

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİNLERİN FOTOİLETKENLİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE
GÜNEŞ PİLİ OLARAK
UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Dilek DÜNDAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T. C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSYANİNLERİN FOTOİLETKENLİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE
GÜNEŞ PİLİ OLARAK
UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Dilek DÜNDAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

GEBZE
2006

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Ftalosyaninlerin fotoiletkenlik özelliklerinin incelenmesi ve güneş pili olarak uygulanabilirliğinin araştırılması.

YAZAR ADI : Dilek Dünder

Püskürtme (jet-spray) yöntemiyle ince filmleri interdigital transducers (IDT) altlık üzerine oluşturulan *Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan- 1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV)* isimli 96-375 kodlu TiOPc, *Oktakis (13, 17-dioksa nanokasen-15 sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV)* isimli 404-230 kodlu TiOPc ve 3, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine zinc (III) isimli 93-715 kodlu ZnPc moleküllerinin fotoiletkenlik özellikleri incelendi.

TiOPc ve ZnPc moleküllerinin karanlık iletkenlik değerlerini hesaplamak için çeşitli ortamlarda (atmosferde, vakumda, azot ortamında, %5, %15, %25, %35 oksijen içeren ortamlarda) karanlık akım ölçümleri yapıldı. Fotoiletkenlik değerlerinin hesaplanması için halojen tungsten bir lambadan gelen ışık 500-1300 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen monokromatörde dalga boyuna ayrılarak numunenin üzerine düşürüldü ve 500-700 nm bölgesi 10 nm aralıklarla, 700-1300 nm bölgesi 100 nm aralıklarla tarandı. Bu bölgelerde I-V ölçümleri alınarak hesaplandı. Ölçümler atmosferde, vakumda, azot ortamında, %5, %15, %25, %35 oksijen içeren ortamlarda gerçekleştirildi. TiOPc ve ZnPc molekülleri için görünür bölgede fotoiletkenlik gözlemlendi.

Isıl uyarılmış akım ölçümleri azot akışı altında (yaklaşık 20 sccm), 20-160°C sıcaklık aralığında alındı. Oda sıcaklığında sıvı kristal olan moleküllerin bu sıcaklık bölgesinde sıvı kristal ve sıvı fazda bulundukları gözlemlendi. Isıl uyarılmış akım karakteristiği ile bu faz geçişleri belirlenebilmektedir. Yönelimsel olarak düzenlenmeleri sağlanan moleküllerin akım gerilim ölçümleri aynı koşullar altında tekrarlanarak karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliklerindeki değişim hesaplandı. Düzenlenmiş halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzenlenmemiş haldeki moleküller arası yük geçişinden daha zor olduğu için karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik değerleri azaldı.

SUMMARY

THESIS TITLE: Photoconductivity properties of phthalocyanines and investigating their application in solar cells

AUTHOR : Dilek Dünder

In this study photoconductivity properties of phthalocyanines, *Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan- 1-sülfañil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV)* named, 96-375 coded TiOPc, *Oktakis (13, 17-dioksa nanokasen-15 sülfañil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV)* named 404-230 coded TiOPc and *3, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine zinc (III)* named 93-715 coded ZnPc molecules ,which prepares thin films over the Interdigital Transducers (IDT) substrate with the method of jet-spray , had been observed in terms of their photoconductivity properties.

Dark current measurements were taken in order to calculate the dark conductivity values of TiOPc and znPc under different conditions(atmosphere, vacuum, nitrogen media, %5, %15, %25, %35 oxygen containing medias). In order to calculate the photoconductivity values;light which comes from a halogen tungsten lamp was seperated to wave lenght and projected over the sample and 500-700 nm area was scanned by 10 nm spaces, 700-1300 nm area was scanned by 100 nm spaces. In these areas I-V measurements were calculated. Photoconductivity had been observed for TiOPc and ZnPc molecules in the visible area.

Thermally stimulated current measurements were taken under nitrogen flow (approximately 20 sccm) and between 20-160 °C. Observations showed that these materials which are liquid crystal at room temperature, are liquid crystal and liquid phase between this temperature interval. These phase transformations can be stated with the thermally stimulated current characteristic. By repeating the current voltage measurement of the ordered moleculs in the same conditions, dark conductivity and photoconductivty changes had been calculated. Because of the fact that the charge transformation between the ordered molecules is harder compared to the disordered molecules; dark conductivity and photoconductivity values decreased.

TEŞEKKÜR

Bana her türlü desteği sağlayan, kişiliğinin her yönüyle bana örnek olan ve tez çalışmam esnasında yardımları ve değerli fikirleri ile hep yanımda olan ve yol gösteren tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda ölçüm yaptığım maddelerimi sentezleyen, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen Kimya Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Vefa Ahsen'e, sayın Doç. Dr. Ayşegül Gürek'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Devrim Atilla'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

GYTE sensör grubu üyelerine değerli fikirlerini paylaştıkları için, değerli arkadaşlarım Arş. Gör Ali Şems Ahsen'e ve Arş. Gör. Necmettin Kılınç'a benden yardımlarını hiç esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Deney setinin kurulmasında gösterdikleri anlayıştan ve yardımdan dolayı Sayın Doç. Dr. Mir Hasan Seyidov'a ve Arş. Gör. Yasin Şahin'e teşekkür ederim.

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Enstitüsü çalışma grubu arkadaşlarıma çalışmalarım esnasında bana vermiş oldukları destek için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında benden maddi ve manevi yardımlarını hiç esirgemeyen, hep yanımda olan sevgilime çok teşekkür ederim.

Son olarak tüm tez çalışmalarım esnasında her türlü maddi ve manevi desteği esirgemeyen değerli anneme, babama, ablama ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Katıhal Fiziğinin Temel Kavramları	3
2. 1. 1. Karanlık İletkenlik	3
2. 1. 2. Metallerde İletim: Drude ve Sommerfeld Modelleri	6
2. 1. 3. İletkenlik İçin Bant Modeli	8
2. 1. 4. Bant Teorisinin Sınırları	9
2. 1. 5. Yük Aktarımının Hoplama ve Tünelleme Modelleri	10
2. 1. 6. Yük Taşıyıcısının Yakalanma Prosesleri	14
2. 1. 6. 1. Moleküler Kristaller	14
2. 2. Moleküler Yarıiletkenlerde Fotoelektrik Olay	17
2. 3. Işığın Soğurulması	19
2. 4. Moleküler Yarıiletkenlerde Enerji Aktarımı	23
2. 4. 1. Enerji Aktarımının Mekanizması	23
2. 4. 2. Tuzakların Etkisi	26
2. 5. Yük Taşıyıcılarının Işık Yoluyla Oluşumu	27
2. 6. Yarıiletken Eklemler	30
2. 6. 1. p-n Eklemi: Oluşumu ve Elektriksel Özellikleri	30
2. 6. 2. Schottky Eklemler: Yarıiletken-Metal Kontaklar	38
2. 7. Fotovoltaik Etki	40
2. 7. 1. Moleküler Güneş Pilleri: Klasik Oluşum	40
2. 7. 2. Moleküler Güneş Pilleri: Lokalize Düzeylerin Oluşumu	43
2. 8. Metalli Ftalosyaninler	48

2. 8. 1. Ftalosyanin Fotoiletkenliği	49
2. 8. 2. Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgiler	52
3. DENEYSEL YÖNTEM	54
3. 1. Inter Dijital Transduser (IDT) ve Üretimi	54
3. 1. 1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi	55
3. 1. 2. Metal Kaplama İşlemi	56
3. 1. 3. Fotorezist Kaplama	57
3. 1. 4. Pozlama ve Banyo	57
3. 1. 5. Metal Aşındırma	58
3. 2. Ftalosiyanin Film Kaplama	61
3. 3. Deneysel Düzenek ve Ölçümler	63
3. 3. 1. Deneyde Kullanılan Cihazlar	63
3. 3. 2. Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri	65
3. 3. 3. Isıl Yolla Uyarılmış Akım (TSC) Ölçümleri	66
3. 4. Bulgular	66
4. SONUÇLAR	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

J	: Akım yoğunluğu
ΔE	: Aktivasyon enerjisi
W	: Bant genişliği
k	: Boltzmann sabiti
ϵ	: Dielektrik sabiti
D_h	: Difüzyon katsayısı
ξ	: Elektrik alan
e	: Elektron yükü
E	: Enerji
E_F	: Fermi seviyesi
m_t	: Geçiş momenti integrali
σ	: İletkenlik
E_{i-i}	: İndüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol enerjisi
g	: İstatiksel dağılım
μ	: Hareketlilik
P_d	: Moleküller tarafından soğurulan ışık olasılığı
T	: Mutlak sıcaklık
λ	: Ortalama serbest yol
a_c	: Örgü sabiti
Ze	: Taşıyıcıların net yükü
v	: Taşıyıcıların sürüklenme hızı
P_{tu}	: Tünelleme geçiş olasılığı
Θ	: Serbest taşıyıcıların kesri
q	: Yük
E_{c-d}	: Yük-dipol etkileşim enerjisi
E_{c-i}	: Yük-indüklenmişdipol etkileşim enerjisi
E_{c-q}	: Yük-kuadropol etkileşim enerjisi
n	: Yük taşıyıcılarının konsantrasyonu
τ	: Yük taşıyıcılarının ömrü

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1: Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların iletkenlik bölgeleri	4
2. 2: Drude modelinin şematik gösterimi	6
2. 3: Artan sıcaklıklar için normalize edilmiş Fermi-Dirac Fonksiyonu	8
2. 4: Elektronik olarak uyarılmış düzey oluşturma'nın farklı yolları	17
2. 5: 1s orbitalindeki hidrojen atomunun radyasyon soğrulması nedeniyle 1s→2p geçişinin orbital şeması	20
2. 6: Organik moleküllerdeki temel enerji seviyelerinin şematik gösterimi	23
2.7. E _g bant aralığından büyük h _ν enerjisi ile aydınlatılmış p-n eklemi [4]	40
2. 8: Güneş pilinin eşdeğer devresi	41
2. 9: Aydınlatma altındaki güneş pilinin I-V karakteristiği	43
2. 10: Schottky eklem için fotovoltaiik etkinin gösterimi	44
2. 11: Metalli ftalosyaninin yapısı	45
3. 1: İnterdijital Transduser Yapısı	54
3. 2: İnterdijital Transduser imalatının işlem basamakları	60
3. 3: Tetrakis(4, 17, 10-trioksa undekan-1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 96-375 kodlu TiOPc'nin moleküler yapısı	61
3. 4: Oktakis(13, 17-dioksa nanokasen-15-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 404-230 kodlu TiOPc'nin moleküler yapısı	61
3. 5: 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine-zinc (III) isimli, 93-715 ZnPc'nin moleküler yapısı	62
3. 6: Püskürtme (Jet-sprey) sistemi	63
3. 7: Deney seti	64
3. 8: Deney seti	64
3. 9: Ölçüm Hücresi	64
3.10: Cihazların bağlantı şekilleri	65
3. 11: 500–1100 nm dalgaboyu aralığında numune üzerine düşen ışık şiddeti	67
3. 12: 96–375 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafikleri	68

3. 13: 96–375 kodlu TiOPc’nin molekülünün dalga boyu-aydınlık iletkenlik grafiğinin toplu gösterimi	69
3.14. Dalgaboyu-ışık şiddeti grafiğinin normalize edilmesi	70
3. 15: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu-iletkenlik grafiği	71
3. 16: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu-foto iletkenlik grafiği	71
3. 17: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	72
3. 18: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu-adsorbans grafiği	73
3. 19: 96-375 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	74
3.20: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği	76
3.21: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün dalga boyu-fotoiletkenlik grafiği	76
3.22: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	77
3.23: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	78
3. 24 : 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği	80
3. 25: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu-fotoiletkenlik grafiği	80
3. 26: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	81
3. 27: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu-absorbans grafiği	82
3. 28: 404-230 TiOPc molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	83
3. 29: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği	85
3. 30: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği	85
3. 31: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	86
3. 32: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc75 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	86
3. 33: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği	88
3. 34: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği	89

3. 35: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	89
3. 36: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-adsorbans grafiği	90
3. 37: 93-715 ZnPc molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	91
3. 38: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık İletkenlik grafiği	93
3. 39: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği	93
3.40: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri	94
3.41: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı	95

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3. 1 : 96-375 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri	68
3 .2 : 96-375 molekülün çeşitli dalga boylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı 96-375 TiOPc'nin iletkenlik tablosu	74
3. 4: Düzenlenmiş 96-375 kodlu TiOPc molekülün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri	75
3. 4: Düzenlenmiş 96-375 molekülün çeşitli dalga boylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı	78
3. 5: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri	79
3. 6: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli dalgaboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı	84
3. 7: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri	85
3. 8: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli dalgaboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı	88
3. 9 :93-715 kodlu ZnPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri	89
3.10: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli dalgaboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı	92
3.11: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri	93
3.12: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli dalgaboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı	96
3.13: Moleküllerin fotoiletkenliklerindeki artış oranı	97

1. GİRİŞ

Organik yarıiletken ince filmler elektronikte, alışılmış inorganik yarıiletkenlerle başarılamayan birçok alanda başarı ile uygulanabilmektedir. Malzeme bilimindeki mikro-elektronikğin temel malzemesi silisyuma uyumlu yeni malzemeler, bu konuda organik yarıiletkenleri gündeme getirmiştir. Organik yarıiletkenler ısı ve kimyasal kararlılıkları ve ilginç elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı en çok çalışılan konulardandır. Düzensiz katılarda (amorftan yarıiletkenler, iyonik ya da elektronik iletken polimerler, organik yarıiletkenler gibi) elektriksel iletkenliğin en önemli karakteristiği frekansa kuvvetli bağlılığıdır. Düşük frekanslarda hemen hemen sabit bir iletkenlik gözlenirken yüksek frekanslarda iletkenlik frekansa bağlı hale gelerek frekansın büyüklüğüyle değişir. İletkenlikteki bu artış fonon frekansına kadar devam eder. Bu frekanstan sonra iletkenlik düşmeye başlar. Bu frekans malzemedeki dielektrik kayıpların maksimum olduğu frekanslara karşılık gelir.

Günümüzde organik yarıiletken ince filmler, organik transistörlerden güneş pillerine lineer olmayan optik aygıtlardan gaz sensörlerine kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Becqurel [1], 1839 yılında elektrolit içerisine daldırılmış elektrotun potansiyelinin, elektrot ışığa tutulduğu zaman değiştiğini fark etti. Bu sonuçla, ışık parçacığının elektriğe dönüşümünün mümkün olduğu görüldü. Glosh ve Merdil'in [2] merocyanine üzerine yaptıkları çalışmalardan sonra organik güneş pillerine yönelinmiştir.

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca organik moleküller ve organik polimerler temelli güneş pilleri yapımına büyük çaba harcanmıştır. Hafif kütleleri, potansiyel olarak düşük maliyette olmaları, elektronik bant yapılarının kimyasal sentez yoluyla ayarlanabilir olması ve basit fabrikasyon teknikleri bu çabaların sebeplerinden birkaçıdır. Bununla beraber organik fotovoltaiik hücrelerin güç dönüşüm verimlilikleri, organik olmayan hücrelerden çok daha düşüktür. Bu durum temel olarak yük taşıyıcılarının düşük fotojenerasyon verimliliğine ve organik malzemelerin (yük taşıyıcılarının düşük yoğunluk ve hareketliliklerinden

kaynaklanan) yüksek özdirençlerine bağlıdır. Günümüzde farklı tip organik katı hal güneş pilleri için ulaşılabilmış en iyi fotovoltaiik enerji dönüşüm verimlilikleri %1'dir [3] .

Organik malzemeler sınıfına giren ftalosyaninler, fotoiletkenliğe sahip maddelerdir. Bu özelliklerinden ötürü, fotokopi makinelerinde, lazer yazıcılarda fotoiletken olarak, optik disklerde bilgi kaydedici ve fotovoltaiik hücrelerde p-tip yarıiletken olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan-1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli 96-375 kodlu TiOPc ,Oktakis (13, 17-dioksa nanokasen-15 sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli 404-230 kodlu TiOPc ve 3, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine zinc (III) isimli 93-715 kodlu ZnPc moleküllerinin fotoiletkenlik özellikleri incelenerek güneş pili olarak uygulanabilirliği tartışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde katıhal fiziğinin temel kavramları olan karanlık ortamda iletkenlik, bant modeli, fotoelektik olay, moleküler yarıiletkenler gibi konularda bilgi verilecektir. Bu kavramlar hakkında teorik bilgi için J.Simon ve J.-J. Andre'nin Molecular Semiconductors, Photoelectrical Properties and Solar Cells [4] isimli kitabından yararlanılmıştır. Diğer alıntılar için referans verilmiştir.

2. 1. Katıhal Fiziğinin Temel Kavramları

2. 1. 1. Karanlık İletkenlik

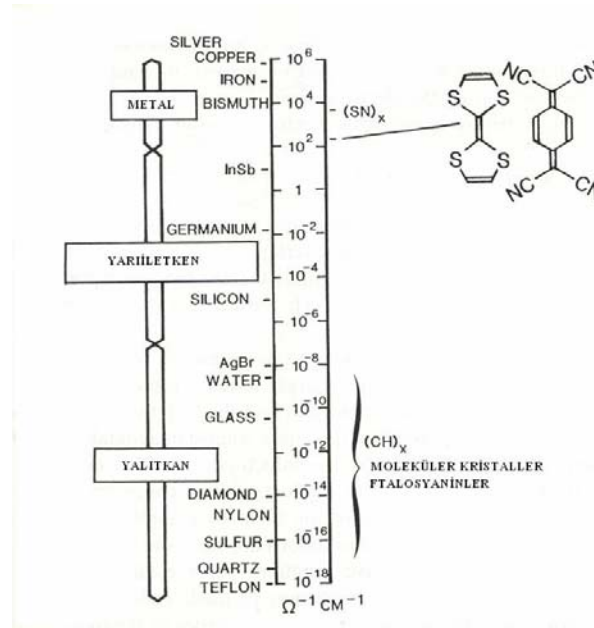
Madde içinde bulunan elektriksel yüklerin iletimi, serbest elektron ve yüklerin sayısına ve hızlarına bağlıdır. İletkenlik denkleminde bu nicelikler arasındaki ilişkiyi şu şekilde ifade edilir:

$$\sigma = Ze.n.\mu \quad (2. 1)$$

σ : İletkenlik ($1/\Omega$: S (Siemens)), Ze: taşıyıcıların net yükü, n:Yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, μ : hareketlilik ($\text{cm}^2/\text{V. s}$)

Uygulanan birim alan altında, birim kesitten bir saniyede iletilen yük miktarı iletkenlik olarak ifade edilir. İletkenlik birim alan altında, serbest yük taşıyıcılarının konsantrasyonu ve hızları ile orantılıdır. Birden fazla yük taşıyıcısı tipinin mevcut olduğu durumlarda-eğer bu taşıyıcılar arasındaki etkileşimler ihmal edilebiliyorsa-iletkenlik bunların ayrı ayrı katkılarının toplamı olarak ifade edilebilir. Kimyasal olaylarda organik maddelerdeki elektron iletimi iki faktörün yardımıyla açıklanır: serbest yüklerin oluşumu ve bu yüklerinin aktarılabilme yeterlilikleri.



