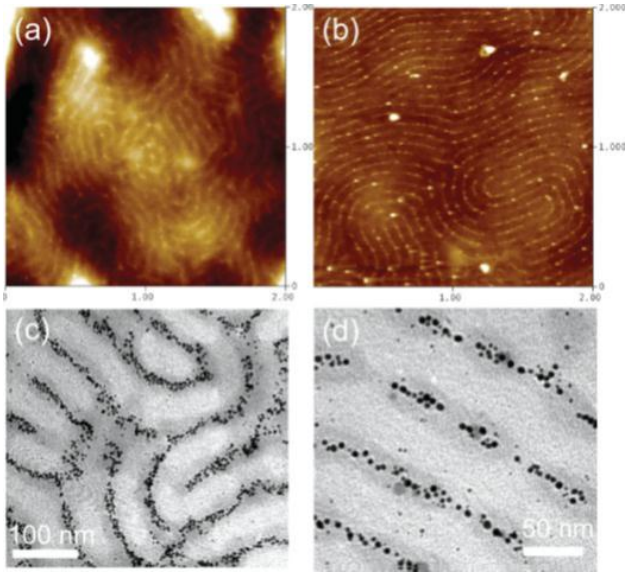
Kramer ve arkadaşları (Bang ve ark, 2007; Kim ve ark, 2005; Kim ve ark, 2006), PS ve P2VP etki alanlarına direk bağlı olan blok kopolimer (PS-b-P2VP) polistiren bloğu içerisine altın nanopartiküllerini dizmek için polistiren ligand kullanmışlardır. Diğer bir çalışmada (Lin ve ark, 2005) ise tri-n-oktilfosfinoksit (TOPO) kaplı CdSe nanokristal ile yine aynı polimer kullanarak 150-600nm kalınlıklarında polimer ve nanokristal karışım ince filmler hazırlayarak nanokristallerin P2VP silindir blok içerisinde dağılımı incelenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 PS-b-P2VP ve CdSe-PS-b-P2VP ince filmlerin TEM(a) ve SEM(b)

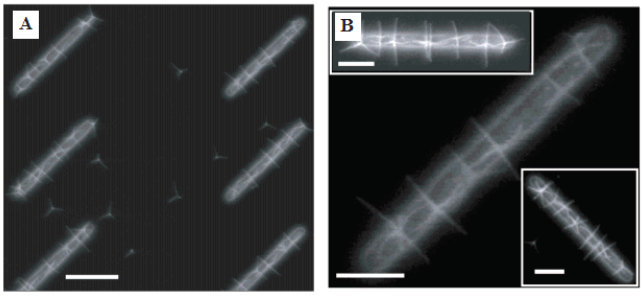
(Li ve ark, 2008) yine PS-b-P2VP polimeri ile çapı ortalama 2,5 nm dodecantiyol kaplı altın nanokristallerin 11-merkapto-1-undecanol ile kuru diklorometan içinde bekletilerek ligand değişimi yapılmıştır. Ligand değişimine bağlı olarak nanopartiküllerin P2VP içine göçünü göstermektedir. Bu nanopartiküllerin ince

filmler olarak mikro etki alanını etkileyebileceğini de göstermişlerdir. Şekil 2.3' de PS-b-P2VP/Au nanopartiküllerin a(1:1) ve b(3:1) karışımların morfolojileri incelenmiştir.



Şekil 2.3 PS-b-P2VP-Au nanopartiküllerin a,b) SFM topografi ve c,d) TEM görüntüleri

Cui ve arkadaşlarının (2004) çalışmasında litografik olarak hazırlanan trençlerin (çukur) içerisine 2nm çapında nanotetrapod gibi kompleks nanoparçacıkların micron boyutunda partikülleri dizilimiyle kılcal etkileşimleri organize edebileceğini göstermişlerdir (Şekil 2.4). Ancak elektronik cihazların küçülmesi ile bu derin nanoölçekli yapılar yerine daha küçük şablon kullanımı gerektirir. Gelecekte blok kopolimerin etki alanlarının boyutu 10-20 nm olacağından dolayı blok kopolimerlerin mikrofaz ayrılmasıyla oluşmuş ince film şablonları idealdir. Örneğin, diblok kopolimerlerin hazırlanmış ince filmlerin silindirik nanodelikli şablonları Misner ve ark.(2003) nano delikli yapının içine tri-n-oktilfosfine oksit (TOPO) kaplı CdSe nanopartiküller doldurularak kapiler gücün etkin kullanımını göstermişlerdir.



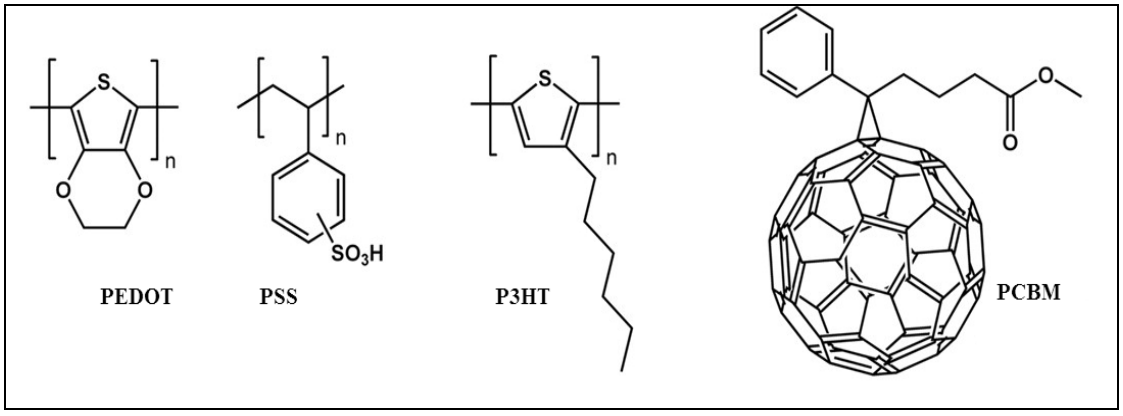
Şekil 2.4 Trençler içerisinde CdTe tetrapodların SEM görüntüsü a)500nm b)200nm

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

PS-b-PMMA blok kopolimeri M_n (g/mol) 95,000 M_W (g/mol) 100,700 PDI 1,06 Q_{PS} (^{1}H-NMR) 0,54 (50K-50K) Ioannina Universitesi, Prof. Dr. Apsotolos Avgerop oulos tarafından temin edilmiştir.

Yüzey çalışması için kullanılan iletken indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeyler KINTEC Co., Polietilendoksitiyofen:polistrensülfonat (PEDOT:PSS) (clevios PVP AI4083) H.C.STARK, fenil-C_{61}-bütirik asit metil esteri (PCBM) ve poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) SIGMA ALDRICH, alüminyum (Al) TED PELLA Inc. lityum florür (LiF) LUMTEC, firmasından temin edilmiş ve bileşik formülleri Şekil 3.1 de verilmiştir. Çözelti hazırlama ve cam temizliğinde kullanılan Hidroklorik asit (%37), nitrik asit (%65), aseton, 2-propanol, klorbenzen, toluen çözeltileri ise MERCK firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 Güneş pili üretiminde kullanılan organik iletken ve yarı iletken malzemelerin kimyasal formülleri

3.2. Kullanılan cihazlar

Blok kopolimerlerin ısıl işlemlerinde +10-250 ^{0}C sıcaklık aralığında 0,1 MPa basıncına kadar inebilen JSR marka JSVO-30T model vakumlu fırın kullanılmıştır. İnce film hazırlık aşamasında ITO yüzeylerin aktifleştirilmesi için Jelight marka 42-220 model UV Ozon (UVO) temizleyici, çözelti filmlerinin kaplanması için Laurell marka WS-400BZ-6NPP/LITE (REV.MS) model döngüsel kaplama cihazı kullanılmıştır. İnce

filmlerin yüzeyden kaldırma işleminde VAKSİS 200W gücünde RF plazma kaynağına sahip PE-CVD sistemi kullanılmıştır. Güneş pili çalışmalarında azot atmosferinde, su ve oksijenin 0,1 ppm in altında olduğu MBRAUN marka eldivenli kutu (Glove Box) sistemi içine entegre edilmiş Leybold marka ısıl metal buharlaştırma sistemi (PVD) ile devrelerin elektrod kaplamaları yapılmıştır.

Güneş pilleri ölçümlerinde ise glove box sistemi içerisinde bulunan ATLAS 1000W gücünde güneş simülatörü ile I-V karakteristikleri Keithley marka akımölçer kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) prosesi, vakum altında katı veya sıvı kaynaktan malzemenin buhar taşınımını kullanarak hedefin üzerine kaplama yapmaktır Bu sistemde atomik veya nanometre boyutunda ince filmler hazırlanabilmektedir. Buharlaşmada atomlar kaynaktan termal yolla, saçınımda hedef yüzeyinden enerjetik iyonların çarpması ile ayrılırlar. Oluşan buhar fazı çarpışma ve iyonlaşma evrelerini geçirdikten sonra numune üzerine yoğunlaşırlar ve bunu çekirdeklenme ve büyüme prosesleri takip eder.

Bu çalışmada güneş pil devre üretiminde Al ve LiF metal kontakları ITO kaplı cam yüzeyi üzerine kaplanmıştır.

3.2.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PE-CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi, birçok sayıda metal, seramik ve polimer kaplamalar üretmek için kullanılan, yüksek sıcaklıklarda katı bir altlık veya katalizör üzerine gaz fazından nanomalzemelerin oluşumunu içeren bir ince film biriktirme teknolojisidir. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme tekniği ise reaktör içerisinde Ar, O_2, CF_3 gibi gazların oluşturduğu plazma sebebiyle daha düşük sıcaklıklarda büyütme imkânı sağlayabilen bir sistemdir.

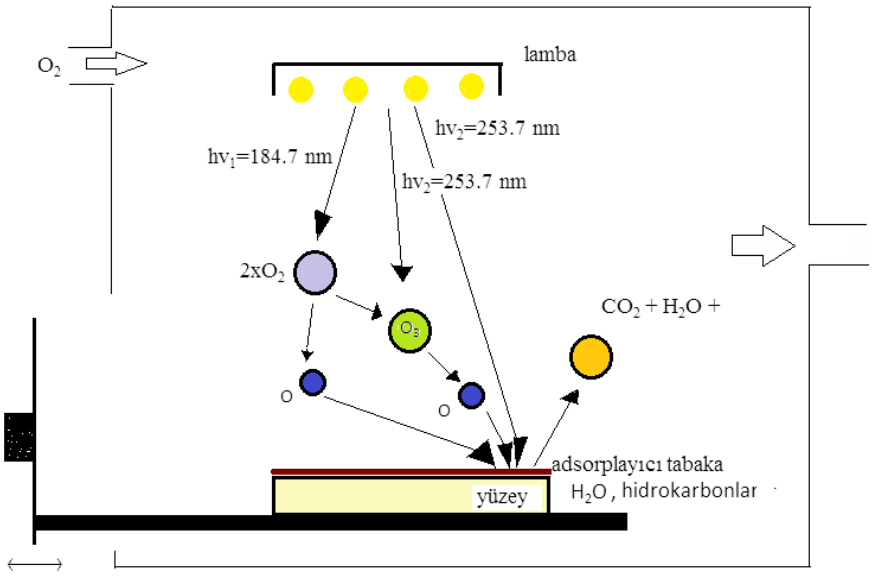
Bu çalışmada amaç ince film oluşturmak yerine plazma desteğini kullanarak, kaplama yapılmış yüzeylerde aşındırma işlemi uygulamaktır. Yüzeyde aşındırma işlemi uygulamak için oluşturulmuş plazma; elektronların, iyonların ve radikallerin birbirleri arasında etkileşmelerini sağlamak açısından kullanılan etkili bir kimyasal ortamdır. Şekil 3.2 de PE-CVD sistemindeki reaktör içerisinde oluşmuş plazma görülmektedir.



Şekil 3.2. PE-CVD cihazındaki reaktör içerisinde oluşan plazma

3.2.2. UV-Ozon temizleyici

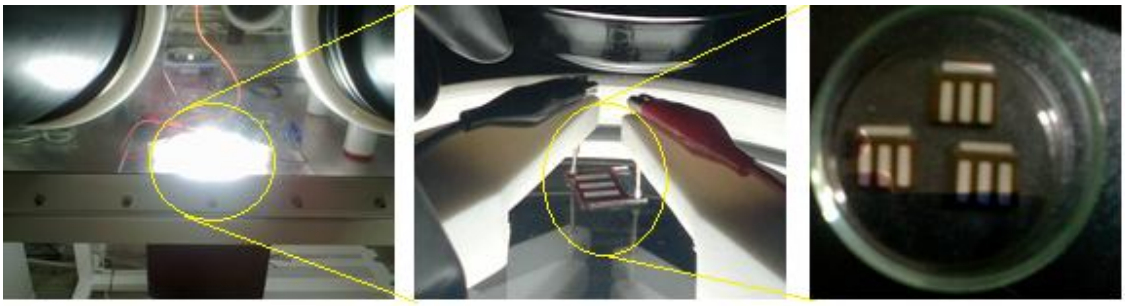
Temizleme etkisi, mor ötesi spektrum aralığında yeterli enerji oluşturabilecek uygun ampuller ile yüzey üzerine bu ışınların saçılmasıyla oluşur. Bu reaktif ozon ile atomlarına ayrılmış oksijenin organik kirlilikleri uzaklaştırması işlemidir. Böylece yüzeyden açığa çıkan uçucu hidrokarbonlar dışarı atılır. Şekil 3.3 de şematik olarak yüzeyin atom halindeki oksijenler tarafından temizlenmesi gösterilmiştir. Yüzeyden hidrokarbonların ayrılması ile nm kalınlık mertebesinde ıslanabilirliği yüksek ultra temiz ITO kaplı yüzeyler elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Uv-ozon temizleyicisinin yüzeye etkisinin şematik gösterimi

3.2.3. Güneş Simülatörü

Bu çalışmada hazırlanan bütün organik ve hibrit güneş pilleri 1000 W lık güneş simülatör ile (1000W) altında incelenmiştir. Şekil 3.4' de görülen sistem glove box içerisine monte edilmiş güneş simülatörüdür ve I-V karakteristik özellikleri bu sistem içerisindeki inert ortam sayesinde çok hassas ölçülmektedir.