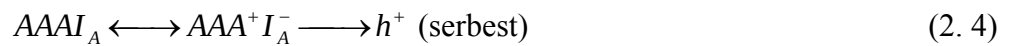


Şekil 2. 1. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların iletkenlik bölgeleri [4]

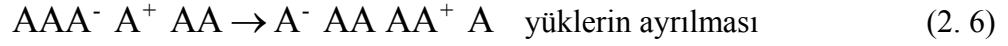
Şekil (2. 1) metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki iletkenlik sınır değerlerini gösterir. İnorganik bileşenler skaladaki tüm gruplara dahil olabilirler ancak katkılı organik türevler, metal yada yalıtkan grubuna dahil olabilir. Yük transferi tipi kompleksler dahil edilmediği için, özgün yarıiletkenlerin iletkenlik değerleri bu skalada gösterilmemiştir. Çok miktarda yük taşıyıcısı oluşturulduğunda, iletkenlik denklemi yüksek bir iletkenlik değeri verir. Bu yüksek iletkenlik değerinin nedeni katkılama maddeleridir. Yükler yüksüz moleküllerden oluşturulmaktadır ve çeşitli kimyasal verimsizlikler olasıdır. Eğer serbest elektron ve boşluklar ısı yoldan oluşturulmuşsa, yarıiletken özden (katkısız) olarak tanımlanır:



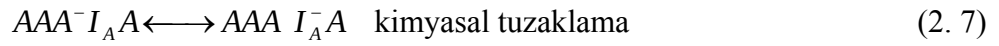
Katkılı bir yarıiletken elektronları almaya veya vermeye eğilimli safsızlıklar içerir:



İyonizasyon adımı, serbest yük taşıyıcılarının oluşumundan ayırt edilmelidir. İyon çifti oluşturulduğunda, oldukça yüksek bir elektrostatik etkileşim meydana gelir ve bu etkileşim serbest yük taşıyıcılarını oluşturmaktadır. Bu etki, düşük dielektrik sabitlerine sahip organik bileşikler için son derece önemlidir.



Serbest yükler oluşturuldukları zaman, hareketlilikleri çeşitli mekanizmalar tarafından sınırlandırılacaktır. Kimyasal veya yapısal tuzaklar serbest yükleri yakalayabilirler:



Bundan başka çok sayıda tuzaklama süreci meydana gelebilir. Hareketlilik, moleküler titreşim ve örgü titreşimlerinin özelliklerine bağlıdır. Elektronik hareket çekirdek hareketinden çok daha hızlıdır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektron transferi, elektronik sıçrama sırasında dış ortamla enerji değiş tokuşu olmadan gerçekleşmelidir [5]. Sonuç olarak, titreşimsel uyarımlar eş enerjili elektron transferlerinden önce gerçekleşmelidir

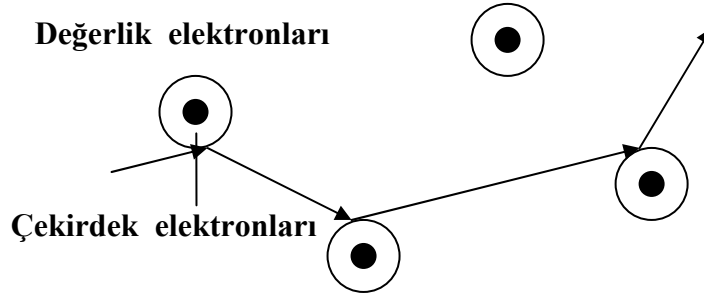


Bu nedenle, moleküler durulma veya örgü titreşimleri yüklerin hareketsiz kalmalarına yol açar. Başka bir deyişle, bitişik moleküllerin üst üste binmeleri etkisidir. Transfer oranı bu üst üste binme ile doğrudan ilişkilidir, içerideki çakışma yük transferini en çok etkileyen örgü titreşimlerinin doğasını belirler.

Daha nicel tahminler yapabilmek için bir modele ihtiyaç vardır.

2. 1. 2. Metallerde İletim: Drude ve Sommerfeld Modelleri

1900 yılında Drude metallerde iletkenliği açıklamak için bir model oluşturdu [5,6]. Elektronlar, hareketli iletkenlik elektronları ve sabit değerlik elektronları olmak üzere ikiye ayrılır.



Şekil.2.2: Drude modelinin şematik gösterimi [4].

Serbest elektronlar gaz gibi düşünülür. Çarpışma zamanının ihmal edilebilir olduğu varsayılır ve çarpışmalar sırasında başka kuvvetlerin olmadığı düşünülür. Diğer iki önemli yaklaşım:

-Elektron-elektron etkileşimleri ihmal edilir. (Bağımsız elektron yaklaşımı)
Böylece elektrik alan uygulanmadığı sürece her bir elektron düz bir çizgide düzgün olarak hareket eder. Dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında ise her bir elektron Newton yasalarına göre hareket eder. Ancak diğer elektronların ve iyonların ürettiği karmaşık alanlar ihmal edilir.

-İki ardışık çarpışma arasında elektron-katyon etkileşimleri ihmal edilir. (Serbest elektron yaklaşımı)

Elektronların birim zamanda $1/\tau_c$ olasılığı ile çarpıştığı varsayılır. Burada τ_c iki çarpışma arasında geçen zamandır. Bir elektron bir sonraki çarpışmadan önce τ_c süresi kadar gider ve son çarpışmasına kadar ortalama τ_c süresi kadar gitmiştir. Drude modelinin en basit uygulamalarında τ_c , elektronun konumundan ve hızından bağımsız alınmıştır.

Bir ξ elektrik alanı uygulanırsa, elektronlar bir ortalama hız kazanacaklardır:

$$v = \frac{e \cdot \tau_c}{m} \xi, \quad m: \text{serbest elektronların kütlesi} \quad (2.9)$$

Ohm Kanunu'na göre akım yoğunluğu (J):

$$J = -n \cdot e \cdot v = \sigma \cdot \xi, \quad e: \text{elektronun yükü} \quad (2.10)$$

$$\sigma = e^2 \cdot \frac{n \cdot \tau_c}{m} \quad (2.11)$$

$$\mu = \frac{\tau_c}{m} \quad (2.12)$$

Son ifadedeki hareketlilik makroskopik parametresi, deneysel olarak belirlenir. τ_c ve m mikroskopik parametreleri, maddenin kimyasal yapısı ve düzenlenmesinden hesaplanır. Klasik Maxwell-Boltzman dağılımı, Drude modelindeki elektronik hız dağılımına uygulanırsa [7]:

$$g = a \cdot \exp \frac{(E_F - E)}{kT} \quad (2.13)$$

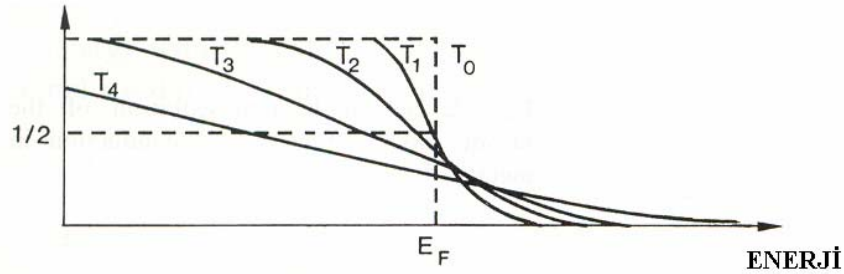
g : istatistiksel dağılım, k : Boltzmann sabiti, T : mutlak sıcaklık, a : sabittir. Sommerfeld, bağımsız elektron ve serbest elektron yaklaşımlarını benimsemiştir ancak dağılım fonksiyonunda her enerji seviyesinde yalnızca iki elektronun bulunmasına izin veren Pauli dışlama prensibini hesaba katmıştır. Bu nedenle Fermi-Dirac dağılım fonksiyonun kullanarak (2. 13) denklemini aşağıdaki şekle dönüştürmüştür:

$$g = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F)/kT} \quad (2.14)$$

Bu fonksiyon Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu olarak bilinir. Fermi fonksiyonu belirli bir sıcaklıkta, belirli bir enerji durumunda parçacığın bulunma

olasılığını ifade etmektedir. Sıcaklığa bağlı Fermi dağılımı E_F ($kT \gg E_F$), Boltzmann dağılımına yaklaşır. (şekil 2. 3)

YERLEŞİM YOĞUNLUĞU



Şekil.2.3: Artan sıcaklıklar için normalize edilmiş Fermi-Dirac Fonksiyonu [4]

Mutlak sıfırda Fermi enerjisinden daha küçük enerjili durumlar elektronlar tarafından işgal edilmemektedir ve Fermi enerjisinden daha büyük enerjili durumlar boştur. Dolayısıyla, mutlak sıfırda elektronlar en küçük enerjili durumlarda bulunmaktadır. Böylece, Fermi enerjisi, kristaldeki elektronların en olası enerjisidir. Sıcaklık arttıkça, elektronlar daha yüksek enerjili durumlara geçebilir ve bu nedenle Fermi fonksiyonunun karakteri değişebilir. Fermi enerjisinin etrafında, Fermi fonksiyonu ‘yayılmaktadır’ ve en büyük değerli enerji bölgesinde ‘kuyruk ‘ oluşmaktadır.

2. 1. 3. İletkenlik İçin Bant Modeli

Drude ve Sommerfeld teorilerinde, nükleonlardan ve değerlik elektronlarından oluşan metalik katyonlar küçük bir rol oynarlar [8]. İki çarpışma arasındaki elektron hareketinde ise etkileri yoktur.

Katılarda elektronik iletkenliğin açıklanması, çeşitli varsayımlarla gerçekleştirilen enerji bant teorisine dayanmaktadır. Enerji bant teorisinin dayandığı temel varsayımlardan birisi elektron-örgü etkileşimlerini küçük bir pertürbasyon olarak varsaymasıdır. Oysa, taşıyıcı hareketliliğinin $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ’ den daha küçük olduğu organik yarıiletkenler için elektron-örgü etkileşimleri çok şiddetlidir. Ayrıca

çoğu organik yarıiletkenlerde taşıyıcı hareketliliği küçüktür. Dolayısıyla belirsizlik teorisi bant teorisine bazı sınırlamalar getirir. Belirsizlik prensibine göre bant genişliği W ;

$$W \geq \hbar/\tau \quad (2.15)$$

eşitsizliğine uymalıdır, τ : yük taşıyıcılarının ömrü olup:

$$\tau = \frac{\lambda}{v} \quad (2.16)$$

ile verilir.

λ : ortalama serbest yolu, v : taşıyıcıların sürüklenme hızıdır. Bant teorisi ortalama serbest yolun örgü sabitinden, taşıyıcı hareketliliğinin de $3W/kT$ 'den daha büyük olmasını gerektirir. Kristallerdeki yük iletim mekanizması elektron değiş-tokuş etkileşimlerinin ve elektron-fonon etkileşimlerinin doğasına bağlıdır. Organik yarıiletkenlerde elektron-fonon etkileşimleri inorganik yarıiletkenlerdeki ile aynı mertebede olabilirken, inorganik yarıiletkenlerde bant teorisinin geçerli olabilmesi için bant genişliği W 'nin örgü titreşim enerjisinden daha büyük olması gerekir.

2. 1. 4. Bant Teorisinin Sınırları

Drude ve Sommerfeld teorileri klasik modellerdir [9]. İletkenlik elektronları gaz olarak düşünülür ve gazın parçacıkları örgünün katyonu ile çarpışır. Elektronların yörüngeleri hareketin klasik denklemlerine uyar. Çarpışmalar başlıca saçılma mekanizmaları olarak varsayılır.

Yarı klasik modelde, periyodik potansiyelin örgü iyonlarından doğduğu dikkate alınır. Bu modelde elektron yörüngeleri hareketin klasik denklemlerine uymaz. Elektron-iyon çarpışmaları başlıca saçılma mekanizmaları değildir. Yarı klasik modelin yaklaşımları aşağıdaki gibidir:

-Durulma zamanı yaklaşımı; saçılma mekanizmaları rastgele, ilintisiz çarpışmalar tarafından tanımlanır.

-Bağımsız elektron yaklaşımı; elektron-elektron etkileşimleri dikkate alınmaz.

-Kristal içindeki periyodik potansiyel katyonların durgun, hareketsiz dizisinden doğar. Moleküler titreşimler ve örgü titreşimleri dikkate alınmaz.

Daha kapsamlı teoriler bu sınırlıkları esnetmelidir. Elektron-örgü distorsiyon etkileşimleri veya elektron, elektron itici kuvvetleri, maddelerin elektriksel özelliklerini belirlemede çok önemlidir. Bant modelinde bu etkileşimlerin büyüklüklerini belirlemek mümkün değildir. Diğer taraftan denklem (2. 15)'de belirtildiği gibi Heisenberg prensibi bant modeline bazı sınırlamalar getirir.

Hareketlilik $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 'den büyükse bant teorisi uygulanabilir. Bunun anlamı, serbest yük taşıyıcılarının serbest yolu, örgü sabitinden büyük olmalıdır. Serbest elektronlar bir molekülde yerelleşmemişlerdir. Moleküler kristaller veya polimerlerin hareketlilikleri nadir olarak $1\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ değerine ulaşabilir. Ayrıca bant modeli iletkenlik ve hareketliliklerinin anizotropi, hareketliliğin sıcaklığa bağlılığı ve normal olmayan Hall olayı gibi önemli iletim olaylarını açıklayabilmesine karşın, iletkenlikteki frekans bağlılığını açıklayabilmek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları hoplama ve tünelleme modelleridir [10].

2. 1. 5. Yük Aktarımının Hoplama ve Tünelleme Modelleri

Çoğu organik madde için iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{-\Delta E}{2kT} \right), \Delta E: \text{aktivasyon enerjisi} \quad (2. 17)$$

Bant modelinde aktivasyon enerjisi, dolu değerlik bandı ve boş iletim bandı arasındaki enerji farkıdır. Bu saptama çoğu durum için kanıtlanmamıştır ve görünen

aktivasyon enerjisi çeşitli temel süreçlerin toplamını temsil eder, yük taşıyıcılarını oluşturmak için gereklidir.

Çekirdek hareketi 10^{-13} saniyede gerçekleşirken, elektron hareketi 10^{-15} saniyede gerçekleşir. Elektronların transferi esnasında, elektronlara çekirdek 'donmuş' olarak görünür. Bu, tüm yerel-düzey modellerinin temelini oluşturur. Yükler tuzağa yakalanırlar çünkü çevrelerindeki komşuları elektrostatik etkileşimi arttırmak için yönlenirler. Elektronlar ve boşluklar da molekül içindeki moleküler titreşimler nedeniyle tuzağa yakalanabilirler. Çeşitli süreçlerin durulma mekanizmaları, düşünülen mekanizmanın yük taşıyıcılarını tuzaklamada etkili olup olamayacaklarını gösterir.

Elektronun enerji değişimi olmadan hoptamasından sonra, iki aşamalı bir reaksiyon gerçekleşir:



$A^- A$ ve AA^- enerji transferi olmadan gerçekleşen, elektron transferinde ısı olarak aktive edilmiş oluşumlardır. Aktifleşmiş kompleksteki k_{ET} elektron transferi için oran sabitidir ve molekül çiftinin elektronik çakışmasına bağlıdır. Fiziksel terimlerde bu iletim mekanizması, etkin fonon hoptama mekanizması olarak tanımlanır. Zamana bağlı pertürbasyon teorisini kullanarak, aktifleşmiş karmaşık içindeki elektronun hoptama olasılığını belirlemek mümkündür.

$$P_h(t) = \sin^2 \Pi \cdot v_h \cdot t \quad (2.19)$$

P_h : t zamanında geçiş yapan sistemin olasılığı, v_h : hoptama frekansdır.

$$v_h = \frac{2}{h} \frac{|\gamma - \alpha\beta|}{1 - \alpha^2} \quad (2.20)$$

Eğer aktifleşmiş kompleksi oluşturmak için bir E_{ac} enerjisi gerekiyorsa, toplam hoptama olasılığı aşağıdaki şekilde yazılır:

$$P_h = v_h \exp\left(\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (2.21)$$

Difüzyon katsayısı olan D_h (cm^2s^{-1}) aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$D_h = P_h a_c^2, \quad a_c: \text{örgü sabiti} \quad (2.22)$$

Hareketlilik Einstein bağıntısından hesaplanır:

$$\mu_h = -\frac{e}{kT} D_h \quad (2.23)$$

$$\mu_h = -\frac{e \cdot a_c^2}{kT} v_h \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (2.24)$$

Hareketlilik sıcaklığa bağlıdır. (2. 24) denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mu_h = \mu_{h,o} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (2.25)$$

$$\mu_{h,o} = \frac{e \cdot a_c^2}{kT} \cdot v_h \quad (2.26)$$

İletkenlik denklemi ΔE_{cc} enerjisi eklenerek elde edilir. ΔE_{cc} enerjisi, bağımsız elektronları ve boşlukları oluşturmak için gerekli enerjidir [11].

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu = e \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{cc}}{2kT}\right) \cdot \mu_{h,o} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{kT}\right) \quad (2.27)$$

ΔE_{cc} enerjisi, iyonizasyon adımı süreci ve yük ayrılması sürecini kapsayan kimyasal süreçlerin toplam enerjidir.

Titreşimsel durulma zamanı 10^{-13} saniye mertebesinde. Bu nedenle, hoplama frekansı ν_h , titreşimsel durulma zamanından küçükse oran -belirleyici faktör olacaktır. Bu durum, küçük orbital çakışmalarına sahip, zayıf etkileşimli moleküllerden kaynaklanır.

Yük transferinin etkili mekanizmalarından olan tünelleme mekanizması, ilk olarak 1953 yılında Eley tarafından öne sürülmüştür. [12]. Bu model, bir moleküldeki Π elektronun daha yüksek enerji seviyesine uyarıldığı zaman bir potansiyel engelden tünelleyen komşu moleküldeki işgal edilmemiş bir düzeye enerjisini koruyarak hareket ettiğini kabul eder. Tünelleme geçiş olasılığı P_{tu} : [13]

$$P_{tu} = a \cdot N_{tu} \cdot \exp\left(-\frac{2}{h} \sqrt{2m} (E_{tu} - E) \cdot l_{tu}\right) \quad (2.28)$$

N_{tu} : bir elektronların engellerle çarpışma sayısı, l_{tu} : engelin genişliği, E_{tu} : potansiyel engelin yüksekliğidir.

P_{tu} tünelleme geçiş olasılığı sıcaklığa bağlı değildir. Bununla beraber, engel genişliği l_{tu} ve engel yüksekliği E_{tu} , tünellenen parçacığın ilk enerji düzeyine bağlıdır. Isıl olarak aktifleştirilmiş tünelleme mekanizması iki adımlı bir süreç olarak mümkündür:

i) Daha yüksek enerjiye titreşimsel olarak uyarılma

ii) Tünelleme

Moleküller arası ortalama uzaklık nedeniyle, örgü titreşimleri transfer olasılığını sınırlandırabilir. Böylece, rezonans integralleri, titreşimsel düzey ile değişebilir. Bu gibi bir etki çeşitli moleküler kristallerde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını açıklayabilir.

Lokale düzeylerin mi yoksa bant moleküllerinin mi kullanılacağı, moleküler çakışmanın derecesine bağlıdır. Lokalize modelde daha küçük dereceli çakışmalar

varsa, bant teorisi daha büyük dereceli çakışmalara sahipse, bant teorisi kullanılır. Bant teorisi, karşıt olarak, bağdaşık (coherent) hareketleri kapsar.

Gerçekte, sistemlerin iletkenliği daha önemsiz faktörlerle sınırlanır. Maddede bulunan safsızlıklar, yüksek dereceli düzensizlikler iletkenliği tahrip eden etkilidir.

2. 1. 6. Yük Taşıyıcısının Yakalanma Prosesleri

2. 1. 6. 1. Moleküler Kristaller

Çeşitli mekanizmalar tarafından yük aktarımı engellenebilir. Eğer, taşıyıcının belirli bir bölge üzerinde yerleşme zamanı, stabilize bir mekanizma meydana gelmesi için belirlenen zamana eşitse, yük yerleşmiş olacak ve tuzağa yakalanmaması için bir miktar enerji gerekecektir. Çeşitli lokalizasyon mekanizmaları, durulma zamanları tarafından tanımlanmıştır. Antrasen ($C_6H_4.C_2H_2$) -tip kristallerde, elektronik polarizasyon zamanı (τ_e) oldukça küçüktür ve elektronik bulutların durulması için genellikle yeterli zaman vardır. Bu, a yükü ve çevreleyen örgü arasında üstün bir etkileşimdir. etkileşim enerjisi 1.5-2.0 eV'tur. Titreşim periyodu molekül içi titreşimleri için (τ_v) 10^{-13} - 10^{-14} s mertebesinde ve bu nedenle aromatik-tip tek kristallerin yük taşıyıcılarının tipik hoplama periyodu (τ_n) ile karşılaştırılabilir.

Titreşimsel durulma, sıcaklığa ve organik bileşenin moleküler yapısına bağlı olan lokalizasyon mekanizması üzerinde etkili olabilir veya olmayabilir. Örgü titreşimi 10^{-11} - 10^{-12} s'dir ve tuzaklama sürecini destekleyebilir.

Bu lokalizasyon mekanizmalarının yanı sıra, yükler kimyasal safsızlıklar veya yapısal düzensizlikler tarafından yakalanabilirler. Sürüklenme hareketliliği μ_d , orbital çakışması ve bant genişliğine bağlı olan mikroskopik hareketlilik μ_o 'nin yerini alır [14]:

$$\mu_d = \Theta \cdot \mu_o \quad (2. 29)$$

Θ : serbest taşıyıcıların kesri:

$$\Theta = \frac{n}{n+n_t} \quad (2.30)$$

n : serbest taşıyıcıların yoğunluğu, n_t : yakalanmış taşıyıcılarının yoğunluğu

Tuzaklar derinlikleri (E_t), taşıyıcıyı serbest bırakmak için gereksinim duydukları enerji, konsantrasyonları ve bant aralığındaki dağılımları ile karakterize edilirler. Isıl bırakmanın (detrapping) gerçekleşebildiği sığ tuzaklar ve derin tuzaklar. Derinlik, vericiler için; safsızlık seviyesi ve değerlik bandı kıyısı arasındaki enerji farkı, alıcılar için safsızlık seviyesi ve değerlik bandı kıyısı arasındaki enerji farkı olarak tanımlanır.

Yüksüz moleküller için, yerel yapısal düzensizliklerin etkisini belirlemek olasıdır. sıfır derece yaklaşımında (mutlak sıfırda yükler termal enerji içermezler, fiziksel etkilerle uyarım gerçekleşir) serbest bir yük taşıyıcısı ve çevreleyen örgü arasındaki etkileşimin enerjisi temel olarak polarizasyon enerjisinden oluşur [15-17].

$$E_{pe} = E_{c-i} + E_{i-i} + E_{c-d} + E_{c-q} + E_s + E_{c-iq} + E_w \quad (2.31)$$

E_{c-i} : yük-indüklenmiş dipol etkileşim enerjisi, E_{i-i} : indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşim enerjisi, E_{c-d} : yük-dipol etkileşim enerjisi, E_{c-q} : yük-kuadrupol etkileşim enerjisi, E_s : süperpolarizasyon etkileri, E_{c-iq} : yük-indüklenmiş kuadrupol etkileşim enerjisi, E_w : yüksek mertebedeki çok kutupluların enerji dağılımıdır.

Antrasen ($C_6H_4.C_2H_2$) veya naftalin ($C_{10}H_8$) gibi tipik moleküler kristaller için, yük-indüklenmiş dipol etkileşimi polarizasyon enerjisini, oluşturan temel katkıdır. İndüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşimi toplam enerjinin %30-%40'ını oluştururken, yük-dipol etkileşimi toplamın yaklaşık %6-7'sidir [18]. Bu çeşitli etkileşimlerin uzaklığa bağlılıkları biliniyor ve bir yük tarafından oluşturulan pertürbasyonun mertebesi hesaplanabilir. Polarizasyon bulutları, yük-indüklenmiş dipol etkileşimlerinden dolayı yaklaşık 12 birim hücreye, indüklenmiş dipol-indüklenmiş dipol etkileşimlerinden dolayı 2 birim hücreye yayılırlar. Yapısal bozukluklardan kaynaklanan tuzaklar –temel olarak- polarizasyon enerjisinden

kaynaklanan farklılıklar nedeniyle elektron seviyelerini değişime uğrattırır. Örgü yapısal bozuklukların türüne bağlı olarak genişler veya daralır ve bu yerel kısalmalar veya uzamalar polarizasyon enerjisine yansır. Eğer örgü daralmışsa, bunun anlamı moleküller arasındaki mesafe azalmıştır ve ΔE_{pe} pozitif olacaktır. Distorsiyonun bu şekli, yerel tuzak seviyesine neden olur. ΔE_{pe} denge durumunda olmadığı için, genişletilmiş örgü ‘anti-tuzaklama seviyesi’ ni oluşturur (ΔE_{pe} negatif). Tuzak derinliği basit elektrostatik kurallardan hesaplanır [19]. Kristal içinde geniş bir alanda bulunmayan yapısal bozukluklar, özellikle derin olmayan tuzaklara neden olurlar ($\Delta E_{pe}=0.01-0.05\text{eV}$) ve bu nedenle iletim sürecini önemli ölçüde engellemez. Derin tuzaklar ($\Delta E_{pe}=0.5-1\text{eV}$) sadece yer değiştirmelerin agregasyonlarından oluşabilecek polarizasyon kutuplanma etkilerinden kaynaklanır. Polarizasyon enerjisini önemli ölçüde değiştirebilmek için onlarca veya yüzlerce molekülün yer değiştirmesi gerekir. Tuzak seviyelerinin yoğunlukları ve derinlikleri ısı olarak uyarılma oluşturulmuş akım (TSC) ve uzay yükü tarafından sınırlandırılmış akım(SCLC) ölçümlerinden bulunabilir. Bu metotlar, tetracene’nin elektriksel özelliklerini belirlemek için uygulanmıştır. Tetracene’nin çeşitli formları üzerinde çalışılmıştır: tek kristal, yönlendirilmiş polikristalize tabakalar, amorf ve yarı-amorf ince filmler gibi. Bu formlar oda sıcaklığında vakum evaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır [20, 21]. Tek kristallerde sadece derin tuzaklar gözlenmiştir. Bu tuzakların yoğunlukları oldukça düşüktür, $10^{13}-10^{14}\text{ cm}^{-3}$ mertebesinde. 10^7 veya 10^8 molekül başına bir tuzakın olduğu konsantrasyonlarda moleküler yoğunluk $2 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ mertebesinde. Polikristalize ve yarı-amorf tabakalarda, derin olmayan tuzaklar, derin tuzaklara göre daha büyük konsantrasyonlarda görülür. SCLC ile belirlenememesine rağmen, yarı-amorf formda altlık oldukça düşük sıcaklıklarda muhafaza edildiklerinde hala derin tuzaklar tarafından yakalanabilirler. Bu form amorf olarak tanımlanır çünkü uzun bir düzen yoktur, bunun yerine kristal yapıdan elde edilen kısa bir düzen vardır. Çok küçük monokristaller yarı-amorf olarak biçimlenirler. Altlık sıcaklığı ve tuzak yoğunluğu arasında yakın bir ilişki vardır. Altlık sıcaklığındaki artış, tuzak yoğunluğunu ve dolayısıyla yapısal düzensizliği artırır.

Moleküler kristallerin polikristalize formdan amorf forma geçerlerken elektriksel özelliklerinde önemli bir değişiklik olmaz. Bu durum, çoğu organik maddede geçerli değildir. Bu kristallenmiş bileşiklerin atomları birbirlerine kovalent

bağlarla bağlıdır. Bu bağ türü sıkı bir geometri gerektirir ve düzensizliğin etkisi “kırılmış bağlar” dır. Bu bozukluklar, derin tuzaklar gibi davranırlar. Van der Waals Kuvvetleri ile bağlanmış moleküllerin geometrilerindeki değişiklik lokal elektronik düzeyleri etkilemez ve derin tuzaklara yol açmaz.

2. 2. Moleküler Yarıiletkenlerde Fotoelektrik Olay

Yarıiletken bir maddenin üzerine ışık düştüğü zaman, fotoelektrik etki gözlenebilir. Foton enerjisi, dış bir devrede elektrik akışına dönüştürülür. Bu olay, çok sayıda karmaşık mekanizmaya bağlıdır.

Tüm süreç, uyarılmış bir düzeyin oluşumu ile başlar. Uyarılmış düzeyler sadece ışığın soğurulması ile meydana gelmez, ışığın soğurulmasının yanı sıra X-ışını ve γ -ışını ışıması, elektron bombardımanı, ısı veya kimyasal uyarımlar uyarılmış düzeyleri oluşturur .

Bir sonraki aşama, uyarılmış düzeylerden yük taşıyıcılarının oluşturulmasıdır. Uyarılmış düzeyler bir dizi verimsiz yol nedeniyle temel düzeye düşebilir. Işık enerjisi içsel bir çevrimle ısıya dönüşebilir. Işık enerjisi içsel bir çevrimle ısıya dönüşebilir, floresansın tekli düzeyleri veya fosforesansın üçlü seviyeleri tarafından yeniden yayımlanabilir.

Floresansta uyarılmış molekül etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan, verirken, titreşim seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılmış düzeyin en düşük titreşim seviyelerine düşer. Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel elektronik hale getirmek için gerekli daha büyük enerji farkını kabul edemeyebilirler. Bu nedenle elektronik uyarılmış düzey, kendiliğinden ışın yayarak yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar. aşağı doğru elektronik geçiş dikeydir ve floresans spektrumu daha alt elektronik düzeyin titreşim yapısını yansıtan bir özelliğe sahiptir.

Gözlenebilir olmak şartıyla, 0-0 absorpsiyon ve floresans geçişlerinin çıkışması beklenebilir. Absorpsiyon spektrumları 0-0, 1-0, 2-0, v. s. geçişlerinden kaynaklanır, pikin dalga sayıları giderek artar ve şiddetleri Franck-Cordon ilkesiyle

uyumludur. Floresans spektrumu 0-0, 0-1, 0-2, v. s. aşağıya doğru geçişlerinden kaynaklanır ve piklerin dalga sayıları giderek azalır. 0-0 absorpsiyonu ve floresans pikleri her zaman tam çakışık olmayabilir, çünkü çözücü temel ve uyarılmış düzeylerle farklı olarak etkileşebilir. Çözücü molekülleri geçiş esnasında tekrar düzenlenmeye zamanları olmadığından, absorpsiyon çözücüyle sarılmış temel düzeyin çevre şartlarında meydana gelir; hâlbuki floresans, solvatize uyarılmış durumun çevre şartlarında meydana gelir.

Floresans gelen ışıktan daha düşük frekansta oluşur. Çünkü emisyon sağlayan geçiş, bir kısım titreşim enerjisinin çevreye atılmasından sonra meydana gelir.

Fosforesansta birinci basamak floresansta olduğu gibidir, fakat üçlü uyarılmış düzeyin varlığı belirleyici rol oynar. Tekli ve üçlü uyarılmış düzeyler potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronun spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani $\uparrow\downarrow$ iken $\uparrow\uparrow$ 'ye dönüşümü mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrar ve bir üçlü hali olur. Tekli-üçlü geçişleri spin-orbit etkileşimi varlığında meydana gelebilir, moleküller için de aynısı doğrudur. Bir molekül ağır bir atom içerdiği zaman, sistemler arası geçişin önemli olasını bekleyebiliriz. (S gibi), çünkü o halde spin-orbit etkileşimi en büyüktür.

Uyarılmış bir molekül üçlü bir hale geçerse çevreye enerji vermeye devam eder. Fakat bu esnada üçlü halin titreşimsel basamaklarında aşağı doğru iner ve en düşük enerji seviyesinde hapsedilmiş olarak kalır, çünkü üçlü hali karşılık gelen tekliden daha düşük enerjidedir. Çözücü sonuçtaki, elektronik uyarma enerjisinin büyük kuantumunu absorblayamaz ve molekül enerjisini ışın halinde yayamaz çünkü temel hale dönüş spin-yasaklıdır. Işımalı geçiş, yine de tamamıyla yasak değildir, çünkü sistemler arası geçişten sorumlu olan spin-orbit etkileşimi de seçimlilik kuralını yıkar. Moleküller bu yüzden zayıf olarak ışına yapabilir ve emisyon, orijinal uyarılmış hal meydana geldikten sonra, uzun süre daha devam edebilir.

Bu süreçlerin yanı sıra, uyarılma enerjisi serbest yük taşıyıcılarını oluşturmak üzere, çeşitli mekanizmalara aktarılabilir. Taşıyıcıların temel özellikleri üzerinde

hala tartışmalar devam etmektedir, ama bu konudaki genel yargı ısı yoldan oluşturulduklarıdır [19].

2. 3. Işığın Soğurulması

Yarıiletken tarafından soğurulan ışığı tanımlanan iki yolu vardır: Mott ve Wannier tarafından önerilen ilk yaklaşım, bir elektronun değerlik bandından iletim bandına yükselmesidir. Bir elektron-boşluk çifti büyük bir e^-/h^+ uzaklığıyla ve dolayısıyla küçük bir Coloumb etkileşimiyle oluşur. Frenkel tarafından önerilen ikinci yaklaşımda, bir molekülün bir yüksüze uyarılması, bağlı hareket eden bir elektron-boşluk çiftidir. Foton enerjisi bant aralığı enerjisinin hemen altında olduğu, yani kristalin saydam olmasını beklediği durumda, yansıma ve soğurulma spektrumları bir yapı gösterir. Bu yapı, soğurulan bir fotonun bağlı bir elektron-boşluk çifti yaratmasından kaynaklanır. Elektron ve boşluk arasındaki Coloumb etkileşimi nedeniyle, tıpkı hidrojen atomundaki elektron ve proton gibi, bağlı duruma geçebilirler.

Bağlı elektron, boşluk çiftine 'eksiton' adı verilir. Bir eksiton yarıiletken içinde dolaşır enerji iletebilir. Bir elektron ve pozitrondan oluşan pozitronyum parçacığının bir benzeridir. Tüm eksitonlar, en son aşama olan elektronun boşluğa düşüp onu yok etmesi olayına karşı kararsızdırlar.

Mott-Wannier modeline, maddenin dielektrik sabiti yeterli ölçüde büyükse başvurulabilir. Böyle bir maddede, iletkenlik bandındaki bir elektron ve değerlik bandındaki bir boşluk arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir [22]:

$$E_{ip} = -\frac{q \cdot q'}{\epsilon \cdot r} \quad (2. 32)$$

E_{ip} : iyon çiftinin etkileşim enerjisi, q : yük, ϵ : dielektrik sabiti

Coulumb etkileşimi ihmal edilirse, maddenin absorpsiyon katsayısı α_a , foton enerjisine ve yarıiletkenin bant aralığına bağlıdır, bu eşitlik izinli simetrik geçişler içindir.

$$\alpha_a \sim (E_{hv} - E_g)^{1/2} \quad (2.33)$$

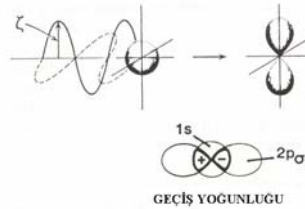
Yasaklı simetri geçişleri için;

$$\alpha_a \sim (E_{hv} - E_g)^{3/2} \quad (2.34)$$

bağıntısı kullanılır [21, 22]

Bu bağıntılar yalnızca, geçiş sırasında örgü titreşimlerinin (fonon) olmadığı doğrudan-geçişli yarıiletkenler için uygulanabilir.

Organik maddeler genellikle düşük dielektrik sabitlerine sahiptir, bu nedenle Coloumb etkileşimleri büyüktür ve genellikle Mott-Wannier Modeli uygulanamaz. Bununla beraber, katkılı maddelerin dielektrik sabitleri büyür ve Mott-Wannier Modeli geçerli olur. Organik maddelerde genellikle eksiton formalizmi daha uygundur. Elektronik uyarılmış düzeylere uyarılma, ışığın moleküler geçiş etkileşimi ile meydana gelir. 1s orbitalinden 2p_σ orbitaline uyarılma için geçiş yoğunlukları Şekil 2. 5 'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 5: 1s orbitalindeki hidrojen atomunun radyasyon soğurulması nedeniyle 1s→2p geçişinin orbital şeması [4]

Temel düzeydeki orbital ile uyarılmış düzeydeki orbitalin çakışma miktarı geçiş yoğunlukları olarak düşünülebilir. Işığın elektrik bileşeni ile geçiş yoğunluklarının etkileşimi uyarılmış düzeylerin oluşumuna yol açar. Molekülle tarafından soğurulan ışığın olasılığı, dipol kuvvetin büyüklüğü tarafından belirlenir.

$$P_d = m_t^2 = \left(\int \Psi_m M \Psi_n d\tau \right)^2 \quad (2.35)$$

P_d : Moleküller tarafından soğurulan ışık olasılığı, m_t : geçiş momenti integrali, Ψ_m : ilk düzeyin toplam elektronik dalga fonksiyonu, Ψ_n : son düzeyin toplam elektronik dalga fonksiyonudur.