Şekil 3.4 Glove box sistemine bağlı güneş simülatör ve tamamlanmış güneş pil devreleri

3.3 Karakterizasyon Teknikleri

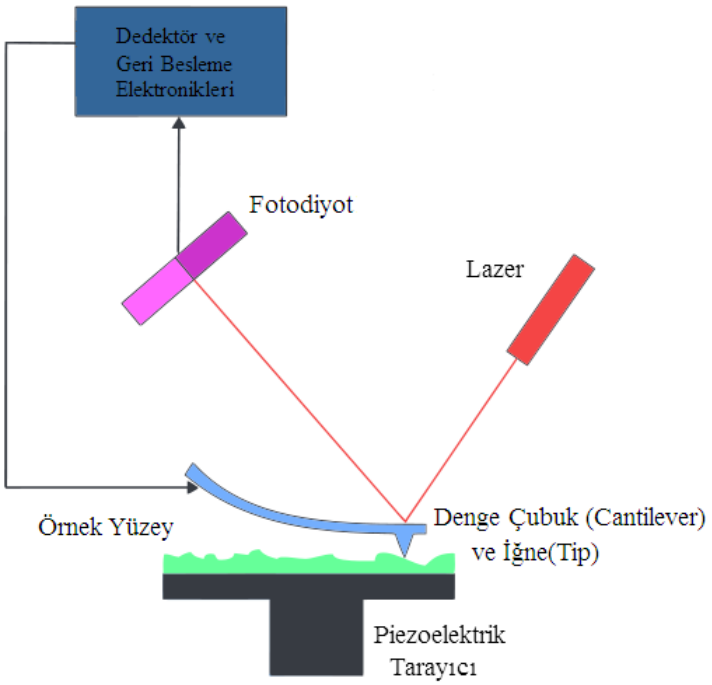
İnce film kaplamalarındaki her katman için yapılan yüzey karakterizasyonları NT-MDT marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir

CdSeS nanokristallerin karakterizasyonunda (TEM), ZEISS EVO marka Taramalı Elektron Mikroskobu, Bruker New Advance D8 ve Rigaku marka X ışınları difraktometresi-Küçük Açı X ışınları Saçılması (XRD-SAXS) teknikleri kullanılmıştır.

3.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

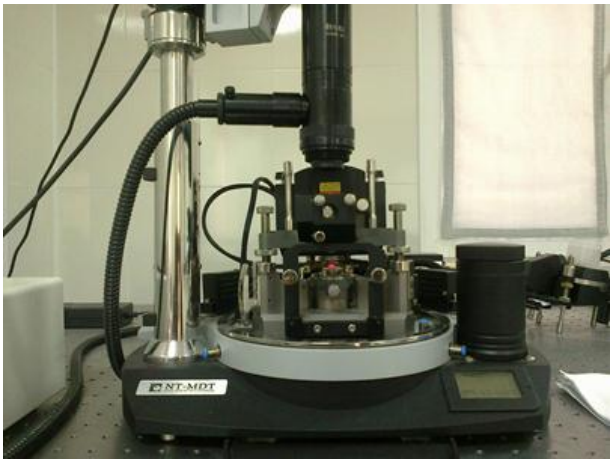
Atomik kuvvet mikroskobu ile malzeme yüzeyi analizleri yapılmaktadır. Yüzeyi tarayan ve esnek bir kola (cantilever) monte edilmiş çok ince bir iğne (tip) kullanılır. Tip ve yüzey atomları arasında atomik boyutta bir uzaklık bulunmaktadır ve tip yüzey üzerinde hareket ettikçe atomlar arası potansiyellerden dolayı denge çubuğu aşağı ve yukarı doğru hareket eder. Elektrostatik, van der walls, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçlerin oluşturduğu bu küçük hareketlerin optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Şekil 3.4'de şematik olarak gösterilmiştir. Böylece AFM sayesinde hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür.

Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılarak yüzeyin birçok özelliği hakkında bilgi edinilebilir. Bunlar, maddeyi oluşturan parçacıkların büyüklükleri ve şekli, bu parçacıkların birbirleriyle olan elektriksel yük, manyetiklik gibi etkileşimleri, nanomekanik özellik olarak; aşınma, korozyon, pürüzlendirme gibi birçok bilgileri sağlar. Aynı zamanda örnek yüzeyin nasıl göründüğü, atomların madde içinde nasıl düzenlendikleri, yüzey üzerinde bulunan moleküler yapılar arasındaki ilişkiler ve sertlik, yansıma gibi maddesel özellikler hakkında fikir edinilmesini sağlayan yüzey topografisidir.



Şekil 3.4. AFM cihazının şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında iki ayrı polimerin (blok kopolimer) farklı kutuplaşmasından kaynaklı farklı etkileşimleri ile görüntülenen faz diyagramları ve yüzey topografisi özellikleri çalışılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında, şekil 3.5'de fotoğrafı görülen semi-contac modunda çalışılarak yüzey görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 3.4. AFM cihazı

3.3.2. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirmeli elektron mikroskobu, elektron demetinin örnek malzemenin içerisinden geçerek yol almasıyla atom seviyesinde görüntü elde edilebilen çok hassas bir tekniktir. Malzemenin içinden geçen elektronlar, bir ekranda takip edilerek malzemenin yapısı ile ilgili görüntü oluştururlar. Bu teknik malzemenin morfolojisi, kristal yapıları ve eksiklikleri, kristal safhaları ve oluşumları hakkında bilgi almamızı sağlar.

Bu çalışmada geçirmeli elektron mikroskobu CdSeS nanokristalinin şekli, büyüklüğü, kalitesi ve atom dizilişi hakkında bilgi almak için kullanılmıştır.

3.3.3. X-ışınları Kırınımı ve Küçük Açı X ışınları (XRD-SAXS)

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisine kırılması esasına dayanmaktadır.

4.DENEYSEL KISIM

4.1. CdSeS (Alaşım) nanokristal sentezi

CdSeS nanokristalleri çift faz metodu ile sentezlenmiştir. Öncelikle kadmiyum kaynağı olarak kullanılacak olan 0.4 g kadmiyum miristat ve yüzey aktif madde olarak kullanılacak olan 2 g oleik asiti 80°C de 80 ml toluen ortamında çözülür ve diğer adım için tutulur. Diğer yandan bir balon içerisine S kaynağı olarak kullanılacak olan 60 mg tiyoüre 80ml su fazında hazırlanır. Geri soğutucu altında azot atmosferinde 100°C ye kadar ısıtıldıktan sonra 1ml NaHSe (10 mg toz selenyum ve 12 mg Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ün 3 ml su ile azot ortamında reaksiyonu) reaksiyon balonuna enjekte edilir. Ortam dengeye geldikten sonra kadmiyum miristat çözeltisi su fazına eklenir. Yarım saat içerisinde arayüzeyde CdSe kuantum nanokristalleri oluşmaya başlar. 144 saat sonunda reaksiyon durdurulur. Daha sonra ana reaksiyon balonundaki çift fazlı karışım ayırma hunisinde ayrılır ve oluşan nanokristalleri içeren organik faz, etanol ortamında çöktürülür. Çökeltiyi ayırmak için santrifüjlenir ve çökelti aseton ile yıkanıp kurumaya bırakılır (Tilki, 2012).

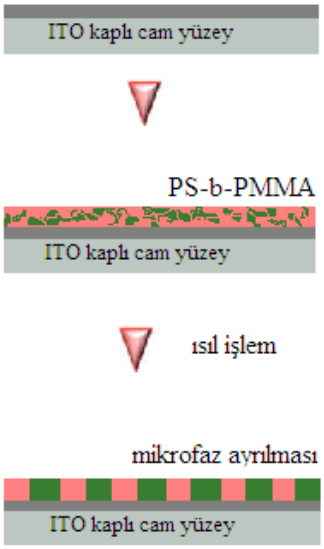
4.2. ITO Cam Yüzey Üzerinde Blok kopolimerlerin Desenlenmesi

Birçok çalışmada blok kopolimerlerin yüzeydeki mikrofaz ayrımlarını daha iyi görebilmek için pürüzlüğü daha az olan silikon yüzeyler kullanılmıştır. Bu çalışmada desenleme uygulaması opto elektronik devreler üzerinde uygulanacağı için yüzeyi iletken olan ITO (İndiyum kalay oksit) transparan cam yüzey kullanılmıştır. ITO ile kaplı camlar elmas kalemi ile 1.5 x 1.5 cm ölçütlerinde kesilir. Kesilen camlar fiziksel olarak tolüen ile ıslatılmış pamuk çubuk ile yüzeyler silinir. Bu cam yüzeyler herhangi bir yere temas etmeyecek şekilde sıralanır, aseton ve isopropil alkol ile ultrasonik banyo içerisinde 30'ar dakika yıkanır. ITO kaplı yüzeyler azot püskürtülerek kurutulduktan sonra uv-ozon işlemi 30 dakika uygulanılarak yüzeyin hidrofilik özelliği arttırılır.

Blok kopolimer (PS-b-PMMA) Poli(stiren-b-metilmetakrilat) toluen içerisinde kütlece%1 lik (m/v,%) çözeltisi hazırlanarak 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştıktan sonra kullanılmıştır. PS-b-PMMA in ITO yüzeyine kaplanmasında döngüsel kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu aşamada 3 farklı döngü hızı uygulanarak faz ayrımının en iyi

olduğu kaplama hızı tespit edilmiştir. Döngü hızları, ivmesiz 3000 rpm sabit hızla 1 dakika boyunca, ivmesi 200 olan 3500 rpm sabit hızla 1 dakika boyunca, ivmesi 1000 olan 5000rpm sabit hızla 1 dakika boyunca uygulanarak kaplama işlemleri yapılmıştır.

Bu çalışmada blok kopolimerlerin ince filmlerinin mikrofaz ayrımları için iki yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemler, vakumlu fırın içerisinde 180 ^{0}C de 4 saat ve glove box sistemi içerisinde yine 180 ^{0}C de 4 saat tavlama işlemidir. İşlem basamakları şekil 4.1 de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde desenlenmesi

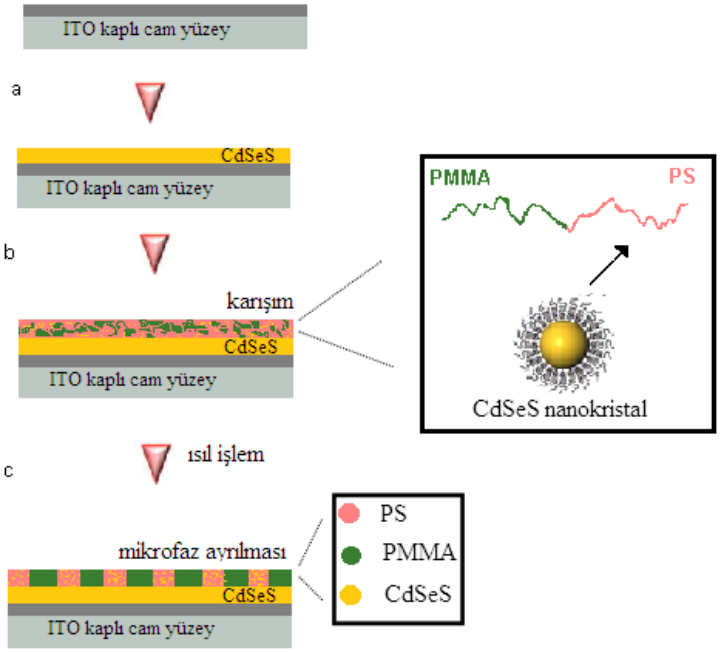
4.3. ITO Kaplı Cam Üzerinde Nanokristal Doplanmış Blok kopolimerlerin Desenlenmesi

Şekil 4.2 de görüldüğü gibi 3 aşamalı işlem uygulanarak kaplanmış olan ince filmin karakterizasyonu AFM ile incelenmiştir.

Bunun için, PS-b-PMMA ve CdSeS tolüen içerisinde kütlece %1 lik çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Daha sonra polimer-nanokristal karışımını hazırlamak için hacimce %5 CdSeS çözeltisi PS-b-PMMA çözeltisine karıştırılırmıştıtr.

Temizlenen ITO cam yüzeyine %1 lik CdSeS çözeltisi 1 dk 1500 rpm hızla döndürerek kaplama yapılmış ve piridin çözeltisi içerisinde 10 dk bekletilerek oleik asit zinciri ile piridin moleküllerinin yer değiştirmesi sağlanmıştır (Şekil 4.2.a). Böylece aynı baz çözelti olan ikinci katman (CdSeS ve polimer karışımı) kolaylıkla

kaplanabilmiştir. Daha sonra polimer ve nanokristal karışımı ivmeli 3500 rpm de 1 dk boyunca döndürerek kaplama yapılmıştır (Şekil 4-2-b). Elde edilen filmler 180 ^{0}C de 4 saat süre ile termal işlemden geçirilerek AFM' de topografi ve faz görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.2.c).