Çoğu durumda, dalga fonksiyonlarının tekli elektron fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabileceği, elektronların sadece birinin uyarılmış olduğu varsayılır. Bu koşullar altında:

$$m_t = \int \varphi_m^* M \varphi_n d\tau \quad (2.36)$$

φ_m : uyarım sırasında değişime uğrayan temel seviye orbitallerinin dalga fonksiyonu, φ_n : uyarım sırasında değişime uğrayan uyarılmış seviye orbitallerinin dalga fonksiyonu, M : dipol moment operatörü olmak üzere;

$$M = \sum_i e \cdot r_i \quad (2.37)$$

r_i : molekülün pozitif yükünün merkezinden i . elektrona olan uzaklıktır.

Geçiş momenti, temel seviyeden, elektronik uyarılmış seviyeye geçiş esnasında gerçekleşen yükün yer değişiminin bir ölçüsüdür.

Işık absorpsiyonu olasılığı:[23]

$$P_{mn} = \left(\frac{8\pi^3 \cdot e^2}{3h^2 \cdot c} \right) \cdot g_n \cdot P_d \quad (2.38)$$

g_n : n . seviyenin dejenerasyonu (temel düzeydeki orbitallerle birleşen uyarılmış düzeydeki orbital sayısı), c : ışık hızıdır.

Osilatör gücü ζ_{mn} , fotokimyada sık kullanılan bir parametredir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\zeta_{mn} = \left(\frac{8\pi^2 \cdot m_e \cdot c \cdot g_n}{3 \cdot h \cdot e^2} \right) \cdot \omega_{mn} \cdot P \quad (2. 39) \quad \omega_{mn} : \text{frekans}(\text{cm}^{-1}), m_e : \text{elektron}$$

kütlesi, ζ_{mn} osilatör gücüdür.

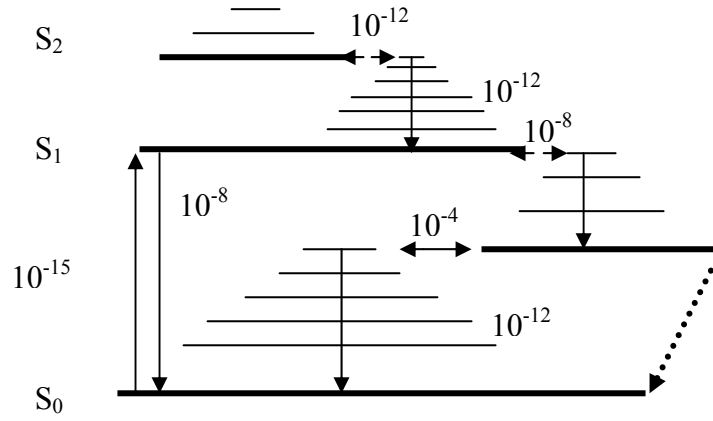
ζ_{mn} molar uyarılma katsayısına şu şekilde bağlıdır:

$$\zeta_{mn} = \left[\frac{2302 \cdot m_e \cdot c^2}{\pi \cdot N \cdot e^2} \right] \cdot F \int_{\omega_2}^{\omega_1} \alpha_a \cdot d\omega = 4.32 \cdot 10^{-9} F \int_{\omega_2}^{\omega_1} \alpha_a \cdot d\omega \quad (2. 40)$$

N: avagadro sayısı, α_a : absorpsiyon katsayısı, F: ortamın kırıcılık indeksine bağlı olan düzeltme faktörü, ω_1 ve ω_2 :m'den n'ye geçişe karşılık gelen bandı sınırlayan frekanslardır.

Geçiş şiddetlerinin değerlendirilmesinde, çeşitli kurallar göz önünde tutulmalıdır [24]. Işımalı geçişler yasak bir spin geçişi içerir. Yasaklanmışlık, simetri veya momentum değişimlerinden kaynaklanabilir.

Sonuç olarak, elektron geçiş aralığı için oran sabitleri zaman skalasında 10 büyüklük değerindedir. (Şekil2. 6)



Şekil.2.6: Organik moleküllerdeki temel enerji seviyelerinin şematik gösterimi [4]

Uyarılmış üçlü düzeyden temel düzeye ışımalı geçiş (fosforesans) yasaklanmış bir spindir ve oran sabiti oldukça düşüktür. Organik molekülde ağır bir atom varsa, geçiş olasılığı spin-orbit bağlanması nedeniyle artabilir. Işımasız geçişler küçük bir zaman aralığında (pikosaniye mertebesi) gerçekleşir. Tekli uyarılmış düzeyler ve üçlü uyarılmış düzeyler arasında sistemler arası geçiş, eğer düzeylerin karışımlarının enerjisi, her iki düzeyin enerjisine yakınsa olasıdır. Uyarılmış molekülün etkilendiği kimyasal reaksiyonun türü, enerji aktarımı, safsızlıklarla fotoreaksiyon, serbest elektronlara ışık yoluyla ayrılma, içsel dönüşüm, sistemler arası geçiş gibi çeşitli süreçlerin karakteristik zamanına bağlıdır.

2. 4. Moleküler Yarıiletkenlerde Enerji Aktarımı

2. 4. 1. Enerji Aktarımının Mekanizması

Lokale enerji düzeylerine sahip organik maddelerde enerji iletimi kütlenin ve yükün iletimi olmadan gerçekleşir. Bu maddelerde iki önemli enerji aktarım tipi vardır: Daha az önemli olan ilki, emisyon-yeniden absorbsiyon prosesi yoluyla ışımsal transferdir. Uyarılmış bir molekül, temel haline daha önce bir diğer molekül tarafından absorblanmış bir fotonu dışarı vererek ulaşır. Böyle bir süreç izole molekülün floresans ve absorbsiyon özellikleri tarafından geliştirilir. İkinci tip

enerji transferi, aracısız gerçekleşen ışıınımsız süreçtir. Bu ışıınımsız transferler çok sayıdaki farklı mekanizma tarafından gerçekleşir. Elektron transferindeki ortak noktaları, enerji transferi sırasında dış ortamla enerji transferinin olmamasıdır. bu nedenle ilk ve son düzeyler arasında rezonans olmalıdır. Bir DA molekül çifti düşünüldüğünde, D^* 'nin temel düzeye düşmesi ile açığa çıkan enerji miktarı; A'nın uyarılmış düzeye çıkmak için gerek duyduğu enerji miktarına eşittir. Reaksiyon:

$$D^*, A \leftrightarrow D, A^* \text{ eş enerjilidir.} \quad (2.41)$$

Bu koşulu sağlamanın diğer yolu, enerji aktarımı olasılığının, alıcı ve verici arasındaki spektral çakışma miktarına bağlı olmasıdır:

$$J_{ov} = \int_0^{\infty} F_D(\nu) \cdot G_A(\nu) \cdot d(\nu) \quad (2.42)$$

J_{ov} : spektral çakışma, $F_D(\nu)$: verici emisyonunun spektral dağılımı, $G_A(\nu)$: alıcı emisyonunun spektral dağılımıdır.

Çoğu durumda önerilen yaklaşım, enerji değiş-tokuşunun sadece iki elektronla ilgili olduğudur. İlk durum (D^*, A) ve son durum (D, A^*) arasındaki etkileşimin toplam enerjisi Coloumb enerjisi ve değiş-tokuş enerjisinin toplamıdır.

$$E_{tot} = E_{coul} - E_{exc} \quad (2.43)$$

E_{tot} : toplam enerji, E_{coul} : Coloumb enerjisi, E_{exc} : değiş tokuş enerjisidir.

Coloumb enerjisi, moleküllerin geçiş yük geçiş yoğunlukları arasındaki etkileşim enerjisini temsil eder.

$$\beta = \int \varphi_{D^*}(1) \cdot \varphi_A(2) \cdot h_e \cdot \varphi_D(1) \cdot \varphi_{A^*}(2) d\tau \quad (2.44)$$

β : Coloumb integrali

Bu elektrostatik terim, çok kutupluların etkileşim enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir.

$$E_{\text{coul}} = E_{\text{d-d}} + E_{\text{d-o}} + E_{\text{o-o}} + \dots \quad (2.45)$$

$E_{\text{d-d}}$: dipol-dipol etkileşimlerinin enerjisi, $E_{\text{d-o}}$: dipol-oktopol etkileşimlerinin enerjisi, $E_{\text{o-o}}$: oktopol-oktopol etkileşimlerinin enerjisidir.

(2.45) denkleminde ilk terim önemlidir, birbirleriyle etkileşim halindeki moleküllerin dışındaki moleküllerin aralarındaki uzaklık büyükse diğer terimler ihmal edilebilir.

$E_{\text{d-d}}$, m_t^A ve m_t^D dipol momentleri arasındaki enerjidir ve sabit dipolleri kapsamaz:

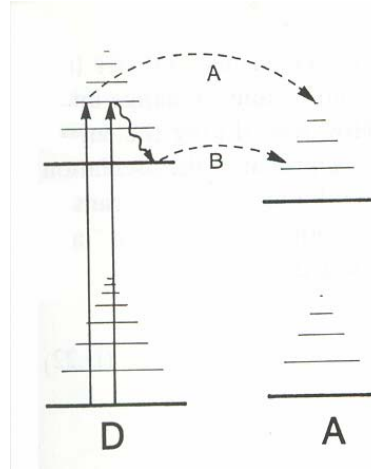
$$E_{\text{d-d}} = a \cdot m_t^A \cdot m_t^D / r^3 \quad (2.46)$$

Yüksek mertebeli çok kutuplular arasındaki etkileşimler aşağıdaki gibidir:

$$E_{\text{d-o}} = b \cdot (m_t^A \cdot m_t^D)^{1/2} / r^5 \quad (2.47)$$

$$E_{\text{o-o}} = c \cdot f \cdot (m_t^A \cdot m_t^D) / r^7$$

Örgü titreşimlerinin uzun durulma süreleri göz önüne alınarak, her ne kadar elektron transferi sürecinde önemli rol oynasalar da, enerji aktarımında o kadar önemli değildir. Diğer taraftan, molekül içi titreşimler ve titreşimsel durulmalar daha önemli hala önemli durulma mekanizmalarıdır. Titreşimler 10^{-13} saniyede gerçekleşir, titreşimsel durulma (10^{-12} s) titreşimsel uyarılmış düzeyin daha düşük bir titreşimsel düzeye düşme oranıyla ilgilidir. Titreşimsel durulma oranının bağlı değerinden yola çıkılarak, üç durum için titreşim oranı ve enerji transferi oranları bulunabilir:



Şekil.2.7. D* ve A iyonlarının arasındaki enerji transferi [4].

-Güçlü etkileşim durumu: Enerji transferi oranı titreşim oranından ve titreşimsel durulma oranından büyüktür. ($\tau_t \ll \tau_{vib} \ll \tau_{rel}$). Titreşimsel temel düzeye, durulma olmadan enerji aktarılır. Uyarılmış düzeyde moleküller için titreşim olmaz.

-Zayıf etkileşim durumu: ($\tau_{vib} \ll \tau_t \ll \tau_{rel}$). Enerji transfer oranı, titreşimsel durulma ile karşılaştırıldığında hızlıdır ama moleküller titreşimler enerji transferi meydana olmadan yer alır.

-Çok zayıf etkileşim durumu: ($\tau_{vib} \ll \tau_{rel} \ll \tau_t$). Tüm ısııl denge enerji transferinden önce kazanılır.

2. 4. 2. Tuzakların Etkisi

Kimyasal safsızlıklar veya yapısal düzensizlikler, yük taşıyıcı iletiminde olduğu gibi, enerji aktarımı adımı da engel oluşturabilir. Temel düzeyin ve uyarılmış düzeyin enerji transferindeki mekanizmaları oldukça farklı olsa da, her iki düzey de enerji aktarımına katılır. Bundan başka, difüze olan parçacık için enerji transferi yüksüzdür. Yük örgü boyunca hareket ettiği zaman dağılım mekanizması aynı olmaz. Genişletilmiş örgüdeki bileşen moleküller arasındaki bağıl uzaklık veya yerel sıkıştırılma etkisi dikkate alınırsa, moleküler kristaller için düzensizliğin etkisi bulunur [11, 25, 26]. Elektronları veya boşlukları yakalamak, bozukluğun çevresindeki elektronik polarizasyon enerjisinin artmasına veya azalmasına neden

olur. Eksiton yakalama mekanizması oldukça farklıdır. Örgünün yerel deformasyonu, uyarılmış ve temel düzeyin enerji seviyelerinin, önceki hallerinden farklı olmasına neden olur(konum kayması terimi). Enerji seviyeleri kararlı ise, eksiton bir safsızlık tarafından yakalanır. Uyarılmış bir molekül çevresiyle Van Der Waals Kuvvetleri nedeniyle etkileşim halindedir, bu etkileşimin uzaklığa bağlılığı:

$$E=a/r^6, \text{ a: sabit} \quad (2. 48)$$

Konum kayması terimi uzaklığa aynı oranda bağlılık gösterir. ayrıca kristal içindeki lokal düzensizlik molekülden moleküle enerji transferi olasılığını etkiler. Bu faktör Bu faktör enerji transferi mekanizmaları olan Dexter veya Förster –tip süreçlere bağlıdır. [27]. Yapısal bozukluklar, floresans spektroskopisi çalışmalarıyla deneysel olarak tespit edilir. Saflaştırma sürecinden sonra bile, antrasen gibi moleküler kristaller in aydınlatma spektrumlarında atık uzun-dalga bantları görülür. Bu bantlar kristalin büyüme koşullarına bağlıdır, ayrıca mekanik deformasyon veya kristalin ısı davranışı tarafından değiştirilebilir. Bu bantlar bozukluk düzeylerinin çevresinde yakalanan eksitonların ışıltama özelliklerinden kaynaklanır. Eksiton tuzağının derinliğini belirlemek kristalin dış koşullarını değiştirmekle mümkün olabilir. Organik maddedeki enerji transferi, yapısal düzensizliklere yük transferinden-yüksüz eksitonların çevreleriyle yük taşıyıcıları kadar etkileşmemeleri gibi-daha az duyarlıdırlar. Sonuç olarak, yapısal düzensizlikler eksitonlar için oldukça derin tuzaklar oluşturabilir. Sıvı fazdaki eksiton düzeylerinin olasılığını öngörmek dahi olasıdır.

2. 5. Yük Taşıyıcılarının Işık Yoluyla Oluşumu

Taşıyıcıların ışık yoluyla oluşumu için, çok sayıda mekanizma vardır. Bu mekanizmalar, yük taşıyıcılarının oluşumu için gerekli kuantum sayısına göre sınıflandırılabilirler:

Bir-kuantumlu süreçler:

-Uyarılma sonucu enerji aralığı aşılar ve bir elektron-boşluk çifti oluşur.

-Eksitonun kendiliğinden iyonizasyonu:



-Eksitonun ısı iyonizasyonu

-Eksitonun alan iyonizasyonu

-Eksitonun bir ayrılma merkezi ile çarpışması

-Tuzağa yakalanmış bir taşıyıcının foton veya eksiton tarafından serbest bırakılması

İki-kuantumlu süreçler:

-Foton, eksiton etkileşimi:



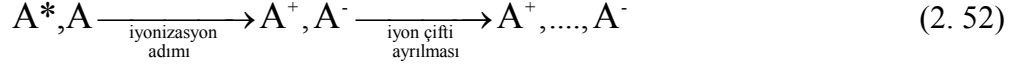
-İki eksitonun çarpışması:



Serbest yük taşıyıcısı oluşumunun başlıca kuantum kazancı η , soğurulan ışık kuantumu başına oluşan serbest elektronların ve boşlukların sayısı olarak tanımlanır. Çoğu organik katının, kuantum kazancı uyarılmış düzeylerin çeşitli nedenlerle temel düzeye düşmesi nedeniyle düşüktür.

Kazanç faktörü G , dış bir devreden geçen taşıyıcı sayısının aynı zaman periyodunda, fotoiletken tarafından soğurulan foton sayısına bölümü olarak tanımlanır. Hacimsel maddede tuzaklama süreçlerinin bulunabilmesi nedeniyle, kazanç faktörü G 'nin değeri, kuantum kazancının değerinden küçüktür [28].

Organik yarıiletkenlerin düşük dielektrik sabitleri nedeniyle, ilk iyon çiftini ayırmak için gerekli olan enerji, bir molekülü elektronik olarak uyarmak için gerekli olan enerjiden büyüktür.



Onsager yaklaşımı, genellikle yük taşıyıcısı oluşumu olasılığını enerjinin bir fonksiyonu olduğunu öngörür. Foton bir molekül tarafından soğurulur ve herhangi bir durulma olmadan önce, uyarılmış düzeyden bir taşıyıcı kinetik enerjisiyle beraber dışarı çıkarılır:



Oluşturulmuş taşıyıcının kinetik enerjisi fotonun dalga boyuna bağlıdır. Yük taşıyıcısı fazla enerjisini ortamla çarpışma yoluyla dağıtır. Bu zaman zarfında zıt yönlü yükünden r_0 kadar uzaklaşır. Taşıyıcı bu nedenle Coloumb Kuvvetinin etkisindedir.

$$E_{ip} = -\frac{q \cdot q'}{\epsilon \cdot r_0} \quad (2. 54)$$

ϵ : dielektrik sabiti, r_0 : termalizasyon şiddetidir.

Taşıyıcı ya zıt yönlü yüküyle yeniden birleşir ya da difüzyon yoluyla iyon çiftinden uzaklaşır. Serbest yük taşıyıcısı, oluşumu koşulu, Coloumb çekiminin ısı enerji kT 'den küçük olmasıdır. Buradan termalizasyon uzunluğu:

$$r_0 \geq \frac{q \cdot q'}{kT} \quad (2. 55)$$

Çift rekombinasyonu (yeniden birleşmesi), bir yük taşıyıcısının zıt yönlü yüküyle yeniden birleşmesidir. Yük-yük etkileşimleri uzun bir mesafede etkilidir ve organik maddelerin düşük dielektrik sabitlerini arttırmaları bakımından önemlidir.

Organik maddeye dış bir elektrik alan uygulanmışsa, yeniden birleşen çiftlerin sayısı azalır. Bu, taşıyıcı oluşumunun kuantum ürünüyle çalışmayı sağlar [20, 29].

Onsager'in yaklaşımı özel durumlara uygulanmak üzere modifiye edilmiştir. Örneğin, ara yüzeylerdeki yük-taşıyıcılarının oluşumu ile ilgili tek-boyutlu durumda bu modele başvurulur.

Bununla beraber ftalosyanin gibi bazı organik yarıiletkenler uyarılma dalgaboyu ve kuantum kazancı arasındaki fonksiyona dikkate değer bir duyarsızlık gösterirler.

2. 6. Yarıiletken Eklemler

Işık absorpsiyonu, enerji aktarımı ve taşıyıcı oluşumu fotovoltaiik davranışın bir tarafını oluşturursa, en az diğeri kadar önemli olan diğeri tarafı yarıiletken bir eklem kullanarak kullanışlı bir fotovoltaiik cihaz üretmektir.