Şekil 4.2 Nanokristal doplu blok kopolimerin yüzeyde desenlenmesine ait izlenen yol

4.4. Desenlenmiş Nanokristal Doplu Blok kopolimerlerin Yüzeyden kaldırılması

Plazma ile güçlendirilmiş CVD (PECVD) ve plazma aşındırma yöntemi gaz fazındaki aktif serbest elektronların hızlı bir şekilde çarpışmasıyla yüzeyde kaplı olan polimer molekülündeki C-C bağlarını koparacaktır. Fazlarına ayrılmış film yüzeyleri kuartz cam üzerine yerleştirilir ve PECVD reaktör içerisine gönderilir. Daha sonra sistem basıncı önce vakum pompası ile 0,2 mbar basınca ardından turbo pompasıyla 10^{-6} mbar' a kadar düşürülür. Sistem RF gücü 100 W olacak şekilde ayarlanır, plazmayı oluşturacak Ar ve N_2 gazı sırasıyla 50 sccm ve5 sccm reaktör içerisine gönderilir. 55 mtorr basınç altında plazma oluşturulur ve 1 ile 5 dk arasında değişken çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 4.3 PS ve PMMA bloklarının kaldırılması sonunda elde edilen desenlenmiş yüzeyin şematik gösterimi

4.5. Hibrit Güneş Pil Konseptinin Hazırlanması

Güneş pili devre hazırlama işlemi aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

- ITO cam yüzeylerin hazırlığı
- PEDOT:PSS film katmanı
- CdSeS film katmanı
- Oleik asit ile piridin ligand değişimi
- PS-b-PMMA içerisine doplanmış CdSeS film katmanı
- PS-b-PMMA yüzeyden kaldırılması
- P3HT film katmanı
- LiF / Al film katmanı

Güneş pili üretiminde kullanılan ITO; şeffaf olmasından ötürü ışığın hemen aktif tabakaya geçebilmesini sağlar. İnce film morfolojisi; iletkenliği ve cihazın verimliliğini çok etkilemektedir. Bu sebeple ITO üzerine kaplanacak filmlerin kalitesi açısından ITO yüzeyi mümkün olduğu kadar temiz olmalıdır. ITO temizliği Bölüm 4.1' de anlatıldığı gibi her aşamad. Fakat güneş pili üretimindeki el tekrar edilmelidir. Elektriksel ölçümler sırasında kısa devre olmaması için elektrot uçlarından biri iletken tabakaya değmemelidir. Bu amaçla ITO kaplı camların 3 mm lik kısmı asit yardımı ile ITO tabakadan temizlenir. 3 mm lik kısım açıkta kalacak şekilde ITO camlar Scoth M tipi bant ile temiz bir cam yüzeyine bantlanır. Açıkta kalan ITO kısımlara asit çözeltisi damlatılarak asitin tüm yüzeyi kaplaması sağlanır. 30 dakika bu şekilde bırakıldıktan sonra asit yüzeyden alınır ve ıslak bir pamuk ile yüzey iyice temizlenir. Daha sonra bant yüzeyden kaldırılır ve Bölüm 4.1'deki prosedür uygulanır.

Uv-ozon ile hidrofilik özelliği artırılmış ITO camlar üzerine polietilen dioksitiyofen: polistrensülfonat (PEDOT:PSS) çözeltisi kaplamadan hemen önce cam yüzeyleri temiz plastik bir pens yardımı ile tutularak basınçlı azot ile temizlenir ve hemen döngüsel kaplama cihazına yerleştirilir. Camın yüzeyi tamamen kapanacak şekilde PEDOT:PSS çözeltisi damlatılır. 1 dakika ivmeli 3500 devirde dönecek şekilde programlanır ve kaplama yapılır. Kaplanan camlar temiz bir cam yüzeyine konulur ve su ile ıslatılmış pamuklu çubuk ile ITO-PEDOT katmanı içeren bölgesinden 3 mm kadar silinerek PEDOT:PSS temizlenir. PEDOT:PSS in 3 mm kadar temizlenmesinin nedeni bu kısma alt elektrotun gelecek olması ve buranın Al ile kaplanacak olmasıdır. PEDOT:PSS kaplanma ve temizlenme işlemi bittikten sonra camlar 120 °C l'de vakum altında bırakılarak kurutulur. (Şekil 4.4.a)

İkinci katman olarak oleik asit kaplı CdSeS çözeltisi kullanılacaktır. Bunun için tolüende %1 (m/v) lik çözeltisi hazırlanır ve 1500-3500rpm hız aralıklarıyla döngüsel kaplama yapılmıştır (Şekil 4.4.b).

CdSeS katmanı döngüsel kaplama ile hazırlanırken organik çözücülerde çözünen diğer malzemeler bu katman üzerine kaplanmayarak rahatlıkla döngüsel kaplama ile kaplanabilmektedir.

Ancak kaplanan bir tabakanın üzeri yine aynı tür çözücüde çözünen bir diğer materyal ile kaplanamayacağından bu aşamada yüzeyi piridinle muamele edilir. Bu durumda hem piridin ile ligand değişimi yapılmış hem de ikinci katmanı kaplarken alt katmanı bozulmadan kalmıştır. İlk hazırlamada yine aynı kaplama programı kullanılmakla beraber elde edilen sonuçlara göre dönme hızı değiştirilerek film kalınlığı ile oynanmıştır. (Şekil 4.4.c)

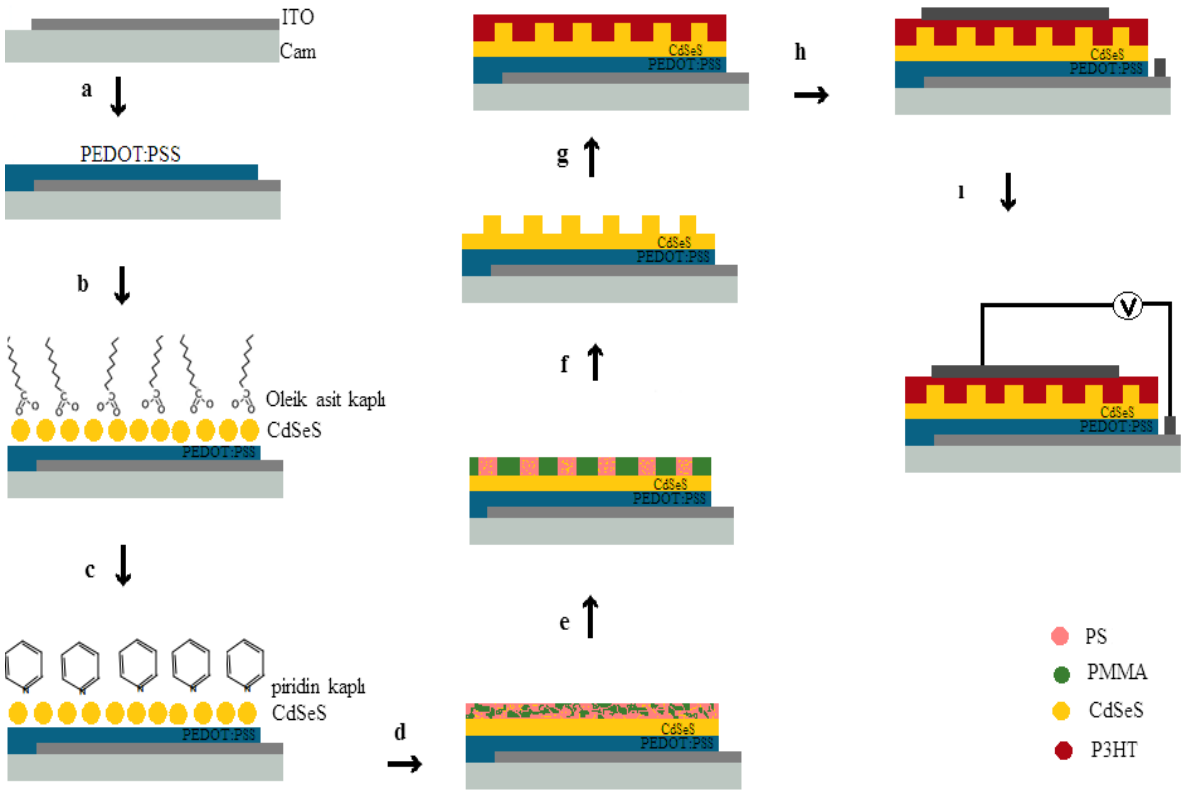
Dördüncü katman için PS-b-PMMA-CdSeS karışımı gerekmektrdir. Bu karışım için uygulanan yöntem: PS-b-PMMA ve CdSeS' ün toluende %1 (mg/ml) lik çözeltileri hazırlanır. Kütlece PS-bPMMA/CdSeS oranı %5 olacak şekilde karışım hazırlanır. Hazırlanan karışım ligandı piridinle değiştirilmiş CdSeS katmanı üzerine döngüsel kaplama tekniği ile kaplanır. Mikrofaz ayrımını en iyi gözlemlediğimiz program ayarlanarak kaplama yapılır (Şekil 4.4.d) ve yine asit ile aşındırma işlemi yapılmış kısmın tam karşısı pamuklu çubuk yardımıyla toluen ile silinir. Daha sonra hazırlanmış film yüzeyler işleme tabi tutularak (Şekil 4.4.e) faz ayrımını gerçekleştirmek için vakumlu fırın ve glove box sistemi içesindeki ısıtıcı üzerinde tavlama gerçekleştirilir. Faz ayrımı AFM ile karakterize edilir.

Fazlarına ayrılmış film yüzeyleri kuartz cam üzerine yerleştirilir ve. PECVD reaktör içerisine gönderilir. Daha sonra sistem basıncı önce vakum pompası ile 0,2 mbar basınca ardından turbo pompasıyla 10^{-6} mbar' a kadar düşürülür. Sistem RF gücü 100 W olacak şekilde ayarlanır, plazmayı oluşturacak Ar ve N_2 gazı sırasıyla 50 sccm ve5 sccm reaktör içerisine gönderilir. 55mtorr basınç altında plazma oluşturulur ve 1 ile 5 dk arasında değişken çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.4.f).

Beşinci katman için ışığı absorplayıcı p tipi yarıiltken malzeme olan P3HT polimeri kullanılır. Klorbenzen çözeltisiyle 20 mg/ml hazırlanır ve 1200 rpm de 30sn boyunca döndürerek kaplama yapılır. Yine 3 mm lik kısmı klorbenzenle ıslatılmış pamuklu çubuk yardımı ile P3HT den temizlenmiştir (Şekil4.4.g).

Polimer katmanı üzerine hole toplayıcı katman olarak LiF ve Al metali termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanır. Bunun için filmler maske üzerine yerleştirilir ve 10^{-6} torr basınç altında sisteme akım verilerek iki ayrı potaya yerleştirilen Lityum Florür ve Aluminyum metalinin buharlaşması sağlanır. Buharlaşma sırasında film kalınlığı monitöründen takip edilerek belirlenir. LiF elektrotun kalınlığı 0,6 nm ile 1 nm arasında, Al katmanı ise 100 nm ile 150 nm aralıklarda kaplanmıştır (Şekil 4.4.h).

Böylece tamamlanmış filmleri glove box sistemi içerisindeki güneş simülatöründe elektrotlara voltaj uygulayarak güneş pili performansları ölçülmüştür (Şekil 4.4.ı).



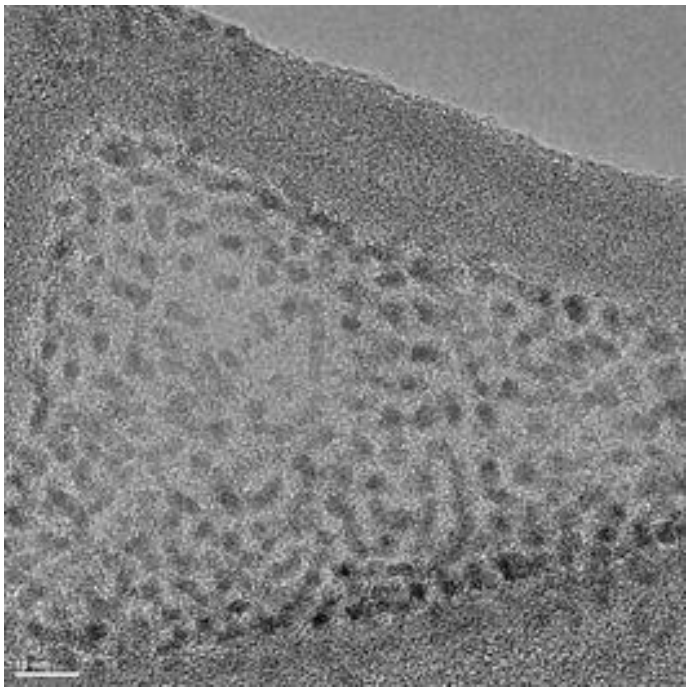
Şekil 4.4 Hibrit güneş pilinin oluşum aşamaları

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Nanokristallerin Karakterizasyonu

5.1.1. TEM analizleri

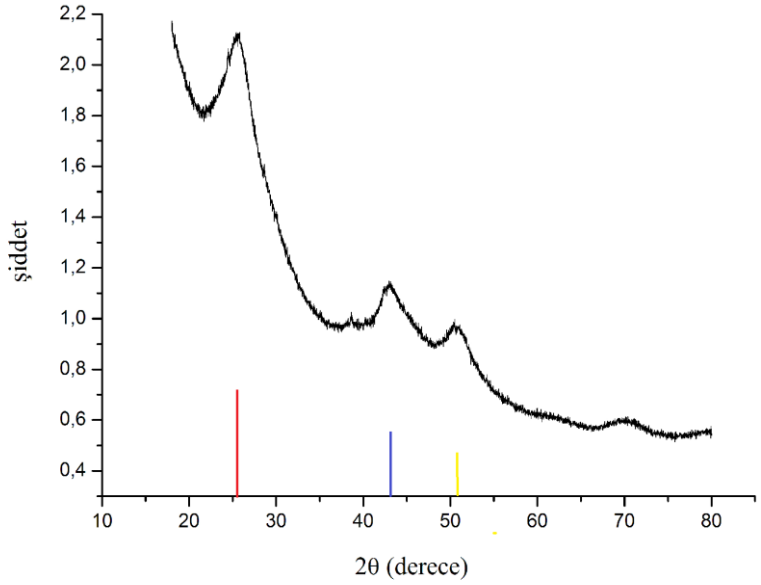
Oleik asit kaplı CdSeS nanokristalinin yapısal analizinde geçirimli elektron mikroskobu tekniği kullanılarak kristal çapının 3-5 nm olduğu gösterilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Oleik asit kaplı CdSeS nanokristalinin TEM görüntüsü

5.1.2. XRD analizleri

$CdSe_xS_{1-x}$ QD lerin çekirdek yapısı Yu ve ark. (2010) tarafından rapor edilmiş ve güçlü karakteristik (002)(Şekil 5.2-kırmızı) kırınım piki, zayıf (110)(Şekil 5.2-mavi) ve (201) (Şekil 5.2-sarı) kırınım piklerinin uygunluğu Şekil 5.2' de gösterilmiştir.