2. 6. 1. p-n Eklemi: Oluşumu ve Elektriksel Özellikleri

p- tipi ve n-tipi malzemeden oluşan p-n eklemler elektrik sinyallerinin lineer olmayan dönüşümü, ışının elektrik enerjisine dönüşümü için yaygın olarak kullanılmaktadır.

p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerden oluşmuş kontağın denge durumu incelenirse tüm alıcı ve verici atomlar iyonlaşmış olduğu ve alıcıların enerji düzeyinin değerlik bandına, vericilerin enerji düzeyinin iletim bandına yakın olduğu kabul edilir. Bu durumda;

$$p=N_a \text{ ve } n=N_d \text{ olur.} \quad (2. 56)$$

N_a : p-tipi yarıiletkenlerde alıcıların konsantrasyonu, N_d : n-tipi yarıiletkende vericilerin konsantrasyonudur.

p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler birbirleriyle temas ettirildiklerinde, boşluk ve elektronların konsantrasyon gradyanı nedeniyle, boşlukların difüzyonu p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene ve karşı yönde ise elektronların difüzyonu n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene doğrudur. Sonuçta, p-bölgesinin sınırında hacimsel negatif yük ve n-bölgesinin sınırında hacimsel pozitif yük oluşmaktadır. Böylece, kontağın p-bölgesinde negatif yüklü, alıcı iyonlarından oluşmuş ve n-bölgesinde pozitif yüklü verici iyonlarından oluşmuş ve birbirinden ayrılmış yükler, güçlü bir elektrik alan meydana getirmektedirler. p-n eklemının iç elektrik alanı olarak adlandırılan bu elektrik alan, kontağın n-bölgesinden p-bölgesine yönelmiştir, elektron ve boşlukların sonraki yayılmasını engellemektedir. Sonuçta, elektronların difüzyon akışı elektrik alanın etkisiyle meydana gelen karşı yöndeki elektronların sürüklenme akışı ile denkleşmektedir. Benzer şekilde, boşlukların difüzyon akışı (p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene)ve karşı yöndeki boşlukların sürüklenme akışı denkleşmektedir. Böylece, denge durumundaki Fermi seviyesi yarıiletken boyunca sabittir ve p-n geçiş bölgesinde enerji bantlarının eğimi meydana gelmektedir.

Çoğunluk yük taşıyıcılarının sınırdan geçmeleri için ($e\phi_K$) yüksekliğindeki potansiyel engelini aşmalıdır. Azınlık yük taşıyıcıların geçişleri için ise p-n eklemının elektrik alanının etkisiyle oluşmaktadır. Termodinamik denge durumunda, çoğunluk yük taşıyıcılarının difüzyon akışı (j_{pd} p-tipi yarıiletkende ve j_{nd} n-tipi yarıiletkende) azınlık yük taşıyıcılarının sürüklenme akışı ile (j_{ns} p-tipi yarıiletkende ve j_{ps} n-tipi yarıiletkende) denkleşmektedirler.

$j_{pd} = j_{nd} = j_{ns} = j_{ps}$ durumunda p-n ekleminden geçen akım sıfırdır. p-n eklemine dışarıdan gerilim uygulandığında, eklemdeki yük taşıyıcılarının difüzyon akışı ve sürüklenme akışları dengesi bozulur ve eklemde akım geçer.

Ekleme doğru gerilim uygulandığında, bu gerilim ile oluşan alanın yönü, eklemde kontak elektrik alan yönüne terstir. Bu nedenle p-n eklemdeki toplam alan şiddeti azalmaktadır.

$E_t = E_k - E$. Doğru gerilimin etkisiyle, geçiş bölgesindeki potansiyel engelin yüksekliği ($e\phi_K - eV$)

Kadar küçülmektedir, çoğunluk yük taşıyıcılarının bir kısmı potansiyel engeli aşabilmektedir ve eklemenden büyük akım geçmektedir.

p-n eklemine dışarıdan bir gerilim uygulandığında, denge bozulmaktadır ve Fermi seviyesinin sabitliği eklem bölgesinde değişmektedir. n bölgesindeki Fermi seviyesinin p-bölgesine nazaran kayması:

$$E_{Fn}-E_{Fp}=eV \quad (2. 57)$$

ile verilir.

Doğru yönde uygulanan gerilim arttıkça, eklemdeki elektrik alan şiddeti azalmaktadır. Hacimsel yük bölgesinin kalınlığı, uygulanan gerilime şu şekilde bağlıdır:

$$L=\sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(n-p)(\phi_K-V)}{enp}} \quad (2. 58)$$

ε : dielektrik sabiti, ε_0 : serbest uzayın elektrik geçirgenliğidir.

ε p-n ekleme pozitif kutuplanma uygulanırken, azınlık yük taşıyıcılarının artması, elektronların n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye geçişleri, enjeksiyon olarak tanımlanır. Bu durumda, kontağın n-tipi bölgesinde boşlukların konsantrasyonu $p=p_n+\Delta p$ olarak yazılabilir. Burada p_n boşlukların n-bölgesinde ilk konsantrasyonu ve Δp enjeksiyon olayı ile p-bölgeden n-bölgeye geçen boşlukların fazla konsantrasyonudur. Doğru gerilim arttıkça, p-n eklemenden komşu bölgelere enjeksiyon olan azınlık yük taşıyıcılarının konsantrasyonu artmaktadır ve eklemenden geçen akım keskin büyümektedir.

p-n eklemine ters gerilim uygulanırsa, oluşan elektrik alanın yönü ve ekleminden elektrik alanının yönü aynıdır. Bu nedenle eklemdeki toplam elektrik alanının şiddeti büyümektedir, $E_t=E_k+E$ ve çoğunluk yük taşıyıcıları için potansiyel engelin

yüksekliği ($e\phi_K + eV$) kadar artmaktadır. Potansiyel engel yüksekliğinin artması nedeniyle, çoğunluk yük taşıyıcılarının komşu bölgeye geçişleri azalmaktadır.

Azınlık yük taşıyıcıları için ise (p-tipi yarıiletkende elektronlar ve n-tipi yarıiletkende boşluklar) geçiş bölgesinde potansiyel engeli yoktur ve buradaki elektrik alanın etkisiyle azınlık taşıyıcıları, p-n eklemının alanının etkisiyle komşu bölgeye sürüklenmesi, ekstraksiyon olarak adlandırılır. Azınlık yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun küçük olması nedeniyle, ters yönde kutuplanan p-n ekleminden küçük değerli ters akım (j_s doyma akımı) geçmektedir. Böylece, ters yönde uygulanan gerilimin etkisiyle, p-n eklemde çoğunluk yük taşıyıcılarının akımı azalmakta (denge durumuna oranla) azınlık yük taşıyıcılarının akımı ise değişmemektedir. Bu nedenle ekleminden geçen toplam akımın yönü n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene doğrudur. Ters gerilim arttıkça öncelikle ters akım biraz artmakta ve sonra sabitleşmektedir. (doyma akımı). p-n eklemın akım-gerilim karakteristiği Schottky diyodun akım-gerilim karakteristiğine benzer.

p-n eklemını karakterize eden özellik, ekleminden geçen akımın eklemeye uygulanan gerilime bağılılığıdır. (akım-gerilim karakteristiği). p-n eklemın akım-gerilim karakteristiklerinin bulunması için iki teori, diyot ve difüzyon teorileri kullanılmıştır. Diyot teorisi, ince kalınlıklı p-n eklemelerini, yani eklemın hacimsel yük bölgesi kalınlığını (L_0), yük taşıyıcılarının difüzyon uzunluğu (L_d)'den daha küçük olduğunu ($L_0 \ll L_d$) kabul etmektedir. Difüzyon teorisi ise tersine, kalın p-n eklemelerini ($L_0 \gg L_d$) göz önüne almaktadır [30].

Diyot teorine göre, p-n eklemın akım-gerilim karakteristiği incelendiğinde aşağıdaki şartlar kabul edilmektedir:

1)Yük taşıyıcıları p-n eklem bölgesini, birbirleri ile çarpışmasız geçebilirler. ($L_0 \ll L_d$).

2)Yarıiletkenlerde katkıların konsantrasyonu büyüktür. $p \gg n_i$ ve $n \gg n_i$ (n_i , özgünyük taşıyıcılarının konsantrasyonudur.)

3)Tuzak ve yüzey rekombinasyonları ihmal edilmektedir.

p-n eklemnin akım-gerilim karakteristiğinin elde edilmesi için boşluk ve elektron süreklilik denklemlerinin çözülmesi gerekir.

$$\frac{\delta p}{\delta t} = \frac{1}{e} \frac{\delta J_p}{\delta x} - \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2. 59)$$

$$\frac{\delta n}{\delta t} = \frac{1}{e} \frac{\delta J_n}{\delta x} - \frac{\Delta n}{\tau_n} \quad (2. 60)$$

Burada ikinci terim, rekombinasyon olayını hesaba katmaktadır. τ_p ve τ_n boşluk ve elektronların ortalama yaşama süresi, Δp boşlukların fazla konsantrasyonu, Δn elektronların fazla konsantrasyonudur.

p-n eklemden boşlukların toplam akımı, difüzyon ve sürüklenme bileşenlerinden oluşmaktadır.

$$J_p = e p \mu_p E - e D_p \frac{dp}{dx} \quad (2. 61)$$

Burada e , dışarıdan uygulanan elektrik alanın şiddetidir. μ_p ve D_p boşlukların hareketliliği ve difüzyon katsayısıdır. n-tipi bölgede boşluk akımının (J_p^n) difüzyon bileşeni (J_{dp}), sürüklenme bileşeninden (J_{sp}) daha büyüktür. Bu nedenle denklemin ifadesi değişmektedir.

Denge durumunda ($\frac{dp}{dt} = 0$), n bölgesindeki boşluk akımının ifadesi,

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - p_n}{\tau_p} = 0 \text{ elde edilir.} \quad (2. 63)$$

Burada p_n n-bölgedeki azınlık olan boşlukların konsantrasyonudur. Boşlukların serbest yol uzunluğu için

$$L_p^2 = D_p \tau_p \quad (2. 64)$$

ifadesi kullanılırsa (2. 63) denklemi

$$\frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{L_p^2} = 0 \text{ olarak yazılabilir.} \quad (2. 65)$$

Burada Δp , p-bölgesinden n-bölgesine elektrik alana enjekte olmuş boşlukların fazla konsantrasyonudur, yani n-bölgedeki fazla boşluk konsantrasyonudur. (2, 60) denkleminin genel çözümü

$$\Delta p = Ae^{-x/L_p} + Be^{x/L_p} \quad (2. 66)$$

ile verilir. Fazla boşlukların konsantrasyonu için (2. 61) denklemi ve fazla elektronların konsantrasyonları için benzer formülü kullanarak, ince p-n eklemnin akım-gerilim karakteristiğinin ifadesini

$$J = e \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right) (e^{eV/kT} - 1) = J_s (e^{eV/kT} - 1) \quad (2. 67)$$

olarak elde edebiliriz. Burada

$$\begin{aligned} J_s &= J_{sn} + J_{sp} = \frac{eD_n n_p}{L_n} + \frac{eD_p p_n}{L_p} = en^2 \left(\frac{D_n}{L_n p_p} + \frac{D_p}{L_p n_n} \right) \\ &= e \left(\frac{n_p L_n}{\tau_n} + \frac{p_n L_p}{\tau_p} \right) \end{aligned} \quad (2. 68)$$

Burada n_p elektronların p-bölgesinde ve p_n bölgesindeki konsantrasyonlarıdır.

Akım gerilim karakteristiğinin (2. 68) ifadesinden görüldüğü gibi, doğru yönde akım gerilimle üstel olarak artmaktadır. Ters yönde ise gerilimin artması ile akım doyma akımına yaklaşmaktadır. Doyma akımı azaldıkça, p-n eklemnin

doğrultma özelliği iyileşmektedir. (2. 68) denklemine göre, çoğunluk yük taşıyıcılarının konsantrasyonu (n_p , p_n) veya yük taşıyıcılarının ortalama yaşam süresi arttıkça, doyma akımı küçülmektedir. Sıcaklığın artması ise, özgün yük taşıyıcılarının konsantrasyonunun ve dolayısıyla doyma akımının artmasını gerektirmektedir, yani eklem doğrultma özellikleri kötüleşmektedir.

Kalın p-n eklem için, yani hacimsel yük taşıyıcıları difüzyon uzunluğundan daha büyük olduğu durumda ($L_0 \gg L_d$), p-n eklem akım-gerilim karakteristiğini elde etmek için difüzyon teorisi kullanılmaktadır. Bu teorinin sonucuna göre, p-n eklem akım-gerilim karakteristiği (2. 62) denklemine benzer şekilde ifade edilmektedir. Fakat bu durumda doyma akımı, p-n eklemdeki elektrik alan şiddetinin fonksiyonudur. $J_s = f(E)$.

Kimyasal aynı yarıiletkenin içinde p-tipi ve n-tipi bölgelerinin kontağı, p-n heteroeklem ya da p-n eklem olarak adlandırılır.

İki kimyasal farklı yarıiletkenin bir kristaldeki kontağı heteroeklem olarak adlandırılır. Heteroeklemler p-n, n-p, p-p ve n-n tipi olabilir.

Yarıiletkenin elektron affinitesi, elektronu iletim bandının alt sınırından, vakum seviyesine geçirmek için gereken enerji ile beslenir. Halbuki termodinamik iş fonksiyonu, elektronu Fermi seviyesinden vakum seviyesine geçirmek için gereken enerji ile tanımlanır. Bu nedenle, yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonu onun katkılama derecesi ile belirlenir. Elektron affinitesi ise yarıiletkenin sabit parametresidir ve katkılama derecesine bağlı değildir.

Eğer 2. yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonu 1. yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonundan daha büyükse ($\Phi_1 < \Phi_2$), o halde yarıiletkenler birbirleriyle temas ettirildiğinde, elektronlar 1. yarıiletkenden 2 yarıiletkene geçebilir. Sonuçta, yarıiletkenin sınır bölgesinde difüzyon potansiyeli [31]:

$$V_D = V_{D1} + V_{D2} = (1/2)(\Phi_2 - \Phi_1) \quad (2. 69)$$

Meydana gelmektedir. Yarıiletkenin yasak bantlarının genişliklerinin farklı olması ($E_{g1} < E_{g2}$) nedeniyle, sınır bölgesinde iletim bandının alt kıyısının (E_c) ve değerlik bandının üst sınırının (E_v) dağılımında kesinti oluşmaktadır. İletim bandının alt sınırındaki kesinti (ΔE_c) ve değerlik bandının üst sınırındaki kesinti (ΔE_v) şu şekilde verilir:

$$\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1 \quad (2.70)$$

χ_1 ve χ_2 : elektron affiniteleri

$$\Delta E_v = E_{g1} - E_{g2} \quad (2.71)$$

E_{g1} ve E_{g2} : yarıiletkenin yasak bant aralıklarıdır. Difüzyon potansiyeli (V_D) yeteri kadar büyük olduğu takdirde, 1. yarıiletkenin sınırında arınma bölgesi, 2. yarıiletkenin sınırında ise elektronlarla zenginleşmiş bölge oluşturmaktadır.

Heteroeklemin iki tarafındaki hacimsel yük bölgesinin kalınlığı (d) Poisson denkleminin çözümünden bulunur. n-p heteroeklem için hacimsel yük bölgesinin tam kalınlığı, eklemin n ve p tarafındaki hacimsel yük bölge kalınlıklarının toplamıdır.

$$d = \left[\frac{2\epsilon_1\epsilon_2 / (V_D - V)(N_2 - N_1)}{e(\epsilon_1N_1 + \epsilon_2N_2)N_1N_2} \right]^{1/2} \quad (2.72)$$

Burada ϵ_1 ve ϵ_2 dielektrik sabiti, N_1 ve N_2 alıcıların ve vericilerin sırasıyla 1. ve 2. yarıiletkenlerde konsantrasyon, V uygulanan gerilimdir.

Heteroeklemlerin çoğunluğunda onları oluşturan yarıiletkenlerin örgü parametrelerinin yeteri kadar birbirine uymamasından meydana gelen uygunsuzluk kusurları enerji bant diagramını değiştirmektedir.

2. 6. 2. Schottky Eklemler: Yarıiletken-Metal Kontaklar

Schottky eklemlerinden akımın geçişi, yük taşıyıcılarının sürüklenme ve difüzyonu ile sınırlandırılabilir (küçük hareketlilikli yarıiletkenler için), ya da potansiyel engelin üstünden termoiyonik emisyonu ile sınırlandırılabilir (büyük hareketlilikli yarıiletkenler için)

i)Elektronların metal-yarıiletken sınırındaki potansiyel engeli sadece ısınn etkisi ile aşarak yarıiletkenden metale geçişleri, termoiyonik emisyonu olarak adlandırılır.

Termoiyonik emisyonu modeli bakımından, Schottky diyodunun akım-gerilim karakteristiği göz önüne alınırsa, elektronların ortalama serbest yol uzunluğunun (λ) büyük olduğunu kabul etmektedir.

$$\lambda < kT/e\phi_K \quad (2. 73)$$

Isıl-iyonik emisyon modeline göre, Schottky eklemının akım-gerilim karakteristiği şu şekilde verilir.

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2. 74)$$

Burada

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \quad (2. 75)$$

doyma akım yoğunluğu, Φ_b metalden yarıiletken yönünde geçen elektronlar için potansiyel engel yüksekliği, A: Richardson sabitidir.

ii)Aşırı katkılanmış yarıiletkenlerde, Schottky engelinin kalınlığı küçülmektedir ve bu nedenle elektron geçişleri hem ısınn hem de elektrik alanın etkisiyle gerçekleşebilir. Bu tür geçişler ısıl iyonik-elektrik alan emisyonu olarak

adlandırılır. Isıl iyonik-elektrik alan emisyonu modeline göre, yani elektron geçişlerinin hem ısı aktivasyonu, hem de tünel olayı ile gerçekleştiği durumda, Schottky diyodunun akım-gerilim karakteristiği

$$J = J_{stf} \exp\left(\frac{qV}{E}\right) \quad (2. 76)$$

Burada E ve J_{stf} parametrelerdir. e parametresi sıcaklık ve elektronun etkin kütlesi ve konsantrasyona bağlıdır. J_{stf} parametresi ise sıcaklık, Fermi seviyesi, potansiyel engelin yüksekliği ve uygulanan gerilime bağlıdır.

iii) Aşırı katkılanmış ve küçük hareketlilikli elektronlu yarıiletkenlerde, Fermi seviyesindeki elektronlar doğru gerilimin etkisiyle, potansiyel engelini tünel yolu ile aşarak 8alan emisyonu ile), yarıiletken den metale geçebilirler. Bu tür elektron geçişleri sadece elektrik alanın etkisiyle gerçekleşir ve alan emisyonu olarak tanımlanır.