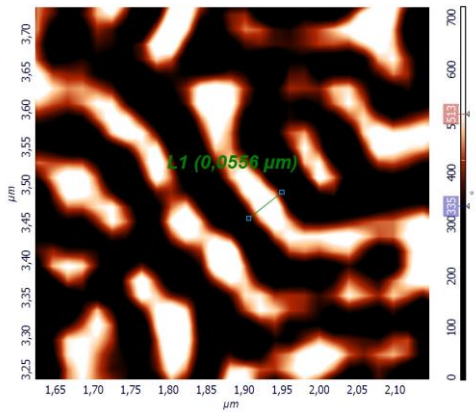


Şekil 5.2. CdSeS nanokristalinin XRD spektrumu

5.2. ITO Üzerine Desenlenmiş Yüzeylerin Karakterizasyonu

5.2.1. PS-b-PMMA blok kopolimerinin boyut analizi

ITO üzerine kaplanmış ve ısıl işleme tabi tutulmuş PS-b-PMMA ince filminin atomik kuvvet mikroskobunda tarama alanı 2 µm kadar düşürülüp bloklar arası mesafe incelenmiştir. 100kgmol^{-1} molekül ağırlığına sahip blok kopolimerin PS bloğu 50kgmol^{-1}' dür ve bu bloğun büyüklüğü yaklaşık 55 µm olduğu şekil 5.3' de görülmüştür. Yapılan bu çalışmada ince film BCP lerin her bir blokların boyutlarını belirlemenin yanısıra bu blok kopolimerlerin içerisine karıştırılacak olan nanokristallerin oranını tahmin etmek için yapılmıştır.



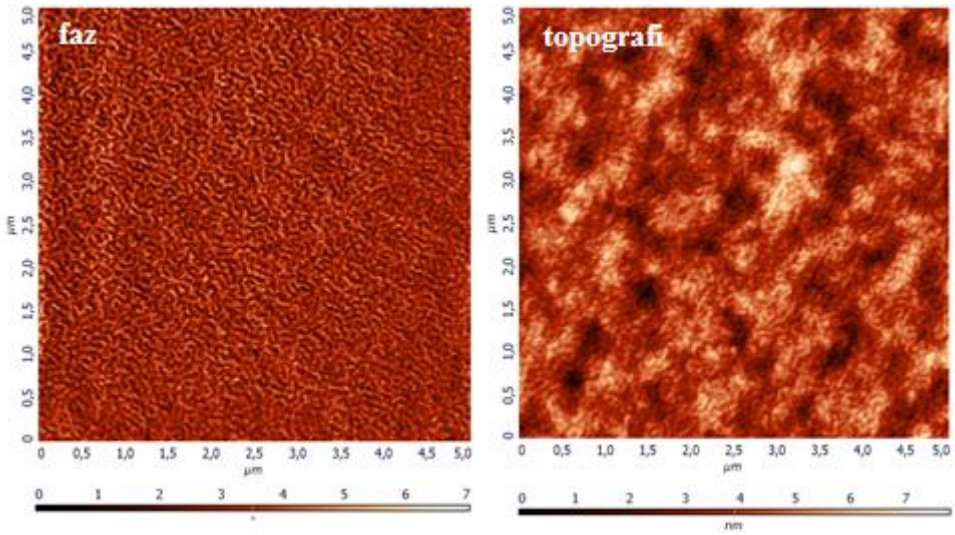
Şekil 5.3 PS-b-PMMA blok kopolimerinde PS ve PMMA bloğunun AFM görüntüsü

5.2.2. PS-b-PMMA blok kopolimer ince filmlerin kalınlık ve ortam etkisi

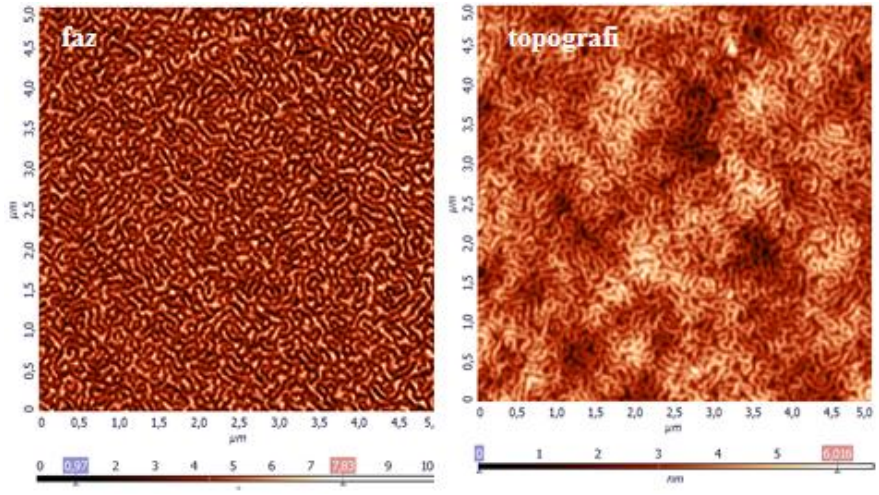
Blok kopolimerlerin yüzey üzerindeki faz ayrılması birçok faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bu faktörler, zamana bağlı olarak sıcaklığın etkisi, kaplama yöntemleri, film kalınlığı, çözücü etkisi gibi sıralanabilmektedir. Yapılan çalışmada ITO üzerine blok kopolimerin, zamana bağlı sıcaklık sabitken döndürerek kaplama tekniği ile kaplama hızının film morfolojisine olan etkisi çalışılmıştır. Aşağıda verilen tabloda (Tablo 5.1) tolüen içerisinde, $50kgmol^{-1}$-$50kgmol^{-1}$ molekül ağırlığına sahip kütlece %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin ITO kaplı cam yüzey üzerine ince film hazırlama şartları verilmiştir. Tabloda verilen şartlara göre kaplanan ince film yüzeyleri AFM ile 5x5µ tarama alanları da karakterize edilmiştir.

Tablo 5.1 PS-b-PMMA blok kopolimerinin ITO yüzey üzerine oluşum şartları

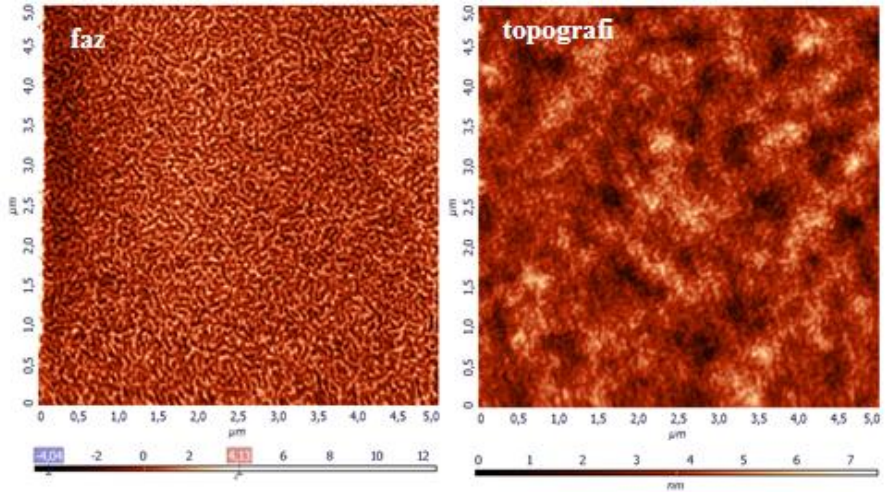
Blok kopolimer	Ortam şartları	Kaplama şartları
Toluen içerisinde %1 lik $PS\text{-}b\text{-}PMMA_{(Mn:50kgmol^{-1}\text{-}50kgmol^{-1})}$	Azot ortam 4saat – 180 ^{0}C (hızlı ısıtma)	3000 rpm 1dk – sabit hız
		3500 rpm 1dk – ivmeli:
		5000 rpm 1dk – ivmeli
	Havasız ortam 4saat – 180 ^{0}C (yavaş ısıtma)	3000 rpm 1dk – sabit hız
		3500 rpm 1dk – ivmeli:
		5000 rpm 1dk – ivmeli



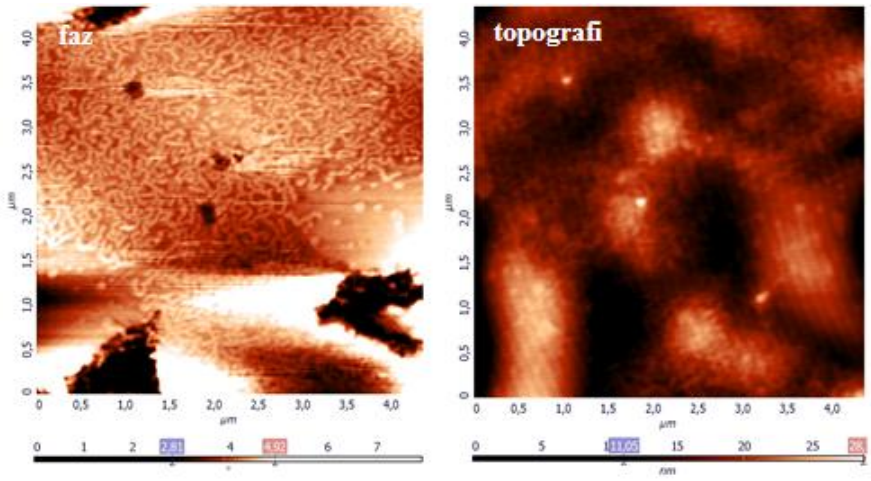
Şekil 5.4 Azot ortamında 3000rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri



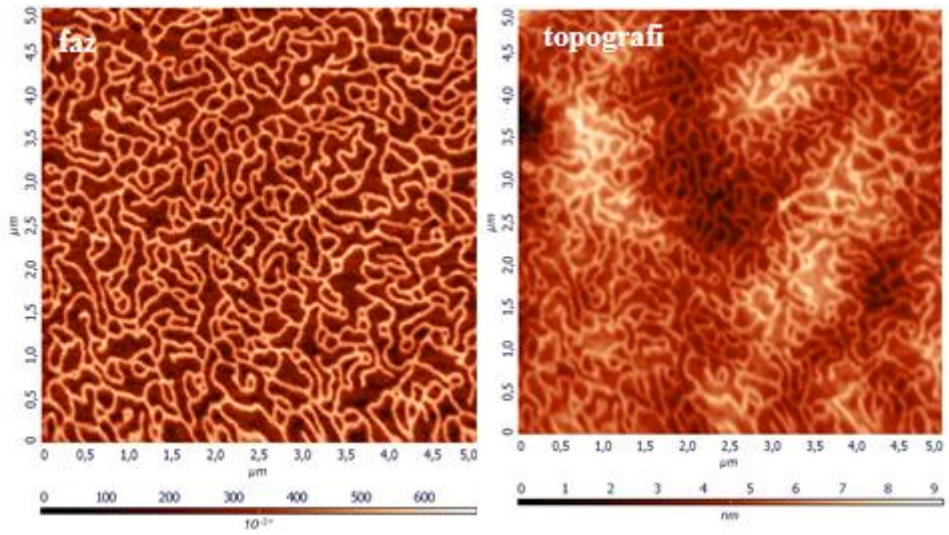
Şekil 5.5 Azot ortamında 3500rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri



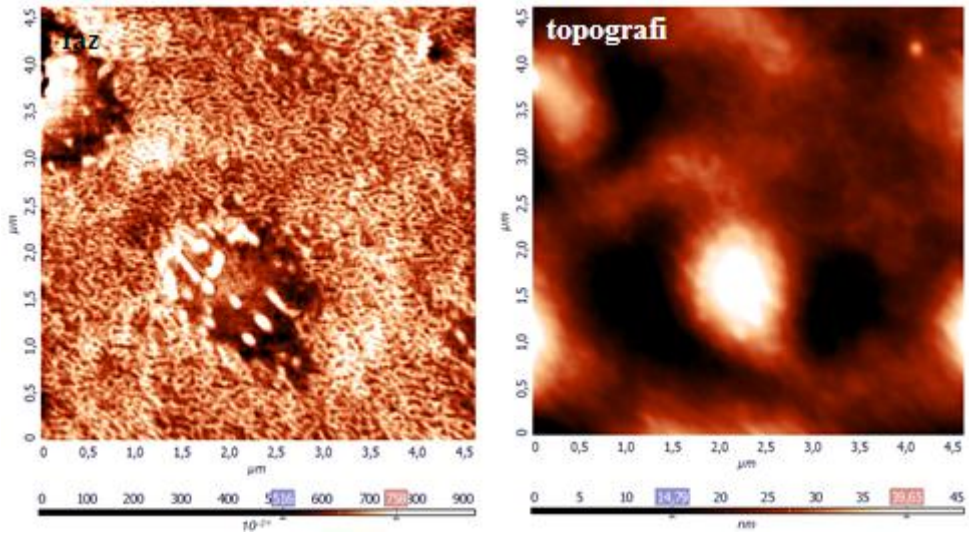
Şekil 5.6 Azot ortamında 5000rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri



Şekil 5.7 İnert ortamda 3000rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri



Şekil 5.8 İnert ortamda 3500rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri



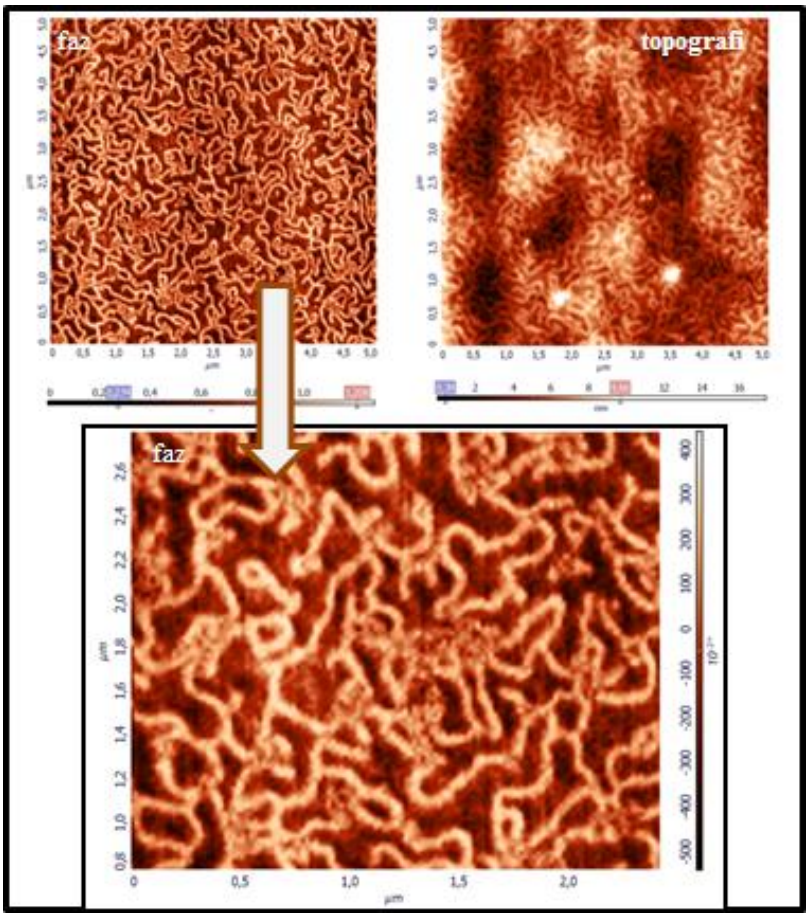
Şekil 5.9 İnert ortamda 5000rpm hızda döndürerek kaplama yöntemiyle %1 lik PS-b-PMMA blok kopolimerinin yüzeyde oluşan morfolojileri

(Ham ve ark., 2008) film kalınlığına bağlı faz ayrımları araştırılmış ve çok ince ve kalın filmlerin faz morfolojilerinin iyi olmadığına tespit etmişler. Bu yüzden bu çalışmada döndürme tekniği kullanarak birbirine yakın kaplama hız aralıkları seçilmiştir. Azot ortamında hazırlanmış bütün ince filmlerde (Şekil 5.4, 5.5, 5.6) iyi sonuç veren morfolojiler alınmış, fakat 3500 rpm hızı ile kaplanmış ince film topografisinde (Şekil 5.5) daha belirgin morfoloji görülmüştür. Aynı şekilde inert ortamda tavlanmış ince filmlerde 3000rpm (Şekil 5.7) ve 5000 rpm(Şekil 5.9) hızında kaplamalarda iyi bir morfoloji alınamamıştır. Fakat inert ortamda 3500 rpm hızla tavlanmış ince filmin (Şekil 5.8) azot ortamındakine göre (Şekil 5.5) en iyi faz ayrımı

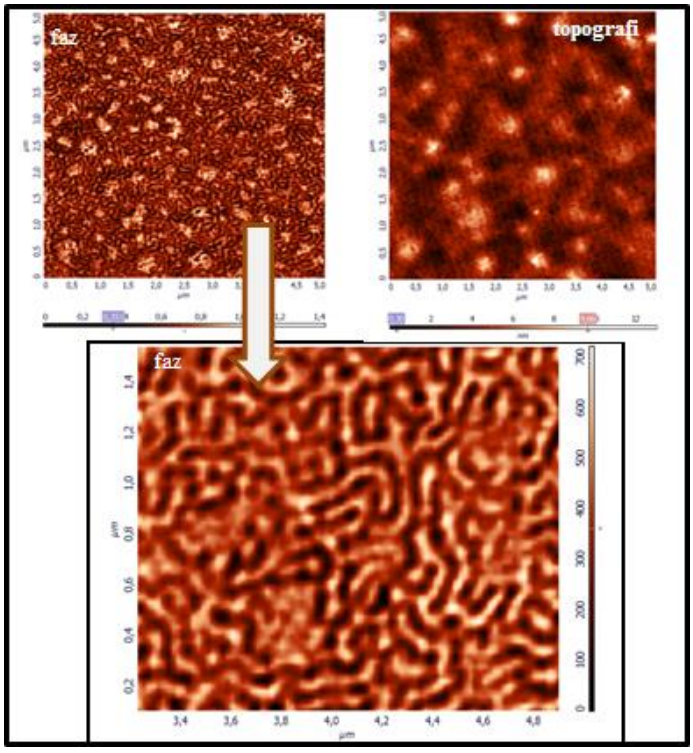
olduğu tespit edilmiştir. Böylece nanokristal-polimer karışımlarının hangi şartlarda hazırlanacağı ön bilgisine varılmıştır.

5.2.3. PS-b-PMMA blok kopolimerinin içerisindeki CdSeS nanokristalinin davranışı

PS-b-PMMA blok kopolimerine katkılanacak olan CdSeS nanokristali yaklaşık 4-5 nm ve PS bloklarının 55-60 nm aralığında olduğu TEM ve AFM ile gösterilmiştir. Buna oranla polimer içerisinde hazırlanmış %5 (m/v) lik CdSeS nanokristalinin PS blokları içerisinde dağılımı AFM kullanarak gösterilmiştir. Tüm yüzey morfolojileri 5x5µ luk alanlarda taranmıştır. Tablo 4.1 deki yöntemler nanokristal dağılımını gözlemlemek için kullanılmış ve kıyaslamalar yapılmıştır.



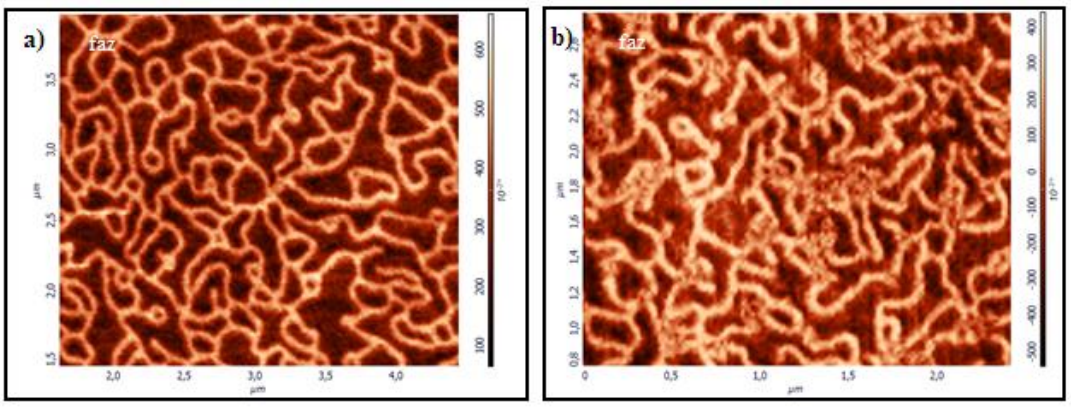
Şekil 5.10 PS-b-PMMA blok kopolimerinin içerisine %5 lik CdSeS nanokristali doplanmış ve inert ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş yüzey morfolojisi



Şekil 5.11 PS-b-PMMA blok kopolimerinin içerisine %5 lik CdSeS nanokristali doplanmış ve azot ortamında ısıl işleme tabi tutulmuş yüzey morfolojisi

Tavlama işlemi sonucunda faz ayrımının her iki ortamda oluştuğu fakat inert ortamda (Şekil 5.10) daha belirgin sonuçlar ortaya çıktığı yine blok kopolimer-nanokristal karışımının olduğu ince filmlerde de tespit edilmiştir.

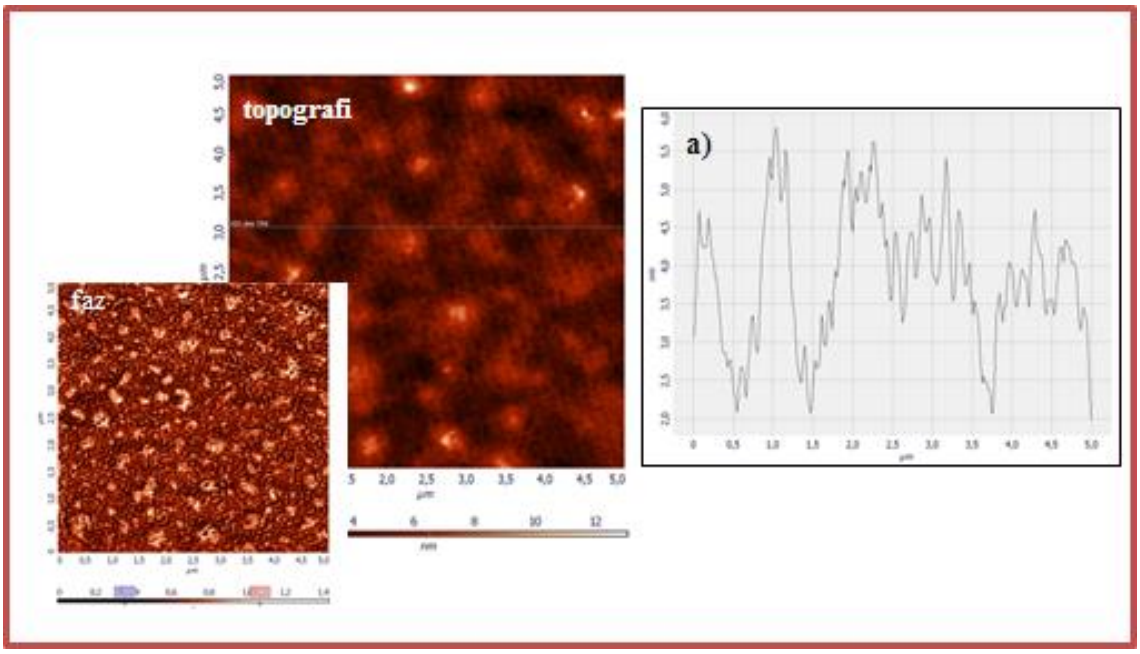
Şekil 5.13.de BCP (blok kopolimer) ile BCP-NC karışımı (blok kopolimer-nanokristal) 4 saat 180 ^{0}C de tavlama sonrası faz ayrımları gösterilmiştir. Şekil 5.12 b de açık renkte olan PS blokları bölgesinde toplanmış CdSeS nanokristalleri görülmektedir.