Schottky eklemine doğru yönde gerilim uygulandığında, (yani metale ‘+’ uygulandığında), yarıiletken den metale geçen elektronlar için potansiyel engel yüksekliği, gerilimle azalmaktadır. ve akım-gerilim karakteristiğinin doğru kolu yaklaşık eksponansiyel fonksiyon gibi değişmektedir.

$$J=J_s \exp\left(\frac{eV}{kT}\right); (V>0) \quad (2. 77)$$

Ekleme ters gerilim uygulandığında (yani metale ‘-’) ve gerilimin mutlak değeri büyük olduğu durumda ($|eV| \gg kT$),

$$J \approx -J_s \text{ elde edilir.} \quad (2. 78)$$

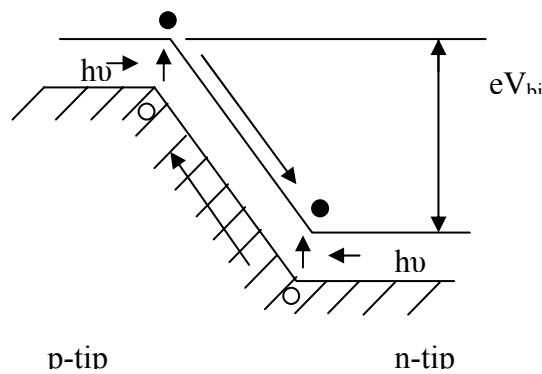
Akım gerilim karakteristiğinin ters kolunda ($V<0$), uygulanan gerilimin büyük değerleri için, eklemden geçen akım sabittir ve doyma akım yoğunluğu J_s ile belirlenir.

p-n eklemelerle karşılaştırıldığına, Schottky eklemelerin çok önemli bir özelliğini belirtmek gerekir. Bu eklemelerin çalışması yalnız çoğunluk yük taşıyıcılarına bağlıdır ve burada azınlık yük taşıyıcılarının enjeksiyonu yoktur.

2. 7. Fotovoltaik Etki

Becquerel [1], 1839 yılında, bir elektrolit içine daldırılmış elektrotun potansiyelinin, elektrot ışığa tutulduğu zaman değiştiğini fark etti. Bu sonuçla, ışık kuantasının elektriğe dönüşümünün mümkün olduğu görüldü. Bununla beraber, güneş ışığını elektriksel güce etkili bir şekilde dönüştürmek (~%6) için güneş pili imal etmek bir yüzyıldan fazla zaman aldı. Bugün, tek, kristal silikon piller düşen her 5 fotondan birini dış bir devrede elektron akışına dönüştürerek %19 verimle çalışıyorlar. Güç dönüşümü verimleri 10^{-1} - 10^{-5} mertebesinde. Glosh ve Morel'in merocyanine üzerine yaptıkları araştırmalardan sonra çalışmalar organik güneş pillerine yönelmiştir [2]. Glosh ve Morel standart beyaz ışık koşulları altında (100mW/cm^2) %1 verim elde etmişlerdir[3]. Moleküler iletkenler ve yarıiletkenler son on yıldan bu yana hızla ilerleme kaydetmişlerdir. Yük-transfer kompleksleri hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır. Poliasetilen ile yapılan çalışmalar organik maddelerin temel elektriksel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. İnorganik güneş pilleri ile geliştirilen formül, organik güneş pillerine de uygulanabilir. Bununla beraber böyle bir yaklaşımın sınırlılıkları vardır ve başka modeller de geliştirilmiştir.

2. 7. 1. Moleküler Güneş Pilleri: Klasik Oluşum



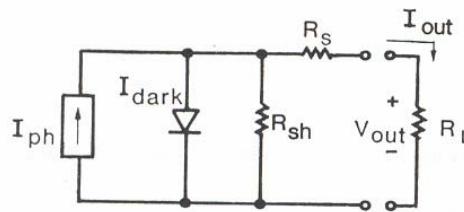
Şekil 2. 7: E_g bant aralığından büyük $h\nu$ enerjisi ile aydınlatılmış p-n eklemi [4]

p ve n bölgeleri tarafından soğurulan foton ξ_{bi} alanı nedeniyle e^-/h^+ çiftini oluşturur, eklem iki bölgesi arasındaki potansiyel farkı V_{bi} (eklem potansiyeli) değerinden $V_{bi} - V_f$ değerine düşer. V_f : Doğru yönde uygulanan gerilim, ileri gerilimdir.

Ön-gerilim eklem uygulansaydı, aynı etki gözlenirdi. Böylece, aydınlatma altındaki açık devre gerilimi (V_{oc}) eklem gerilimine eşit veya daha küçüktür.

Yarı saydam incelikte metal elektroda sahip Schottky eklemi, bu metal elektrotun bulunduğu taraftan yönden aydınlatılırsa fotovoltaiik etki gözlenir. Fotovoltaiik etki üç temel süreçten doğar: İlk süreçte, ışık metal tarafından soğurulur ve enerji engeli üzerinden boyunca elektronlar metalden yarıiletken uyarılır. Bu katkı diğer mekanizmalarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeyde küçüktür. İkinci süreçte, ışık yarıiletkenin uzay-yükü bölgesi tarafından soğurulur, oluşan e^-/h^+ çifti rekombinasyon gerçekleşmeden önce eklemde var olan elektrik alan tarafından ayrılır. Üçüncü süreçte, ışık hacimsel yarıiletken tarafından soğurulur, azınlık yük taşıyıcıları eklem difüze olurlar. p-n eklemi için aydınlatma, ileri yöndeki voltajın uygulanmasıyla eşdeğerdir.

Güneş pilinin eşdeğer devresi şekilde gösterilmiştir:



Şekil 2. 8 :Güneş pilinin eşdeğer devresi [4]

I_{ph} ile gösterilen fotoakım, diyotun ileri-bias voltajıyla ters yöndedir. (I_{dark}). Şönt direnci (R_{sh}), kaçak akımlardan kaynaklanıyor olabilir. seri direncin (R_s) pek çok kaynağı vardır: arayüzeydeki kontak dirençleri, yarıiletkenin hacimsel direnci, ince yarı-transparan elektrotlarda katman direnci gibi.

Çıkış voltajı (V_{out}) ve çıkış akımı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$I_{out} \left(1 + \frac{R_s}{R_{sh}} \right) = I_{ph} - \left(\frac{V_{out}}{R_{sh}} \right) - I_{dark} \quad (2. 79)$$

R_s ve R_{sh} ihmal edilirse, karanlık akı şu denklemle ifade edilir:

$$I_{dark} = I_{00} \cdot \left[\exp \left(\frac{q \cdot V_a}{A_o \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right] \quad (2. 80)$$

V_a : ekleme uygulanan voltaj, A_o : eklem mükemmellik sabiti (‘mükemmel diyot’ için $A_o=1$), I_{00} : ön üstel faktördür.

Çıkış akımı (I_{out}) için daha basit bir eşitlik:

$$I_{out} = I_{ph} - I_{00} \cdot \left[\exp \left(\frac{q \cdot V_a}{A_o \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right] \quad (2. 81)$$

Kısa devre akımı $I_{sc}=I_{ph}$ ‘dir. (2. 82)

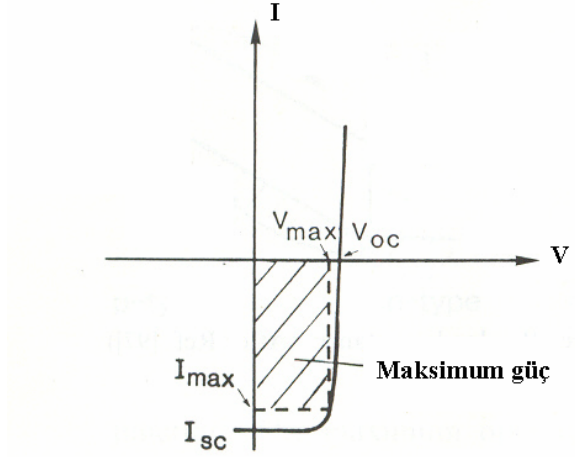
Ve aydınlatma altında açık-devre voltajı

$$V_{oc} = A_0 \cdot \left(\frac{kT}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_{00}} + 1 \right) \quad (2. 83)$$

Güneş pillerinden elde edilebilecek maksimum güç:

$$P_{out(max)} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (2. 84)$$

Doyma faktörü (FF), akımın ve voltajın maksimum güç çıkışını temsil eder:



Şekil. 2. 9: Aydınlatma altındaki güneş pilinin I-V karakteristiği [4]

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2. 85)$$

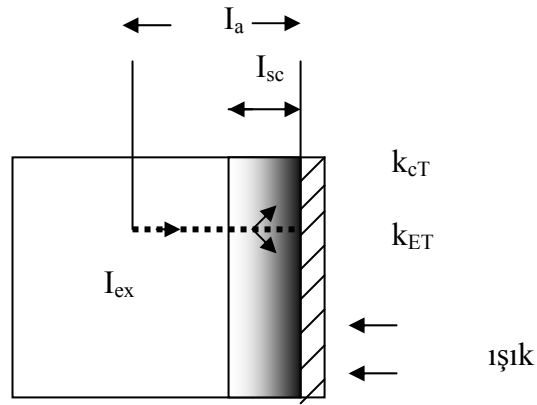
Doyma faktörü(FF), aydınlatma altında elde edilen I-V eğrisinden de elde edilebilir, dikdörtgen ile çevrelenmiş alan doyma faktörünü verir. (Şekil2. 8)

R_{sh} ve R_s ihmal edilmediklerinde, V_{out} - I_{out} ilişkisini analitik olarak belirlemek neredeyse imkânsızdır [32].

2. 7. 2. Moleküler Güneş Pilleri: Lokalize Düzeylerin Oluşumu

Çoğu moleküler madde için fotovoltaiik etkiyi adım adım incelemek daha yararlıdır. İlk olarak, bir foton molekülü elektronik olarak uyarılmış daha üst düzeye uyarır. Uyarılmanın olasılığı maddenin absorpsiyon katsayısına bağlıdır. Absorpsiyon katsayısını fotonun penetrasyon katsayısı (I_a) belirler. Uyarılama bir molekülden diğer moleküle l_{ex} mesafesi boyunca, serbest yük taşıyıcılarının ayrılmadan aktarılır. Bu durumda, metal-yarıiletken ara yüzeyinde uzay-yükü bölgesinin olmadığı yarıiletkendeki değerin diğer karakteristik uzaklıklarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğu kabul edilir. Eksitonların $l_{ex}/I_a + l_{ex}$ kadarı, kimyasal değişikliklere uğradıkları yer olan ön yüzeye difüze olur. Elektrodun

çevresinde, uyarılmış düzey bir elektronu ya da boşluğu metal elektroda enjekte etmek suretiyle ayırır. Bu yük transferi k_{CT} oran sabiti ile karakterize edilir. alternatif olarak, uyarılmış düzey fazla enerjisini ışımasız enerji transferi yoluyla - k_{CT} oran sabitiyle –metale verebilir. Uyarılmış düzey ve elektrot arasındaki uzaklığa bağlılık bu iki süreç için aynı değildir. Enerji transferi uzun menzilli dipolar mekanizmaya ve $1/r^3$ uzaklığına bağlıdır. Yük-transfer mekanizması büyük çoğunlukla tünelleme mekanizmaları tarafından gerçekleştirilir.



Şekil. 2.10:Schottky eklem için fotovoltajik etkinin gösterimi[4]

Eksiton ve arayüzey arasındaki d ise;

$$k_{CT} = k_{CT,0} \cdot \exp\left(-\frac{d}{d_0}\right) \quad (2. 86)$$

d_0 : kritik uzaklık:

$$d_0 = \frac{\hbar}{2(2m^* \cdot \Delta E)^{1/2}} \quad (2. 87)$$

m^* : etkin elektron kütlesi, ΔE : tünelleme elektronu ve iletim bandı arasındaki enerji aralığıdır.

Uyarılmış düzeyin sonlanması ile ilgili çeşitli diğer mekanizmalar vardır. Bu süreçler beraberlerinde şu terimi getirirler:

$$k_Q = \sum_i k_i \quad (2. 88)$$

k_i :çeşitli bozulma süreçleri için karakteristik oran sabitleri, k_Q :ortalama soğutma sabitidir.

Eksitonların l_{ex}/l_a+l_{ex} kadarı, yüzey tepkilerine maruz kaldıkları ara yüzeye ulaşırlar. Eksiton kesrinin maruz kaldığı reaksiyon;

$$\left[1 + \frac{l_{ex}}{a_c \cdot k_Q \cdot \tau_\infty} \right]^{-1} \quad (2. 89)$$

a_c : örgü parametresi, τ_∞ : özgün eksiton ömrü

Buradan fotoakım;

$$I_{ph} = e \cdot \Phi_0 \cdot \left[1 + \frac{l_{ex}}{a_c \cdot k_Q \cdot \tau_\infty} \right]^{-1} \left[\frac{l_{ex}}{l_a + l_{ex}} \right] \cdot \eta_{CT} \cdot \varphi_{CT} \quad (2. 90)$$

η_{CT} : bir eksitonun yük taşıyıcısı olma olasılığı, φ_{CT} : Oluşturulan yük taşıyıcısının fotoakıma katkıda bulunma olasılığı, Φ_0 : foton akısıdır.

η_{CT} , eksiton ve metal elektrot arasındaki uzaklığa güçlü bir şekilde bağlıdır. (2. 90) denklemi uzay yükü bölgesi varsa uygulanmaz. Bu bölge, safsızlıkların safsızlıkların iyonizasyonundan (genel Schottky engeli), elektrotlardan enjekte edilen taşıyıcılardan(yalıtkan–metal kontak) ve ara yüzeydeki derin tuzak yoğunluklarından oluşur.

Tüm durumlarda, ara yüzey bölgesi çevresinde eksiton ayrılması mekanizması karmaşık bir mekanizmadır. I_A safsızlığı ile katkılanmış bir a organik moleküler kristal düşünülürse, Klasik uzay –yükü bölgesi şu şekilde yazılabilir:

$$A, I_A^- / \text{metal} \quad (2.91)$$

Işıma altında fotovoltatik etki şu şekilde yazılır:

$$A, I_A^- / \text{metal} \xrightarrow{h\nu} A, I_A / \text{metal}(+e^-) \quad (2.92)$$

Fotonun elektronu I_A^- 'dan direk olarak mı uyardığı, yoksa metal elektrodun mu aracı olduğu sorusu belirir.

$$A, I_A^- / \text{metal} \xrightarrow{h\nu} A^*, I_A^- \quad (2.93)$$

$$A^*, I_A^- \rightarrow A^+, I_A^{2-} / \text{metal} \rightarrow A^+, I_A^- / \text{metal}(+e^-) \quad (2.94)$$

Bir sonraki aşama olan absorpsiyon, A, I_A çiftinin yük. transfer bandında gerçekleşir.

$$A, I_A \xrightarrow{h\nu_{CT}} A^+, I_A^- \quad (2.95)$$

ya da

$$A, I_A \xrightarrow{h\nu_{CT}} A, I_A \quad (2.96)$$

Metalik elektroda veya metalik elektrottan ışık yoluyla uyarılmış yük transferi yoluyla elektron transferi aşağıdaki durumda olasıdır:

$$A, I_A^- / \text{metal} \longrightarrow A^+, I_A / \text{metal}(+e^-) \quad (2.97)$$

Fotonların yük taşıyıcılarını tuzaklardan kurtarma yetenekleri, uzay-yükü bölgesindeki etkili elektrik alana bağlıdır.

Böylece, ışık yoluyla zorlanmış elektron transferi olasılığı, ara yüzeyden olan uzaklığa güçlü bir şekilde bağlılık gösterir.

Katkılı maddelerden kaynaklanan birkaç kimyasal mekanizmaya yukarıda değinilmiştir.

Saf yalıtkan/metal kontakları hakkında nicel tahminlerde bulunulabilir. Hiçbir alıcının veya vericinin bulunmadığı moleküllerde, ara yüzey çevresindeki uzay – yükleri, tamamen elektrotun yükleri enjekte etmesiyle oluşur. Karanlıkta, yük taşıyıcılarının özgün oluşumu dikkate alınmamıştır. Işık yoluyla uyarılmış moleküllerin serbest yük taşıyıcılarına ayrışmaları için daha fazla enerjiye ihtiyaçları vardır. Bunun nedeni, iyon çiftindeki kuvvetli Coloumb etkileşimidir. Bu model, bant aralığı boyunca yük taşıyıcılarının ışık yoluyla özgün uyarımını dikkate almaz [33]. Elektrotların tek kutuplu bir taşıyıcıyı (boşluk ya da elektron yalıtkan içerine enjekte ettikleri varsayılır. Elektrotlardan enjekte edilen taşıyıcı enjeksiyonu oranı bir sabit olarak alınır. Işık yoluyla enjeksiyonun, ışık şiddetiyle orantılı olduğu varsayılır. Işık yoluyla direk enjeksiyon:



tamamen istisnai bir mekanizmadır ve direkt fotoenjeksiyon için olan süreçlerin çoğu aslında ısıl yoluyla tuzaklardan bırakılma süreçleri içindir. [26, 27]



Bununla beraber, bu modeldeki tek hipotez ışık yoluyla yapılan enjeksiyonun, ışıkla belirli bir oranda orantılı olduğudur, kimyasal mekanizmalarla ilgili herhangi bir kabul yapılmamıştır. Işıma etkisiyle oluşan gerilim, ara yüzeyde ışık etkisiyle indüklenen enjeksiyonun oranının karanlıktaki enjeksiyona oranına bölümüyle orantılıdır.

Φ_0 foton akısı olmak üzere,

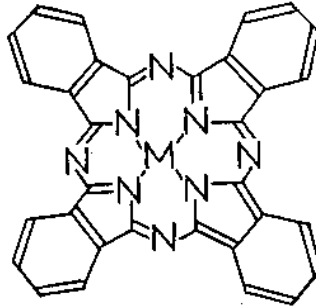
$$V_{ph} = \left(\frac{kT}{e} \right) \cdot \ln \left[\frac{1 + a\Phi_0}{1 + b\Phi_0} \right] \quad (2. 100)$$

Ön elektrottaki ışık absorpsiyonuna a ile arka elektrottaki ışık absorpsiyonu b ile gösterildiğinde, a ve b fotoenjeksiyon kuantum veriminin karanlık enjeksiyon oranına bölümüyle orantılıdır. Bir yalıtkan iyonize olabilecek alıcı veya verici içermediği için ışımaya etkisiyle oluşan gerilim gösterir.

2. 8. Metalli Ftalosyaninler

20. yüzyılında başında bulunan ftalosiyeninler birbirini izleyen azot, karbon ve hidrojen atomlarının bağlanması ile oluşan moleküllerdir.

Ftalosyanin, periyodik tabloda pek çok metalle kompleksler oluşturur. Bugün 70 değişik elementin kompleksleri bilinmektedir.



Şekil. 2.11:Metalli ftalosyaninin yapısı [internet]

Metalli ftalosyaninlerin önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

-Metalli ftalosyaninleri kristallendirmek ve süblimleştirmek kolaydır, böylece çok saf ürünler elde edilir.

-Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Havada 400-500 °C 'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C'den önce dekompoze olmaz [34]. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır. Sadece kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat ve sezyum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide makrohalka bozunurlar

-Makrosilik halkadaki 18 Π elektronundan oluşan Π -sistemi 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara neden olur

-70 değişik metal ile metalli ftalosyaninler sentezlenmiştir. Metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosilik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

-Makrosilik yapı üzerine çeşitli substitüentler ekleyerek ftalosyaninlerin özelliklerini değiştirmek mümkündür.

Ftalosyaninlerin sahip oldukları bu özellikler sayesinde kullanım alanları giderek artmaktadır. Bu da her biri farklı merkez atomu veya dış yüzeydeki (periferel) substitüentler içeren yeni ftalosyaninlerin sentezine yol açmaktadır.

1. 8. 1. Ftalosyanin Fotoiletkenliği

Pc fotoiletkenliği üzerine en önemli gelişmeler ampirik olarak ilerledi. Bununla beraber Pc malzemelerinde fotoiletkenlik sürecinin mekanizmasını elde etmek yolunda birçok araştırma yapıldı. 670nm dalga boyundaki (1. 8 eV enerjiye sahip) bir ışık fotonunun enerjisi 2. 0 eV'luk band aralığına sahip bir Pc malzemesini uyarıp elektronlarının değerlik bandına sıçramasına neden olabilecek yeterlidir [35]. Bu kaba yaklaşım sıcaklık-fotoiletkenlik ölçümlerinde kısmi olarak doğrulanmıştı. Bu ölçümler aydınlanmış β -tipi H_2Pc tek kristallerinin vakumda aktivasyon enerjilerini sadece 0, 21 eV olarak buldu. Ne var ki bu yaklaşım moleküler malzemelerin elektronik özellikleriyle alakalı bir çok karışıklığı hesaba katmada başarısızdı. Örnek olarak özden olan E_g sadece çok sıkı deneysel koşullar altında tutarlıdır. Bu koşullar Oksijen gibi gaz halindeki katkılayıcıların dışlanması

ile ilgilidir. Ek olarak, organik malzemelerde görülen az miktardaki moleküller arası orbital çakışması bant teorisinin tutarlılığını azaltır ve ışık tarafından oluşturulan elektron-boşluk çiftinin moleküler kökeninde yerleşmiş olarak kalması gerektiğini belirtir. Sonuç olarak Pc malzemelerdeki fotoiletkenliğin mekanizması en iyi Frenkel eksitonları olarak bilinen ışıkla uyarılmış düzeylerin oluşması ve yok olmasını göz önünde tutarak açıklanır. Bir eksiton, bir ışık fotonunun moleküler olarak emilmesinden oluşur. Bu, dolu bir moleküler orbitalden daha yüksek enerjili boş bir orbitale elektronun sıçramasına sebep olur. Pceler için en uygun geçişler Q bant emilmesi ile ilişkilendirilenlerdir. Bu geçişler kısa ömürlü teli eksiton düzeyleri oluşturur. Fotoiletkenliğin verilen bir dalga boyundaki verimliliği Pc malzemesinin emilim spektrumu ile yakından alakalıdır. Eksitonlar bir molekülden diğer moleküle geçebilir ve malzeme boyunca iletilebilir.

Eksitonlardan kaynaklanan yük oluşumu için diğer mekanizmalar iki eksitonun çarpışmasını ve varolan eksitonun ışıkla uyarılmasını içerir [4]. Genelde moleküler oksijen tarafından ağır biçimde katkılanırılan Pc malzemesindeki baskın olan mekanizma oksijenin aracılığıyla oluşan yüklerin ayrılmasıdır. Bu durum elektronların Pc komplekslerinde tuzaklanması ve boşlukların serbest yük taşıyıcısı olmasıyla sonuçlanır



Yük taşıyıcısı oluşumu için harici bir mekanizmanın varlığı sonuç, kasıtlı veya rastlantısal olarak oksijenle katkılanırılmış Pc malzemelerinin fotoiletkenliklerinde gözlenen büyük artış ile temellendirilmiştir. Bu tip davranışlar gösteren malzemeler: H₂Pc'nin β-tipi tek kristalleri, H₂Pc'nin α-tipi filmleri, H₂Pc'nin X-tipi filmleri, CuPc'nin β-tipi tek kristalleri, CuPc'nin β ve α-tipi filmleri, ZnPc'nin α-tipi polimer dağınımına uğramış mikrokristalitleri, PbPc'nin triklinik tek kristalleri, a-ClAlPc'nin amorf ve epitaksiyal büyütülmüş filmleri, IR absorbe eden çeşitli a-ClGaPc polimorflarıdır.

Böylece birçok Pc malzemesinde oksijeni absorbe kapasitesi fotoiletkenlik için belirleyici bir önkoşuldur. Bunun yanında malzemenin üretimi esnasındaki koşullar

da büyük bir etkiye sahiptir. Böylelikle moleküler oksijenin varlığındaki süblimleşme ve yüzey emilimini kolaylaştıran küçük parçacıkların oluşumu fotoiletkenliğin verimliliğinin bağıl olarak artmasıyla sonuçlanır. Y-fazındaki a-TiOPc'nin çok büyük fotoiletkenliği kristal yapısındaki boşlukların varlığıyla ilişkilendirilir. Bu boşluklar oksijenin erişimine olanak sağlar. Geçtiğimiz yıllarda yapılan çok sayıdaki mekanizma çalışmasına rağmen IR absorblayan polimorfların istisnai fotoiletkenlikleri hala açıklanmaya muhtaçtır. Etkili olan bir faktör parçacık büyüklüğüdür. H₂Pc için X- ve τ -biçimleri en küçük parçacık boyutuna sahiptir ve daha büyük yüzey alanları oksijen vasıtasıyla taşıyıcı oluşumuna katkıda bulunur. İlave olarak, IR absorblayan polimorfların fotoiletkenliğindeki artışın komşu Pc molekülleri arasında bir yük-transfer ikilisi oluşturan tekli elektron geçişlerinden kaynaklandığı postülatı ortaya atılmıştır. Bu, kristal birim hücrelerinin eşdeğer olmayan molekülleri arasında kenar etkileşimleri ile ilgili olabilir ki bu da absorbsiyon spektrumunda eksitonik kırmızıya kaymalara neden olur. Oksijenden kaynaklanan elektron-boşluk yük taşıyıcılarının ayrışması bir yük-transfer ikilisi ile daha kolay gerçekleşir. Çünkü taşıyıcılar zaten ayrı moleküller üzerindedir. Buna alternatif olarak, a-TiOPc'nin katı haldeki UV/görünür absorbsiyon spektrumunun (kristalin kırmızıya kayan spektrumunu moleküler deformasyonla açıklayan) son analizleri meydana gelen yükselmiş HOMO seviyesinin ışıkla oluşmuş yük taşıyıcılarının oluşumuna destek verebileceğini öngörmektedir. IR absorbe eden birçok başka Pc kristal formları (X-MgPc, a-ClInPc, a-ClAlPc, a-(HO)₂SiPc ve a-(HO)₂GePc) artmış fotoiletkenlik gösterirler.

Yerine koymanın Pclerin fotoiletkenliği üzerindeki etkisi yeterince araştırılmamıştır. Bununla beraber yük taşıyıcıların ışıkla oluşumu için ZnPc-op-CN'nin ZnPc-op-OC₁'den 400 kat fazla verimli olduğu gösterilmiştir. Bu ZnC-op-CN'nin (elektronu geri çeken değiştirilmiş atomlardan kaynaklanan) yakın komşu yük çifti seviyeleri oluşturma kabiliyetine atfedilmiştir. Benzer bir mekanizma ZnPc ve fullerene (C₆₀)'ın karışık filmleri için bulunmuştur. Burada fullerene moleküller arası bir yük transfer kompleksi oluşumunda elektron alıcısı olarak rol oynar. İki katmanlı (CTL ve GCL) fotoiletken cihazın bir parçası olarak bir ZnPc/C₆₀ CGL karışımı statik bir yükü dağıtmada CGL bileşiminde ZnPc'den çok daha verimli olmuştur.

NPC'ler güçlü IR absorblama özelliklerinden dolayı diyot lazerlerle etkileşimde çekici malzemelerdir.

Vakumda bırakılmış (eksensel olarak $a-((C_n)_3SiO)_2$ serisine ait iri yapılı atomlarla yer değiştirilmiş) NPC'ler maksimumları 800nm'den büyük olan fotoakım spektrumu gösterir ki bu da UV/görünür ışık absorbsiyon spektrumu ile tam olarak alakalıdır. Kenar-kenar eksiton-çiftlenme etkileri Q-bandında fazladan bir kırmızıya kaymaya sebep olur. Beklenilebileceği gibi yük oluşumunun kuantum verimliliği eksenin çevresindeki atomların büyüklüğü arttığı zaman azalır ki bunu sebebi azalan moleküller arası etkileşimlerdir.

Elektrofotografik endüstrinin yüksek rekabetçi yapısı geliştirilmiş fotoiletken sistemler üzerine araştırmanın artacağı ve Pc malzemelerinin büyük öneme sahip olarak kalacağını göstermektedir. Daha temel araştırmaların daha gelişmiş malzeme taleplerine yol açacağı umulmaktadır.

2. 8. 2. Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgiler

Sıvı kristaller ile ilgili çalışmalar 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in cholesteryl benzoate maddesinin birbirinden farklı iki erime noktasının olduğunu belirlemesi ile başladı [36]. İlk erime noktası biraz puslu bir yapıda iken, ikinci erime noktası tamamen saydam ve net sıvı olduğunu gözlemlemiştir. Reinitzer'in yeni keşfettiği bu yeni madde fazına sıvı kristal dendi. Bundan sonra sıvı kristaller hakkında daha kapsamlı araştırmalar yapıldı ve teknolojiye birçok kullanım alanı buldu.

Sıvı kristal faz, katı fazdan farklıdır çünkü akışkan bir yapıdadır. Sıvı fazdan da farklıdır çünkü belli bir düzenlilik vardır ve kolay yönlenebilme özelliğine sahiptirler.

Sıvı kristaller de kendi içerisinde moleküllerin dizilişine göre farklı fazlara ayrılmaktadır. Bunlar nematik, smektik ve sütunlu faz olmak üzere üç gruptur. Nematik faz, hiçbir duruş düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli sıvı kristal fazdır. Bu fazda moleküller çubuksu şekilde durmaktadırlar.

Smektik faz, Sütunlu sıvı kristaller disk şeklinde moleküllerin üst üste gelerek sütun halinde dizilirler. Sütunlar halinde dizildiği için iki boyutlu kristal dizilişi söz konusudur. Şekil 2.12’de sütunlu sıvı kristal faz yapısı gösterilmektedir. Sütunlu fazda moleküller disk şeklinde düzenlenirken, Smektik ve nematik fazlarda moleküller çubuksu şekilde düzenlenirler.

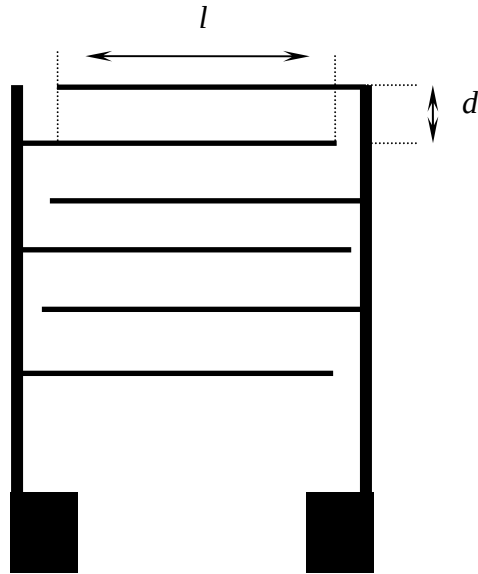


Şekil 2. 12. Sütun biçimli sıvı kristal faz yapısı [internet]

3. DENEYSEL YÖNTEM

3. 1. Inter Dijital Transduser (IDT) ve Üretimi

Malzemelerin iletkenliklerini belirlemek için malzemenin iletkenlik değerine bağlı olarak farklı ölçme teknikleri kullanılmaktadır. Mesela iletkenlik değeri metallerin iletkenliği civarında veya daha yüksek olan malzemelerin iletkenliklerini ölçmek için Dört Uç Yöntemi, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin iletkenliklerini ölçmek için Interdigital Transduser (IDT) altlık üzerine malzemenin kaplanması ile ölçülebilir. Bu çalışmada fotoiletkenliğini ölçmek istediğimiz TiOPc ve ZnPc organik yarı iletken malzemesi için IDT altlık kullanıldı. Bir IDT iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur. Aşağıdaki Şekil III. 1 de bir IDT'nin görünümü verilmektedir. Burada d , elektrotlar arası mesafe l , elektrotların örtüşme uzunluğu ve n de parmak sayısıdır.



Şekil 3. 1. İnterdijital Transduser Yapısı [Erdem, 2004]

İnce filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak iletkenlik,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{(V/d)} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n-1)l.h} \quad (3.1)$$

denklemleriyle ifade edilir. Denklem (3. 1)' de J akım yoğunluğu, E elektrik alan, I ölçülen akım, A elektrotlar arasının kesit alanı h , elektrot kalınlığı ve V , uygulanan gerilim değeridir.

Fotolitografi tekniği kullanılarak IDT üretimi gerçekleştirilir. Bu tekniğin kullanılmasıyla IDT üretimi için izlenecek yollar sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

- Taban malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi
- Metal Kaplama İşlemi
- Fotorezist Kaplama
- Pozlama ve Banyo
- Metal Aşındırma

3. 1. 1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi

Elde edilecek elektrotlu altlık yapı için taban malzemesinin seçilmesinde, malzemenin temiz, ısı ve kimyasal işlemlere dayanıklı ayrıca elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Bu çalışmada taban malzemesi olarak, uygun fiyatlı, 76 x 26 mm boyutlarında, 1mm kalınlığında mikroskop lamları kullanılmıştır. Lamlar, kaplama işlemine hazır hale getirilirken bir dizi temizleme işleminden geçirilir.

Bu işlemler sırasıyla şunlardır;

- 70 °C' de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ve sıvı deterjan(micro 90) ile yıkama, 10 dakika
- 70 °C' de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama, iki kere 15 er dakika
- 70 °C' de ultrasonik banyoda Asetonla yıkama, 10 dakika

- 70 °C' de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama, 15 dakika
- Azot ile kurutma, 3 dakika
- Sıcaklığı 95 °C ye ayarlanmış etüv de kurutma, 25–30 dakika

3. 1. 2. Metal Kaplama İşlemi

Bu işlem için Kuantum Elektroniği Laboratuvarında bulunan LEYBOLD UNIVAX – 450 vakum kaplama ünitesi kullanılmıştır. Bu ünitenin vakum hücresinde, vakumu bozmadan dört farklı madde kaplanabilir ve kaplanan maddelerin kalınlığı hücrenin içinde bulunan Quartz Crystal Microbalance(QCM) ile belirlenebilir. Kaplama sırasında vakum hücresinin kenarında bulunan pencere sayesinde içerisi rahatlıkla görülür. Bu da cam gibi şeffaf taban malzemelerin kaplama sırasında kaplanıp kaplanmadığını görmemizi sağlar.

Kaplanacak malzemeye bağlı olarak farklı pota çeşidi kullanılır. Metalar için genelde tungsten potalar kullanılır. Kaplanacak maddeler, potalar ve örnek tutucu vakum hücresine yerleştirilmeden önce vakum hücresi, kaplamaya safsızlıkların girmemesi (özellikle potaların çevresinin çok ısınmasından kaynaklanan) ve vakum hücresinin çeper yüzeyinin düşürülmesi için temizlenir. Öncelikle su zımparası(1000 lik) kullanılarak önceki kaplamalardan hücre çeperlerine kaplanan maddeler temizlenir. Özellikle potaların yerleştirileceği kısımlara daha bir özen gösterilerek zımparalanır. Daha sonra aseton ile temizlenir.

Vakum hücresine lamaların boyutuna göre hazırlanmış örnek tutucu yerleştirilir. Bu örnek tutucu üzerine temizlenmiş olan lamaların sadece bir yüzeyi kaplanacak şekilde yerleştirilir. Ardından bu hücredeki iki ayrı tungsten potaya sırasıyla %99. 99 saflıklarda bir miktar krom ve 0, 5-0, 7 g. altın metalleri yerleştirilir. Kromun miktarı önemli değil. Çünkü krom, cama iyi yapışmayan altının cama iyi yapışmasını sağlamak için kullanılır. Vakum hücresinde vakum seviyesi, önce mekanik pompa kullanılarak 5×10^{-2} mbar vakum seviyesine çıkarılır ve bu vakum seviyesinde turbo moleküler pompa devreye alınarak 10^{-6} mbar'lık vakum

seviyesi elde edilir. Lamaların yüzeyine ilk olarak yaklaşık $1000\text{\AA}$ kalınlıkta krom metali, sonra $1300\text{\AA}$ kalınlıkta altın metali kaplanmıştır.

3. 1. 3. Fotorezist Kaplama

Fotorezist malzemesi UV(ultraviolet) ışıktaki bozunma ve asite dayanma özelliklerine sahiptir. Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiştir. Özellikle yarı iletken teknolojisinde aşındırma işlemleri için kullanılan bir madde olarak bilinir. Fotorezist film kaplamak için döndürerek kaplama (spin coating) cihazı kullanıldı. Cihaz, kısaca ortasında delik bulunan bir örnek tutucu, bu örnek tutucuyu döndüren mil ve örnek tutucunun ortasındaki deliği vakum yapmak için bir vakum pompasından oluşur. Cihaz örnek tutucu üzerine konan numuneyi istenen hızda, istenen süre zarfında döndürerek numune üzerine konan çözeltinin homojen ince bir film oluşmasını sağlar.

Cihazdaki örnek tutucuya lamin kaplanmayan yüzeyi yerleştirilerek örnek tutucunun ortasındaki delik kısımdan vakum yapılır ve lamin örnek tutucu üzerinde sabitlenmesi sağlanmış olur. Sonra lamin metal kaplı olan yüzeyine bir damlalık ile fotorezist her tarafa yayılacak şekilde damlatılır. Daha sonra cihaz istenilen devirde ve süre zarfında çalıştırılarak fotorezist film elde edilmiş olur. Fotorezist kaplama işleminin ardından lamalar 90°C ' ye ayarlanmış hot plate cihazının üzerinde 25-30 dakika bekletilir. Böylece fotorezist filmi tavlanmış olur.

3. 1. 4. Pozlama ve Banyo

Pozlama işleminde hemen her tür transduser için kritik olan, maske ile taban malzemesi arasında boşluğun, herhangi bir kirliliğin ve tozun olmamasıdır. Bu tür istenmeyen durumların olması durumunda ya elektrotlardan bir kısmı kopuk olur ya da elektrolar arasında kısa devre olur Bu işlem de sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu işlem için önemli diğer bir husus ise kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir.