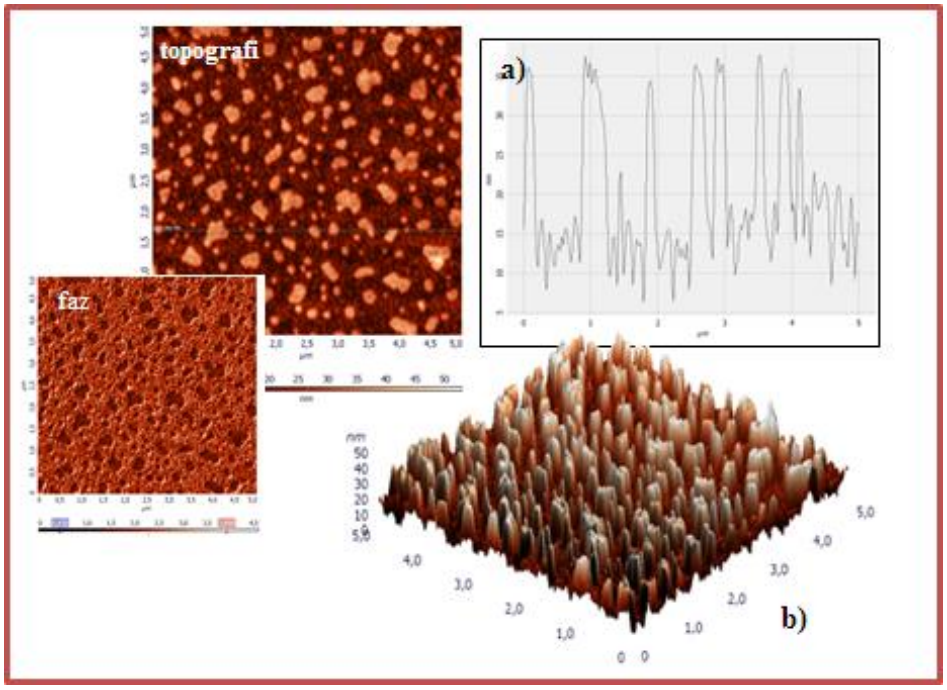
Şekil 5.12 a) PS-b-PMMA b) PS-b-PMMA - nanokristal karışımı inert ortam, 4 saat, 180 ^{0}C tavlanmış ince film yüzey morfolojileri

5.2.4. Plazma aşındırma ile yüzey karakterizasyonu

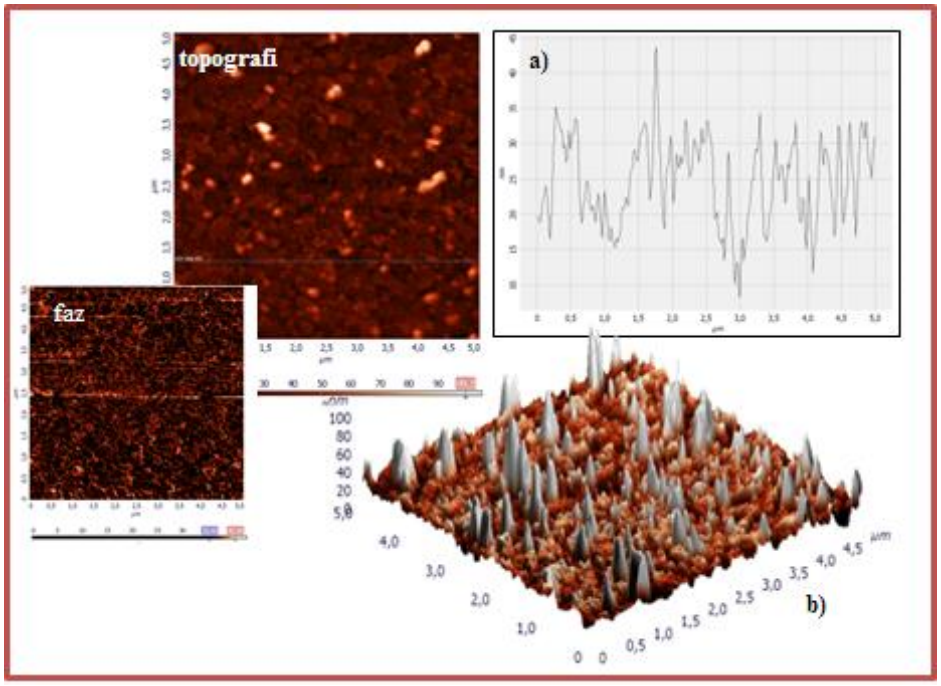
ITO üzerine 3500rpm hızla kaplanmış PS-b-PMMA-nanokristal karışımı ince filmlerin 100W gücünde Ar/O_2 plazması aşındırma ile farklı süreler uygulanarak PS ve PMMA bloklarının yüzeyden ayrılmasını AFM kullanarak gözlemlenmiştir. Bunun için plazma uygulamadan fazlarına ayrılmış ince film gösterilmiştir (Şekil 5.13). Daha sonra sırasıyla 1dk, 3dk, ve 5dk Ar/O_2 plazması uygulanmış ve AFM de faz, topografi, topografideki X çizgisinin yan kesit diyagramı ve 3 boyutlu görüntüleri alınarak 5x5µ luk alanlarda incelenmiştir (Şekil 5.14, 5.15, 5.16).



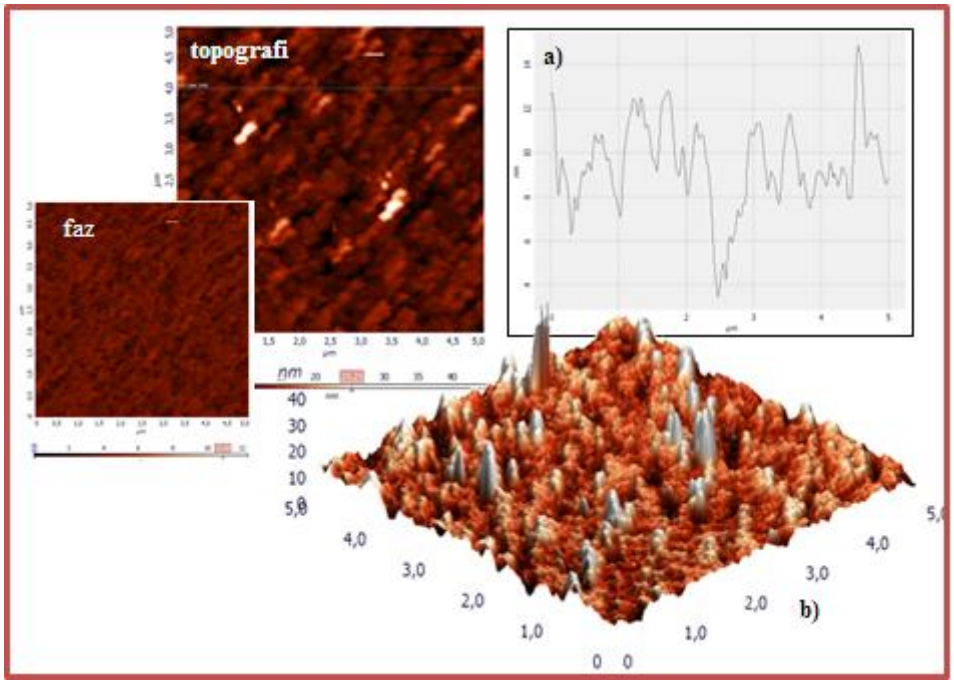
Şekil 5.13 ITO üzerine PS-b-PMMA-nanokristal ince filminin plazma uygulanmamış durumdaki AFM görüntüleri; faz, topografi, a) X çizgisinin yan kesit diyagramı



Şekil 5.14 ITO üzerine PS-b-PMMA-nanokristal ince filmine 1dk plazma uygulanması ile AFM' deki faz, topografi, a) X çizgisinin yan kesit diyagramı ve b) 3boyutlu görüntüleri



Şekil 5.15 ITO üzerine PS-b-PMMA-nanokristal ince filmine 3dk plazma uygulanması ile AFM' deki faz, topografi, a) X çizgisinin yan kesit diyagramı ve b) 3boyutlu görüntüleri



Şekil 5.16 ITO üzerine PS-b-PMMA-nanokristal ince filmine 5dk plazma uygulanması ile AFM' deki faz, topografi, a) X çizgisinin yan kesit diyagramı ve b) 3boyutlu görüntüleri

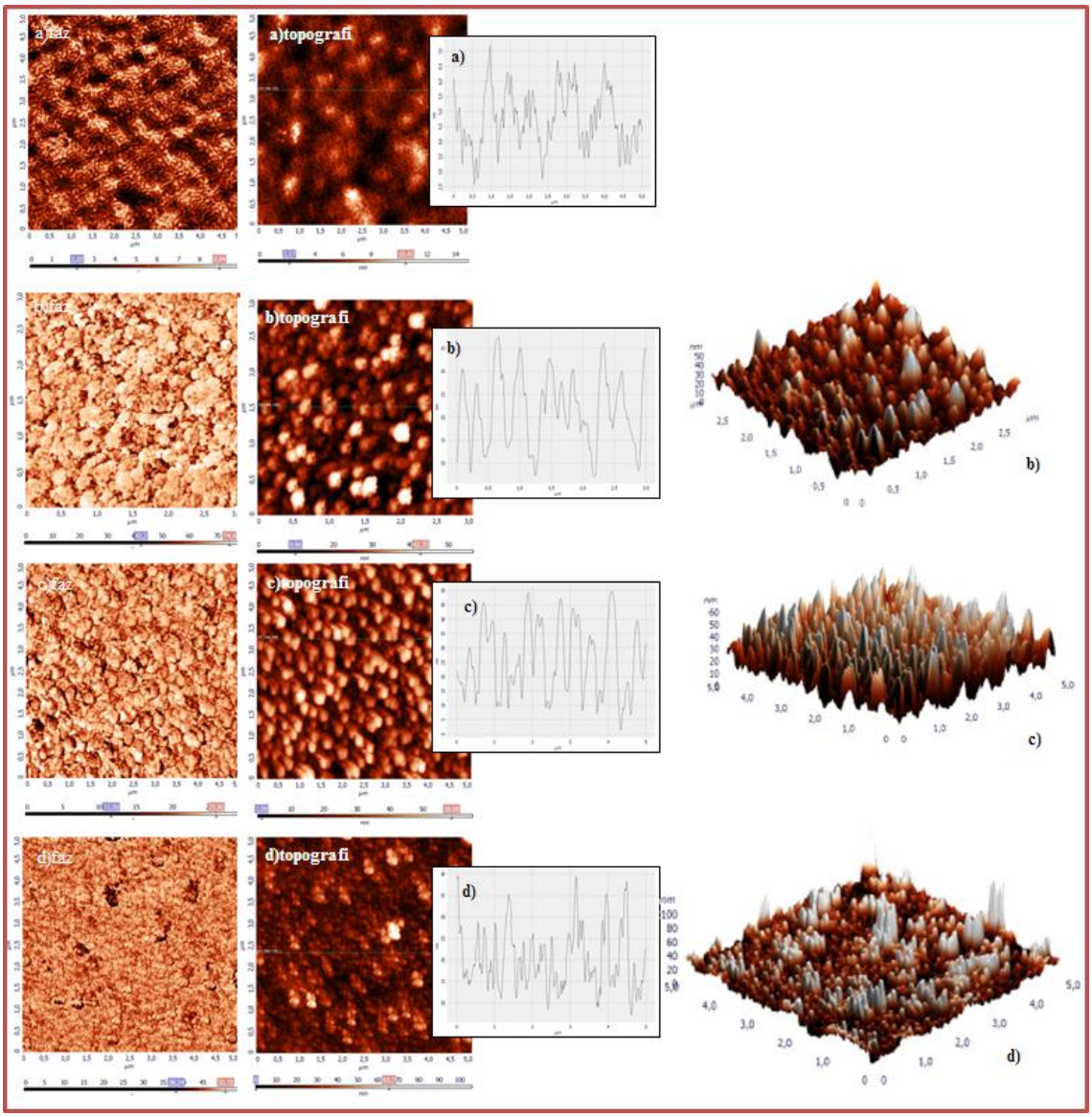
1 dk lık plazma uygulanmış yüzeyde (Şekil 5.14) 40-50 nm lik bir tümseklik meydana gelmiştir. % 50 PS bloğu içeren bu polimerlerin yaklaşık boyutları 55 nm olduğuna göre 1dk sürede PMMA bloklarının yüzeyden tamamen kaldırıldığı kanıtlanmıştır. İstenen iki bloklarında yüzeyden kaldırılmasıdır. Bunun için 3 ve 5 dk süreler uygulanmış ve 5 dk' lık (Şekil 5.16) plazma uygulamasında Tablo 5.2 de verilmiş olan ortalama pürüzlülüğün 6.1 den 1.7 ye düştüğü gözlenmiştir. Böylece yüzeyden PMMA bloklarının yanı sıra PS bloklarının da tamamen ayrıldığı gösterilmiştir.

Tablo 5.2 ITO tabanlı karışım ince filmlerin yüzey morfolojik değerleri

ITO tabanlı				
PS-b-PMMA-CdSeS	**Uygulama yapılmamış**	**1dk plazma**	**3dk plazma**	**5dk Plazma**
Ortalama pürüzlülük, Sa	0,927118 nm	6,75574 nm	6,10421 nm	1,72436 nm
On nokta yüksekliği, Sz	6,32154 nm	26,0357 nm	51,7262 nm	19,5169 nm
Karekök Ortalama, Sq	1,20338 nm	8,39982 nm	9,28144 nm	2,45063 nm
Ortalama	3,84606 nm	19,8227 nm	24,655 nm	9,46732 nm

Karışımın direk ITO üzerine kaplanması yerine; karışımı kaplamadan önce (pil yapı için karışımın alt katmanında PEDOT:PSS polimeri ve CdSeS nanokristali olacaktır, bu yüzden asıl uygulanması gereken yöntemdir.) ITO tabanı üzerine CdSeS

çözeltisi (piridinle muamele edilmiş) kaplanır. (Şekil 5.17). ITO tabanlı karışımdaki gibi plazma gücü ve gaz akışı aynı şartlarda kullanılırken 45, 90, 120 saniyelik sürelerle plazma uygulanmıştır. Yine aynı şekilde plazma uygulanmamış yüzey ile plazma 3 farklı sürelerde uygulanarak aşındırma işlemleri AFM de incelenmiştir.



Şekil 5.17 CdSeS tabanlı PS-b-PMMA-nanokristal karışımının ince filmi a) işlem yapılmamış b) 45 sn c) 90 sn d) 120 sn plazma uygulanmış yüzey morfolojileri; soldan sağa sırasıyla faz, topografi, Xçizgisinin yan kesit diyagramı, 3boyutlu görüntüsü

CdSeS tabanlı plazma çalışmasında (Şekil 5.17); daha kısa süreler tutularak PMMA bloğunun tamamen yüzeyden ayrıldığı dakika tespit edilmiştir. ITO tabanlı polimer-nanokristal kaplı ince filme uygulanmış 60 sn lik plazma uygulamasında (Şekil 5.14) PMMA bloğunun yüzeyden ayrıldığını gözlemlemiştik, CdSeS tabanlı çalışmada ise 90 sn den sonra yüzey pürüzlülüğünün (Tablo 5.3) azaldığı görülmüştür. Bu sebeple

PMMA bloğunun 90 sn de tamamen kaybolduğu ve 120 sn den sonra (Tablo 5.3) pürüzlülüğün azalmasına bağlı olarak PS bloklarının yüzeyden ayrıldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3 CdSeS tabanlı karışım ince filmlerin yüzey morfolojik değerleri

CdSeS tabanlı				
PS-b-PMMA-CdSeS	**Uygulama yapılmamış**	**45sn plazma**	**90sn plazma**	**120sn plazma**
Ortalama pürüzlülük, Sa	1,00518 nm	6,14965 nm	9,88992 nm	7,08954 nm
On nokta yüksekliği, Sz	7,1105 nm	28,2152 nm	32,3079 nm	46,736 nm
Karekök ortalama, Sq	1,30641 nm	7,79543 nm	11,7819 nm	9,41399 nm
Ortalama	4,73346 nm	21,7951 nm	26,1345 nm	20,1184 nm

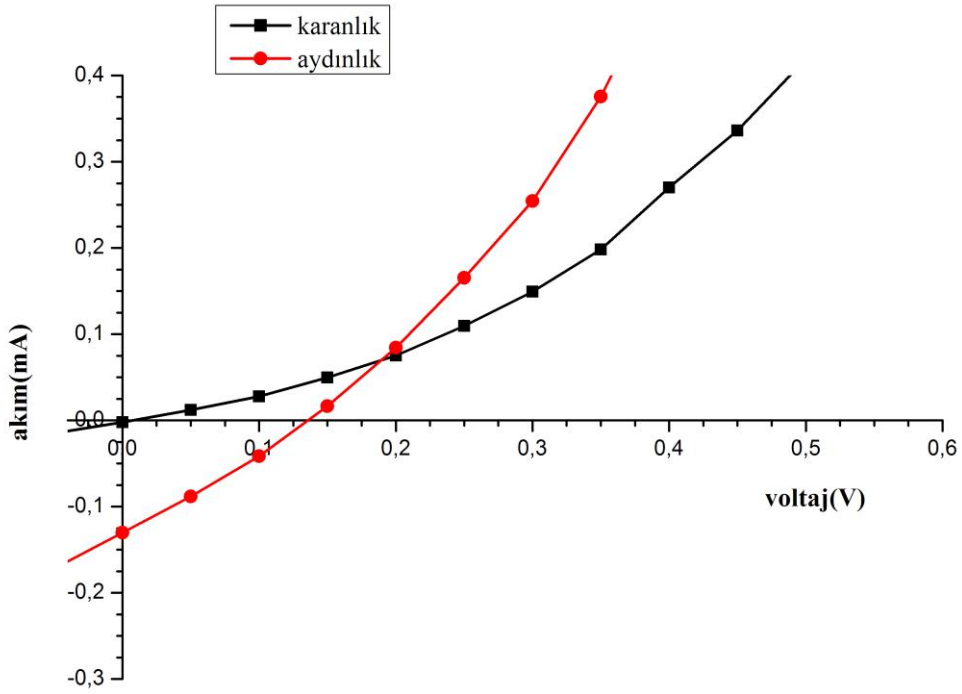
(Ting et al. 2010) Ting ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada aşındırma işlemi, yüzeye bağlı olan PMMA bloklarının; film kalınlığı, plazma gücüne, plazma gazlarına ve plazma süresine bağlı olarak etkisini göstermişlerdir.

Plazma aşındırmanın yanı sıra, kimyasal olarak oksidatif asitler permanganate, kromik asit, asetik asit) aşındırma işlemleri de uygulanmaktadır. Kimyasal aşındırma işlemi ince polimer filmler özellikleri üzerindeki olumsuz etki doğurduğundan dolayı bu tez çalışmasında blok kopolimerle hazırlanmış ince filmleri hedef alarak RF gaz plazma aşındırma işlemleri uygulanmıştır.

5.3. Hazırlanan Hibrit Güneş Pillerin Akım-Voltaj Karakteristikleri

Bu çalışmada hazırlanan hibrit yarıiletken fotodiyotların elektriksel karakterizasyonunu yapmak amacıyla, glove box sistemi içinde güneş simülatöründen gelen enerji ile I-V ölçümleri akım-voltaj kaynağı ile alındı. ITO camı üzerine yapılan inorganik-organik yarıiletken fotodiyotlara -0,5V ile +2 V arasında gerilim uygulanarak hibrit yarıiletken fotodiyotların karanlıkta ve aydınlıkta ölçümleri yapılmıştır.

5.3.1. Desenlenmemiş hibrit güneş pillerinin akım-voltaj grafiği

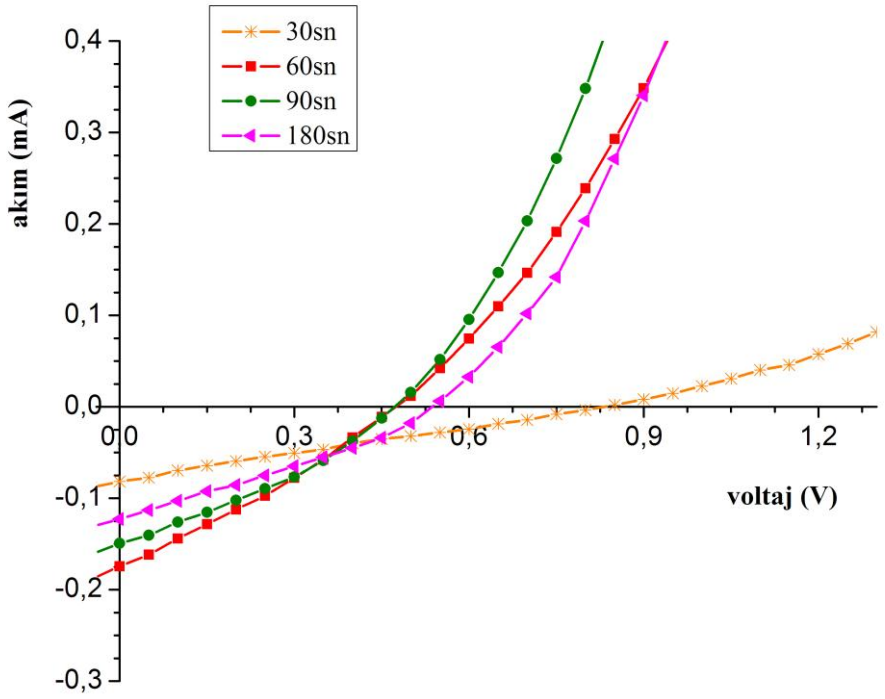


Şekil 5.18 ITO/PEDOT:PSS/CdSeS/P3HT/LiF/Al I-V grafiği

Tablo 5.4 ITO/PEDOT:PSS/CdSeS/P3HT/LiF/Al hibrit güneş pilinin I-V parametreleri

5katman CdSeS	Isc[mA/cm^2]	Voc[mV]	FF
Desenlenmemiş ve tavlama yapılmamış yüzey	0,08073	300	0,283891
Desenlenmemiş ve tavlanmış yüzey	0,13024	150	0,225875

5.3.2. Desenli hibrit güneş pillerinin akım-voltaj grafiği

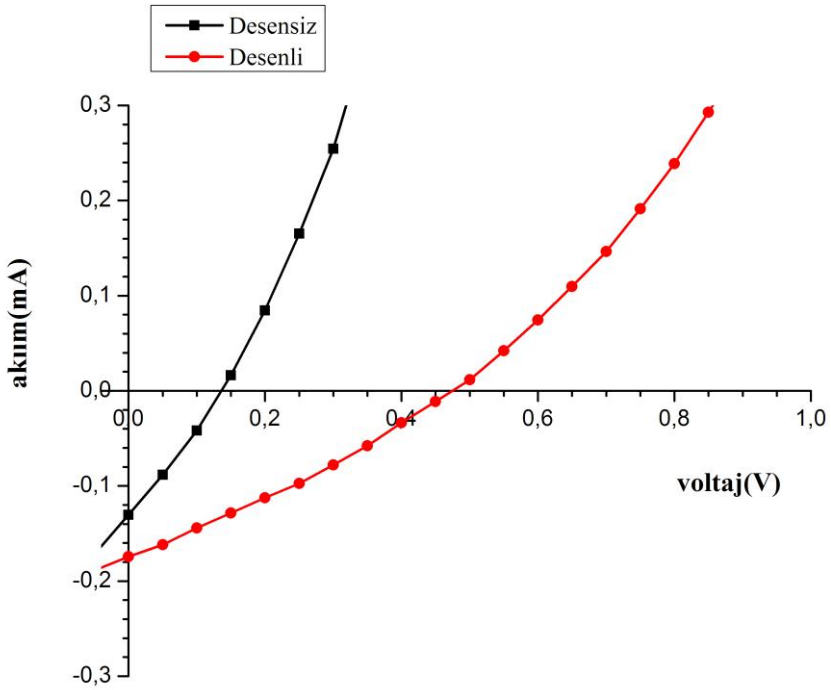


Şekil 5.19 ITO/PEDOT:PSS/CdSeS/desenli CdSeSP3HT/LiF/Al I-V grafiği

Tablo 5.5 ITO/PEDOT:PSS/CdSeS/desenli CdSeSP3HT/LiF/Al hibrit güneş pilinin I-V parametreleri

Desenlenmiş yüzey	**Isc [mA/cm^2]**	**Voc [mV]**	**FF**
30sn	0,08162	850	0,235936
60sn	0,17448	450	0,310246
90sn	0,12237	650	0,278025
180sn	0,12283	550	0,289154

5.3.3. İki ayrı hibrit pilin kıyaslanması



Şekil 5.20 Desenli ve desensiz pillerin kıyaslaması

Tablo 5.6 Desenli ve desensiz hibrit güneş pilinin I-V parametreleri

	Isc [mA/cm^2]	**Voc [mV]**	**FF**
Desenlenmemiş	0,13024	150	0,225875
60sn plazma Desenlenmiş	0,17448	450	0,310246

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmanın ilk aşamasında blok kopolimerler içersine karıştırılmış alaşım nanokristallerin yüzeyde ince filmleri hazırlanmış ve ısıl işlem sıcaklığında mikrofaz ayrımları gözlenmiştir. Bunun sonucunda CdSeS alaşım nanokristalinin, PS-b-PMMA blok kopolimerindeki PS bloklarına doğru yönelim olduğu sonucuna varılmıştır. Hazırlanmış ince filmin mikrofaz ayrılması, film hazırlama tekniklerine ve tavlama şartlarına bağlı olarak değiştiğinden dolayı film kalınlığına bağlı olan davranışı incelenmiş ve en iyi sonucun inert ortamda 3500rpm hız ile döngüsel kaplama tekniği olduğu tespitine varılmıştır.

İkinci aşamasında, yüzeyde desenlemiş BCP-NC ince filmi üzerine plazma aşındırma tekniği uygulanarak BCP bloklarının yüzeyden ayrılması sağlanmıştır. Bu aşamada film kalınlığı sabit tutulup farklı plazma süreleri uygulanmış ve yüzeyden ilk ayrılacak PMMA bloklarının 120.sn den sonra tamamen yüzeyden ayrıldığı ve 5dk sonunda PS bloklarının da yüzeyden ayrıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Böylece yüzeyde karışımdan sadece nanokristaller kalmış taraksı yapılar elde edilmiştir.

Bu çalışmanın son aşamasında ise yüzeyde desenlenmiş NC lerin üzerine yarıiletken bir malzeme kaplayarak hibrit güneş pilleri sisteminde uygulanmıştır. Bunun için BCP-NC alt katmanına iletken bir organik malzeme kaplanmış ve faz ayrımı sağlanmıştır. Pil uygulaması için bu organik malzemenin yüksek sıcaklıklarda çalışılması pil verimini düşüreceğinden dolayı faz ayrımları daha düşük sıcaklıklarda denenmiş ve 120 ^{0}C 30saat sonunda en iyi faz ayrımı sağlanmıştır. Daha sonra desenli ve desenlenmemiş yüzeylerin ayrı ayrı pil devresi yapılmıştır. Bunların I-V karakteristik ölçümlerinde desenlenmiş pil devresinin her bir parametresi desenlenmemiş pil devresinin parametrelerine göre arttığı gözlenmiştir.

6.2. Öneriler

Elde edilen sonuçlar ışığında NC blokların 10-15 nm' lik bloklar oluşturmasına yönelik çalışmalar yanında desenlenmiş alanın kalınlığı artırılarak güneş pili veriminin daha da artırılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Alivisatos, A. P., Series, N., & Feb, N., 2007, Semiconductor Clusters , Nanocrystals , and Quantum Dots, Science, 271(5251), 933–937.

Anderson, E.I., 2009, All-inorganic nanoparticle solar cells, PhD. Thesis California Santa Cruz University

Arici, E., Sariciftci, N.S. and Meissner, D. 2003, Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS2 in Organic Matrices, *Advanced Functional Materials,*vol 13, no.2, pp. 165-171

Badey, J. P.; Urbaczewski-Espuche, E.; Jugnet, Y.; Sage, D.; Duc, T. M., Chabert, B., 1994, Surface modification of polytetrafluoroethylene by microwave plasma downstream treatment, *Polymer*, 35, 2472-2479.

Bang, J., Bae J., Löwenhielm, P., Spiessberger, C., Given-Beck, S. A, Russell, T. P., & Hawker C. J., 2007, Facile Routes to Patterned Surface Neutralization Layers for Block Copolymer Lithography, *Advanced Materials*, *19*(24), 4552–4557

Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K., Holloway, P.H., 2010, Quantum dots and theirmultimodal applications: a review, *Materials*, 3, 2260-2345

Bruchez, Jr., M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., & Alivisatos, A. P., 1998, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science, 281*(5385), 2013–2016.

Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-sayed, M. A. 2005, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.*,105, 1025-1102

Cui, Y., Björk, M. T., Liddle, J. A., Sönnichsen, C., Boussert, B., & Alivisatos, A. P., 2004, Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices, *Nano Letters*, *4*(6), 1093–1098

Darling, B. S. B., Yufa, N. A., Cisse, A. L., Bader, S. D. & Sibener, S. J., 2005, Self-Organization of FePt Nanoparticles on Photochemically Modified Diblock Copolymer Templates, *Advanced Materials,*17, 2446–2450

Darling, S. B., 2007, Directing the self-assembly of block copolymers, *Science*, 32, 1152–1204.

Dennler, G. ve Sariciftci, N. S., 2005, Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications. *Proceed. of the IEEE*, 93 (8): 1429-1439.

Ertekin, B., 2012, Blok Uzunluğu Kontrol Edilebilir Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya

Eunjoo, J., Shinae, J., Lyongsun, P., 2003, High quality CdSeS nanocrystals synthesized by facile single injection process and their electroluminescence, *Chemical Communications* 10, 2964-2965.

Farrell, R. A., Petkov, N., Shaw, M. T., Djara, V., Holmes, J. D. & Morris, M. A., 2010, Monitoring PMMA Elimination by Reactive Ion Etching from a Lamellar PS- b -PMMA Thin Film by ex Situ TEM Methods, *Macromolecules*, *43*(20), 8651–8655

Feynman R.P., 2008, Quantum Oors (QDs): An Over Viev

Fu, A., Gu W., Larabell, C., & Alivisatos, A. P., 2005, Semiconductor nanocrystals for biological imaging, *Current Opinion in Neurobiology*, *15*(5), 568–575

Fu, W., Shi, Y. Qiu, W. Wang, L. Nan, Y. Shi, M. Li, H., Chen, H., 2012, High efficiency hybrid solar cells using post-deposition ligand exchange by monothiolsw, *Phys. Chem.*, 14, 12094–12098

Gao, X., Yang, L., Petros, J. A., Marshall, F. F., Simons, J. W., & Nie, S., 2005, In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots. *Current Opinion in Biotechnology*, *16*(1), 63–72 –17637

Ginger, D.S., Greenham, N.C., 1999, Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to CdSe nanocrystals, *Physical Review B*, 59, 16, 10622-10629

Greenham, N., Peng, X., & Alivisatos, A., 1996, Charge separation and transport in onjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by otoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical review B Condensed matter*, *54*(24), 17628

Gur, I., Fromer, N.A., Geier, M.L. and Alivisatos, A.P., 2005, Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution, *Science*, 310, 5747, 462-465

Gündüz, B., 2007, Organik Yarıiletken Fotodiyotların Hazırlanması Ve Optoelektronik Özelliklerininin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ

Güneş, S., 2006, PhD. Thesis, Johannes Kepler Univ. Linz, Austria

Günes, S., ve Sariciftci, N. S., 2008, Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta*, *361*(3), 581–588.

Ham, S., Shin, C., Kim, E., Ryu, D. Y., Jeong, U., Russell, T. P., Hawker, C. J., 2008, Microdomain orientatiion of PS-b-PMMA by controlled interfacial interactions, *Macromolecules*, 41, 6431-6437.

Hornyak, G.L., Tibbals, H.F., Dutta, J., Moore, J.J., 2009, Introduction to Nanoscience & Nanotechnology, *CRC Press*, Boca Raton, 4-50, 177-224, 246, 352-357, 984-990, 1237-125

Huynh, W.U., Dittmer, J.J. and Alivisatos, A.P., 2002, Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science*, 295, 5564, 2425-2427.

Ingrid, E., 2009, All-inorganic nanoparticle solar cells.

Jang, E., Jun, S., & Pu, L., 2003. High quality CdSeS nanocrystals synthesized by facile single injection process and their electroluminescence, *Chemical Communications*, 21(24), 2964–2965

Johnson, Mark., 2003, Photodetection and Measurement. Blacklick, OH, USA: *McGraw-Hill Professiona Publishing*, p. 14, 15.

Jun, S., Jang E., Park, J., & Kim, J., 2006, Photopatterned semiconductor nanocrystals and their electroluminescence from hybrid light-emitting devices. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, *22*(6), 2407–10

Kashem, M.M. A., Perlich, J., Schulz, L., Roth, S.V., Petry W. and Müller-Buschbaum, P., 2007, Maghemite nanoparticles on supported diblock copolymer nanostructures, *Macromolecules*, 40:5075-5083

Kim, B. J., Chiu, J. J., Yi, G. R., Pine, D. J., & Kramer, E. J., 2005, Nanoparticle-Induced Phase Transitions in Diblock-Copolymer Films, *Advanced Materials*, 17(21), 2618–2622

Kim, B. J., Bang, J., Hawker, C. J., & Kramer, E. J., 2006, Effect of Areal Chain Density on the Location of Polymer-Modified Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Template, *Macromolecules*, 39(12), 4108–4114

Klomp, A. J. A. 1998, Design of surface modified poly(ethylene terephthalate) non-wovens for the removal of leukocytes from platelet concentrates; University of Twente: Enschede, *The Netherlands*,

Klimov, V.I., 2003, Nanocrystal Quantum Dots - From Fundamental Photophysics to Multicolor Lasing, *Los Alamos Science* 28: 214-220. Accessed 11 Dec. 2008.

Lee, S.M., Cho, S.N., Cheon, J., 2003, Anisotropic Shape Control of Colloidal Inorganic Nanocrystals, *Advanced Materials*, 15 (5) p. 441-444

Lee,Y.S., 2008, Self-Assembly and Nanotechnology, *Wiley*, Canada, 221-224, 50-52, 92-96

Li, Q., He, J., Glogowski, E., Li, X., Wang, J., Emrick, T., & Russell, T. P., 2008, Responsive Assemblies: Gold Nanoparticles with Mixed Ligands in Microphase Separated Block Copolymers, *Advanced Materials*, 20(8), 1462–1466

Lin, Y., Böker, A., He, J., Sill, K., Xiang, H., Abetz, C., Li, X., Wang, J., Emrick, T., Long, S., Wang, Q., Balazs, A., Russell, T.P., 2005, Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures, *Nature*, 434(7029), 55–59

Liston, E., M., Martinu, L., Wertheimer, M. R., 1994, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review; Strobel, M., Lyons, C. and Mittal, K. L., Ed.; VSP: Utrecht, 3-39

Liu, A., Zhang, Q.-L., Tittel, F. K., Curl, F. R. and Smalley, R. E., 1986. Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions, *J. Chem. Phys.*, 85, 7434.

Misner, B. M. J., Skaff, H., Emrick, T., Russell, T. P., 2003, Directed Deposition of Nanoparticles Using Diblock Copolymer Templates, *Advanced Materials,* 3,221-224

Oh, Y. S., Lee, K. H., Kim, H., Jeon, D. Y., Ko, S. H., Grigoropoulos, C. P., & Sung, H. J., 2012, Direct Micro / Nano Patterning of Multiple Colored Quantum Dots by Large Area and Multilayer Imprinting, The *Journal of Physical Chemistry*

Oktik, S., 2001, Günes Elektrik Dönüsümleri Fotovoltaik Günes Gözeleri ve Güç Sistemleri, Ankara Temiz enerji Vakfı Yayınları, 40s.

Ourida, O., ve Said, B.M., 2011, Influence of Blend Concentration of P3HT:PCBM in the Performances of BHJ Solar Cell, 1, 90-92

Ökten, 1994, Fizik Terimleri Sözlüğü, Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümü, 107s.

Özmen, M., 2011, Katı Destek Yüzeyleri Üzerine Kolloidal Yapıların Mikro ve Nano Desenlenmesi ve Onların Fonksiyonlandırılması, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya

Park, S., Wang, J.-Y., Kim, B., Xu, J., Russell, T. P., 2008, A simple route to highly oriented and ordered nanoporous block copolymer templates *ACS Nano*, 2, 766.

Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. & Alivisatos, 2000, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, 404(6773), 59–61

Peng, Z. A., & Peng, X., 2001, Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 123(7), 1389–1395

Rider, D. A., Liu, K.; Eloi, J., Vanderark, L., Yang, L., Wang, J., Grozea,D., Lu,Z., Russell, T. P., Manners, 2008, Nanostructured Magnetic Films from Organometallic Block Copolymers: Pyrolysis of Self-Assembled Polystyrene-B-Poly(Ferrocenylethylmethylsilane) Thin Films, *I.ACSNano*, 2, 263

Riekerink, M. B. O., 2001, Structural And Chemıcal Modıficatıon Of Polymer Surfaces By Gas Plasma Etchıng, Thesis University of Twente, Enschede, The Netherlands

Seale, Eric, 2003, Solar Cells , The EncycloBEAMia, Creative Commons

Search, H., Journals, C., Contact, A., Iopscience, M., Sci, P. S., & Address, I. P., 2000, Lecture notes on radio-frequency discharges , dc potentials , ion and electron energy distributions, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9, 507-516

Sharma, P., Brown, S., Walte, G., Santra, S., Moudgil, B., 2006, Nanoparticles for bioimaging, *Advances in Colloid and Interface Science,* 123:471–485

Sill, K., & Emrick, T., 2004, Nitroxide-Mediated Radical Polymerization from CdSe Nanoparticles. *Chemistry of Materials, 16*(7), 1240–1243

Skaff, H., Ilker, M. F., Coughlin, E. B., & Emrick, T., 2002, Preparation of cadmium selenide-polyolefin composites from functional phosphine oxides and ruthenium-based etathesis, *Journal of the American Chemical Society*, 124(20), 5729–5733.

Taylor, G. N.; Wolf, T. M., 1980, *Polym. Eng. Sci*., 20, 1087-1092

Tilki, S., 2012, Floresans Nanokrsital Yapıların Sentezi, Kristal Yapılarının İncelenmesi Ve Polimer Hibrid Işık Veren Diyodlarda Uygulamaları , Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya

Ting, Y.-H., Liu, C.-C., Park, S.-M., Jiang, H., Nealey, P. F., & Wendt, A. E., 2010, Surface Roughening of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) in Ar/O2 Plasma Etching. *Polymers, 2*(4), 649–663

Vatansever, D., Siores, E., & Shah, T., 2012, Alternative Resources for Renewable Energy : Piezoelectric and Photovoltaic Smart Structures, licensee InTech, 263-290

Wikibooks, 2012, Analogue Elektronics pn / Junctions, http://en.wikibooks.org/wiki/Analogue_Electronics/pn_Junctions , [ziyaret tarihi: 30.03.2013]

Wikimedia, 2010, file:LED divece, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LED_Device.jpg [ziyaret tarihi: 30.03.2013]

Whitesides, G., M., Mathias, J., P., Seto, C., T., 1991, Molecular self assembly and nanochemistry: a chemical strategy fort he synthesis of nanostructures, *Science,* 254, 1312-1319.

Yamasaki, Y., Asami, H.,Isoshima, T., Kamiya, I, Hara, M., 2003, Multi-wavelength intermittent photluminescence of single CdSe quantum dots, *Science and Technology of Advanced Materials,* 4: 519-522

Yenel, E., 2012, Kuantum Noktacık Temelli Hibrit Güneş Pillerine Yönelik Kuantum Nokta Yapılarının Eldesi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya

Yu, D., Chen, X., Zhang, H., Hu, L., Sun, J., Qiao, S., Sun, K., ZHU, J., 2010, Anomalous temperature dependent photoluminescence properties of CdS_xSe_{1-x} quantum dots. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 53*(10), 1842–1846.

Zeiss, Educationin Microscopy And Digital Imaging: Light-Emitting Diode Operation http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/tutorials/leddiagram [ziyaret tarihi:30.03.2013]

Zhao, T., Ding, H.I., Shi, G.Y. , Jin, I.T., 2008, Synthesis of bis(2-biphenyl-4'-yl-8-quinolinolato)zinc and ıts application in a novel white OLED, *Act. Chem. Sin*. 66:10, 1209-1214

Zhang, Q., Xu T., Butterfield, D., Misnerv, M. J., Ryu, D. Y., Emrickv, T., & Russell, T. P., 2005, Controlled placement of CdSe nanoparticles in diblock copolymer templates by electrophoretic deposition. *Nano letters*, *5*(2), 357–61

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sümeyra Büyükçelebi
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya - 1988
Telefon : 505 870 86 92
e-mail : sumeyrabcelebi@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Muhittin Güzelkılınç Lisesi, Meram, Konya	2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2013

YABANCI DİLLER

İngilizce

POSTER SUNUMLAR

Sumeyra Buyukcelebi, Hilal Gubbuk, Leyla Gurfidan, Mahmut Kus, Serhad Tilki, Faruk Ozel , Mustafa Ersoz, **"**Kolloidal Nanokristallerin Blok kopolimerler kullanılarak Nanodesenlenmesi.", Large area,organic&printed electronics convention (LOPE-C), Münih-Almanya, 2012.

B. Ertekin, L. Gurfidan, S. Buyukcelebi, M. Ozturk, G. Arslan, M. Kuş, M. Ersoz, "Nano Aygıtlarda Kullanılmak Üzere Blok Kopolimerik Nano Desenlerin Hazırlanması", XXVI. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla Üniversitesi, Fethiye-Muğla, 2012.

Ilkay Hilal Gubbuk, Ozlem Oguzhan, Sumeyra. Buyukcelebi, Ziya Erdem Koc, "Surface Modification and Characterization of Surfaces by Coupling of Langmuir-Deposition Blodgett", European Materials Research Society (EMRS), Strasbourg-Fransa, 2011.

Sumeyra Buyukcelebi, Mustafa Ozmen, Ilkay Hilal Gubbuk, Mustafa Ersoz, "Candida Rugosa Immobilization On Magnetite Nanoparticles And Its Characterization", European Materials Research Society (EMRS), Strasbourg-Fransa, 2011.