Pozlama işlemi, el yapımı pozlama ünitesinde 300W' lık lamba kullanılarak yapıldı. Çalışmada IDT yapısındaki maske(pozitif film) fotorezist kaplı lam yüzeyine

dikkatli bir şekilde yerleştirilir ve kaymaları önlemek için maskenin üzerine temiz bir lam konur. Daha sonra pozlama ünitesinde 3 dakika UV ışığa maruz bırakılır. . Optimum pozlama süresi kullanılan fotoreziste ve ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak değiştiğinden bu süre deneme yanılma ile belirlenmiştir.

Pozlama işlemi bittikten sonra, UV ışık maskenin siyah kısımlarının dışındaki kısımlarından geçerek bu kısımlardaki fotorezist filmi bozar. Işığın etkisiyle IDT elektrotlarının üstündeki bozulmamış fotorezist haricinde kalan bozulmuş fotorezist bölge %6 lık NaOH çözeltisinde bir süre tutulmuştur. Bu süre çözeltinin yoğunluğuna, fotorezist filmin kalınlığına ve tavlama işlemlerine bağlıdır. IDT yapısının lam yüzeyinde belirginleştiği gözlemlendiğinde banyolama işlemi tamamlanmış demektir.

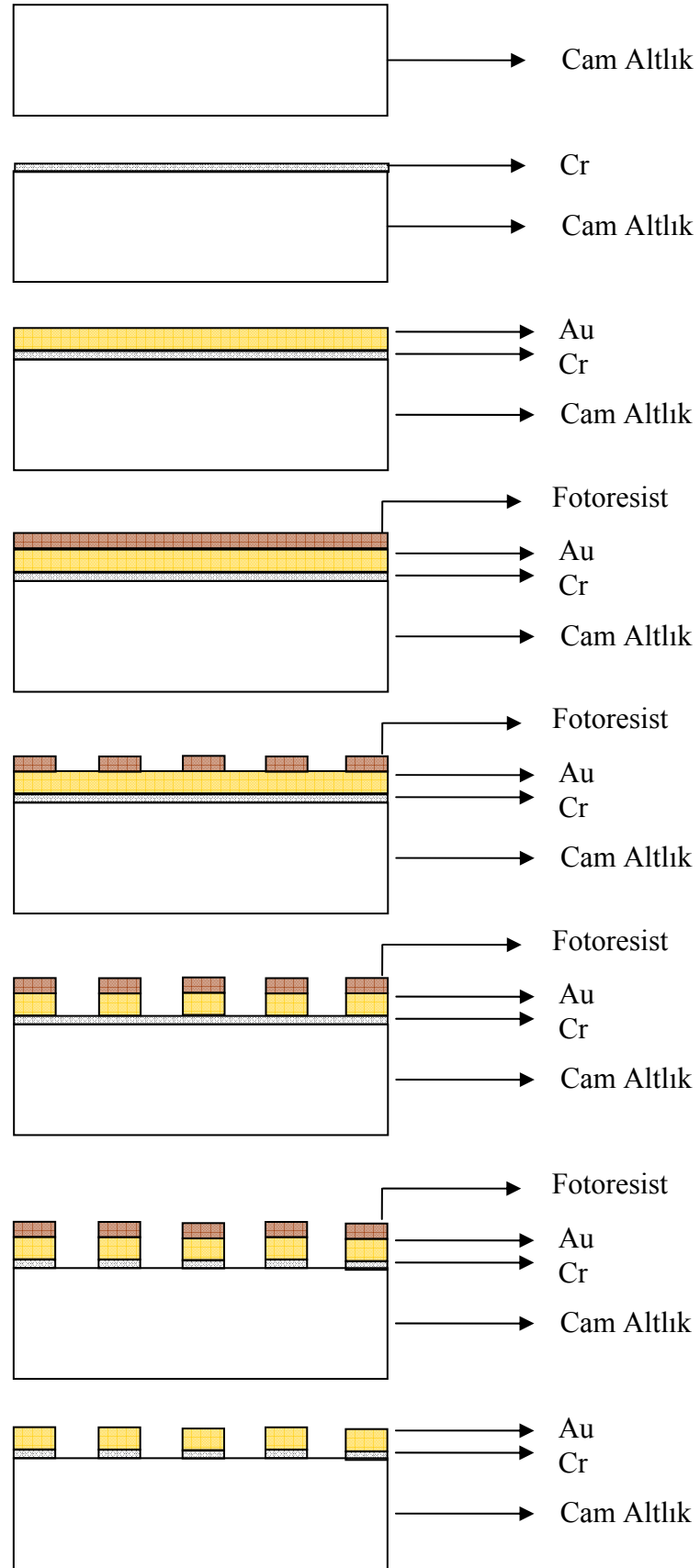
Banyolama işleminde süre oldukça önemlidir. Çünkü sürenin kısa olması bozulan fotorezistin yüzeyde kalmasına neden olur. Bu da sonraki metal aşındırma işlemini engeller. Sürenin uzun olması halinde bozunmamış fotorezistin de çözeltide yavaş yavaş çözünmesine neden olur. Banyo işlemi biten numunenin üzerinde kalan çözelti damlalarını temizlemek için deiyonize su ile yıkanır ve ardından da kurutulur.

3. 1. 5. Metal Aşındırma

Bu kısımda metal kaplı (Au ve Cr) lamın üzerindeki IDT yapısında önceki işlemde oluşturulmuş bozunmamış fotoreziste zarar verilmeden aşındırma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi bilhassa önemlidir. Böylece numune ilk olarak IDT yapının (bozunmamış fotorezist) haricinde kalan altın kaplı bölge özel bir altın aşındırma çözeltisine daldırılır. Genelde altın aşındırma işlemleri için “kral suyu” adlı çözelti kullanılır. Aşındırılarak temizlenen altın (Au) ın altında kalan krom tabakalı lam numune, % 37 lik HCl çözeltisine daldırılır ve çözelti 60-70 °C’ ye kadar ısıtılır. Sonra krom tabakasının lam yüzeyinden kalktığı gözlemlene kadar çözeltide bekletilir. Bu işlemin sonunda IDT yapısı elde edilir. Numunenin her iki çözeltide kalma süresi oldukça önemlidir. Fazla kalması durumunda elde edilen elektrotlar ince olur, az kalması durumunda ise elektrotlar arasında aşınmamış altın veya krom kalır. Sonra IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotorezist

asetonla temizlenerek $18\text{M}\Omega$ deiyonize su ile yıkanır ve ardından da azot ile kurutulur. Bu işlemler Şekil. 3. 2' de gösterilmiştir.

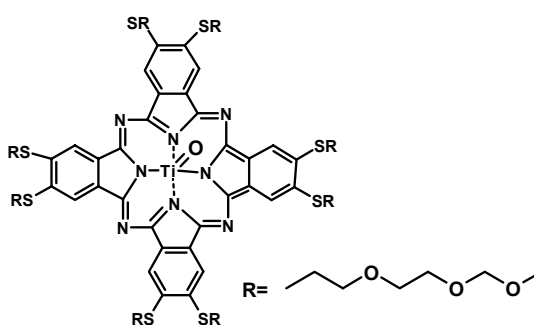
Bu şekilde imal edilen IDT' ler optik mikroskop altında elektrotları arasında kısa devre olup olmadığına bakılır. Sonra vakum altında dc iletkenlik değeri ölçülür. Böylece elde edilen IDT' ler test edilmiş olur.



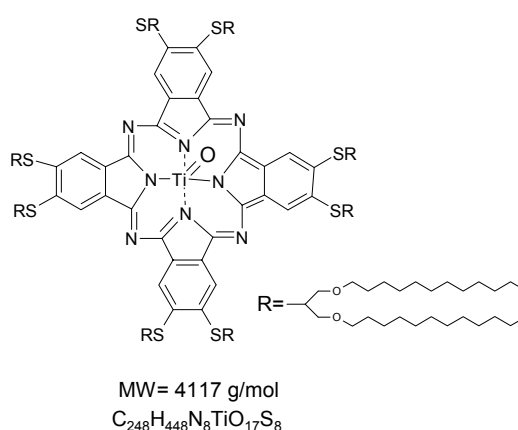
Şekil 3. 2. İnterdijital Transduser imalatının işlem basamakları

3. 2. Ftalosiyenin Film Kaplama

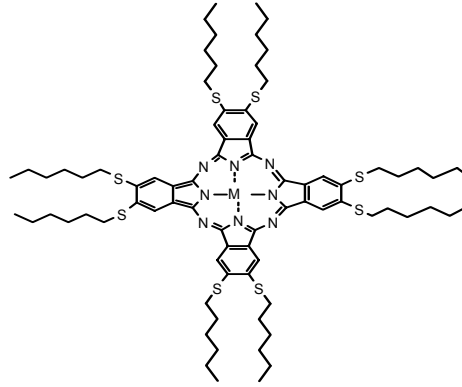
Fotoiletkenlik özellikleri incelenen moleküller Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan-1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 96-375 kodlu TiOPc, Oktakis (13, 17-dioksa nanokasen-15-sülfanil)phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 404-230 kodlu TiOPc ve 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine-zinc(III) isimli, 93-715 kodlu ZnPc' dir. Molekül yapıları şekil 3. 3, şekil 3. 4 ve şekil 3. 5'te gösterildiği gibidir.



Şekil 3. 3: Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan-1-sülfanil)phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 96-375 kodlu TiOPc'nin moleküler yapısı [Yrd. Doç. Dr. Devrim ATİLLA tarafından sentezlenmiştir.]

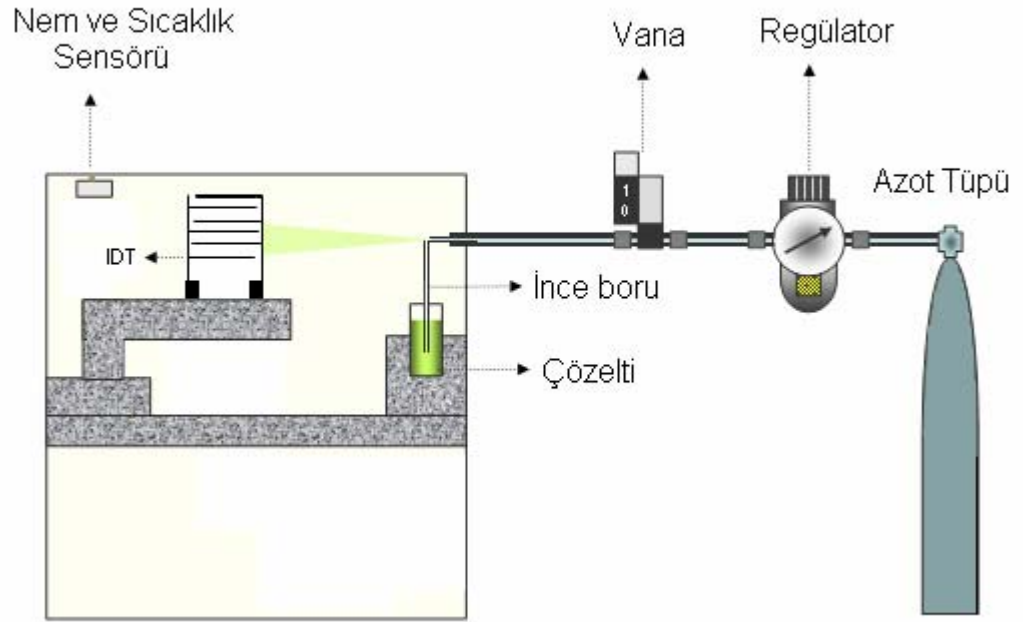


Şekil3. 4: Oktakis(13, 17-dioksa nanokasen-15-sülfanil)phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 404-230 kodlu TiOPc'nin moleküler yapısı [Yrd. Doç. Dr. Devrim ATİLLA tarafından sentezlenmiştir.]



Şekil 3. 5 : 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24- Octakis (hexylthia) phthalocyanine - zinc (III) isimli, 93-715 ZnPc'nin moleküler yapısı [Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK tarafından sentezlenmiştir.]

Fotoiletkenlik özellikleri incelenen TiOPc ve ZnPc komplekslerinin ince filmleri püskürtme (jet-sprey) tekniği ile oluşturuldu. Püskürtme tekniği basınç farkının oluşturulması prensibine dayanır. Şekil 3. 6'da püskürtme sistemi gösterilmektedir. Püskürtme sisteminde IDT numunelerinin kaplandığı kısım vakum yapılabilir, gaz akışı ortamı oluşturulabilir veya istenilen gaz ortamı oluşturulabilir. Ayrıca ortamın nem ve sıcaklığı sensör aracılığı ile belirlenebilir Azot şekil 3. 6'da görüldüğü gibi çözeltiye daldırılmış ince boru üzerinden belli bir hızla geçirilerek borunun ucunda düşük basınç elde edilir. Borunun ucu düşük basınçlı olduğundan çözelti yukarı doğru çıkar ve hızla akan gaz ile IDT numunesi üzerine püskürtülmüş olur. Çözeltide kullanılan çözücü uçucu bir madde olarak seçilir ki gazla beraber çözelti IDT numunesi üzerine giderken çözücü uçsun. Böylece IDT numunesi üzerine istenilen madde kaplanmış olur.



Şekil 3. 6. Püskürtme (Jet-sprey) sistemi

TiOPc ve ZnPc kompleksleri kloroformda (5mg madde + 2ml kloroform) çözülerek oda sıcaklığında ve azot ortamında püskürtme tekniği ile IDT numuneleri üzerine kaplandı. Püskürtme tekniği ile oluşturulan filmlerin elektriksel özelliklerini etkileyen önemli faktörler; ortam sıcaklığı, IDT numunesi sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, azot akış hızı, IDT numunesi ile çözeltinin çıktığı boru ucu arasındaki mesafe ve kaplama ortamıdır.

3. 3. Deneysel Düzenek ve Ölçümler

3. 3. 1. Deneyde Kullanılan Cihazlar

- a) Keithley marka 6517A Elektrometre
- b) Monokramatör
- c) ALCATEL Vakum Pompası
- d) Lakeshore marka 340 Sıcaklık Kontrol cihazı
- e) Ölçüm hücresi

- f) LEICA 100 Watt Tungsten Halojen Lamba
- g) LUMACARE Fiber Optic Probe
- h) 5 litrelik örnekleme torbası (Gaz torbası)
- ı) Bilgisayar



Şekil 3. 7: Deney seti



Şekil 3. 8: Deney seti

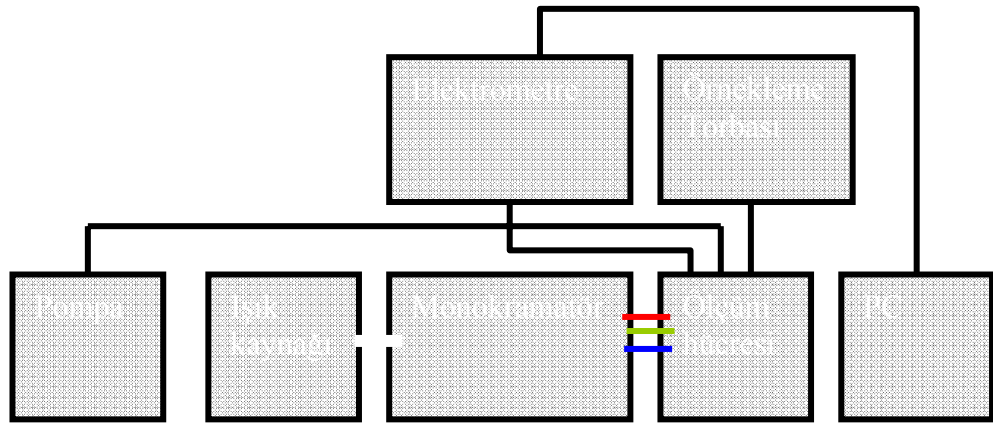


Şekil 3. 9: Ölçüm Hücresi

İnce filmleri oluşturulan TiOPc ve ZnPc moleküllerinin fotoiletkenlik özellikleri, akım-gerilim karakteristikleri ölçölmek suretiyle incelendi. Şekil 3. 7 ve 3. 8’de ölçüm düzeneği görölmektedir. Akım-gerilim (I-V) ölçömleri için Keithley marka “6517A Elecmeter/High Resistance Meter” model elektrometre kullanıldı. Şekil 3. 9 ‘da görölen ölçüm hücresi tasarlandı ve ELPAŞ firmasına yaptırıldı. Ölçüm hücresinde Pt-100 sıcaklık sensörü ve numuneyi ısıtmak için seramik dirençler bulunmaktadır. Ayrıca hücre ile hem vakum yapılabilmekte, hem de hücreden gaz akışı sağlanabilmektedir. Hücre optik pencere sistemine sahiptir,

kullanılan cam 30 mm ϕ ında, 3 mm kalınlığında, UV geçirgenliğe sahip kuartz camdır. Ölçüm hücresini vakum yapmak için ALCATEL marka mekanik pompa kullanıldı. Hücrede gaz akışı sağlamak için 5 litrelik örnekleme torbası kullanıldı. TiOPc ve ZnPc moleküllerinin karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümleri şu sıra ile alındı:

Oda sıcaklığında öncelikle; farklı ortamlarda (atmosferde, vakumda, azot ortamında, %5, %15, %25, %35 oksijen içeren ortamlarda) karanlıkta ve halojen lamba ile aydınlatılmış durumda akım-gerilim ölçümleri alındı. Daha sonra azot akışı altında ısı yolla uyarılmış akım ölçümleri alınarak, moleküllerin belirli sıcaklıklarda sıvı kristal faza geçişleri sağlandı. Moleküllerin sıvı kristal faza geçişlerinden sonra aynı koşullarda akım-gerilim ölçümleri tekrarlandı. Tüm ölçümler bilgisayarda hazırlanan programlarla alındı.



Şekil.3. 10:Cihazların bağlantı şekilleri

3. 3. 2. Akım-Gerilim (I-V) Ölçümleri

İnce filmleri hazırlanan TiOPc ve ZnPc moleküllerinin foiletkenlik özellikleri, akım-gerilim karakteristikleri ölçülmek suretiyle incelendi. $\pm 1V$ aralığında 50mV'luk artış miktarı uygulanarak gerçekleştirilen akım-gerilim (I-V) ölçümleri oda sıcaklığındaki, karanlık ortamda ve 100Watt halojen tungsten lambadan gelen ışığın 500-1300 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen monokromatörde istenilen dalgaboyuna ayrılarak numunenin üzerine düşürülmesiyle

karakterize edildi. 500-700 nm bölgesi 10 nm aralıklarla, 700-1300 nm bölgesi 100 nm aralıklarla tarandı. Her bir numune için karanlık ve aydınlık ölçümler, vakumda, atmosferde, %5, %15, %25 ve %35 oksijen içeren ortamlarda ve oda sıcaklığında yapıldı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından I-V grafikleri çizilerek karanlık iletim mekanizması ve fotoiletkenlik mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

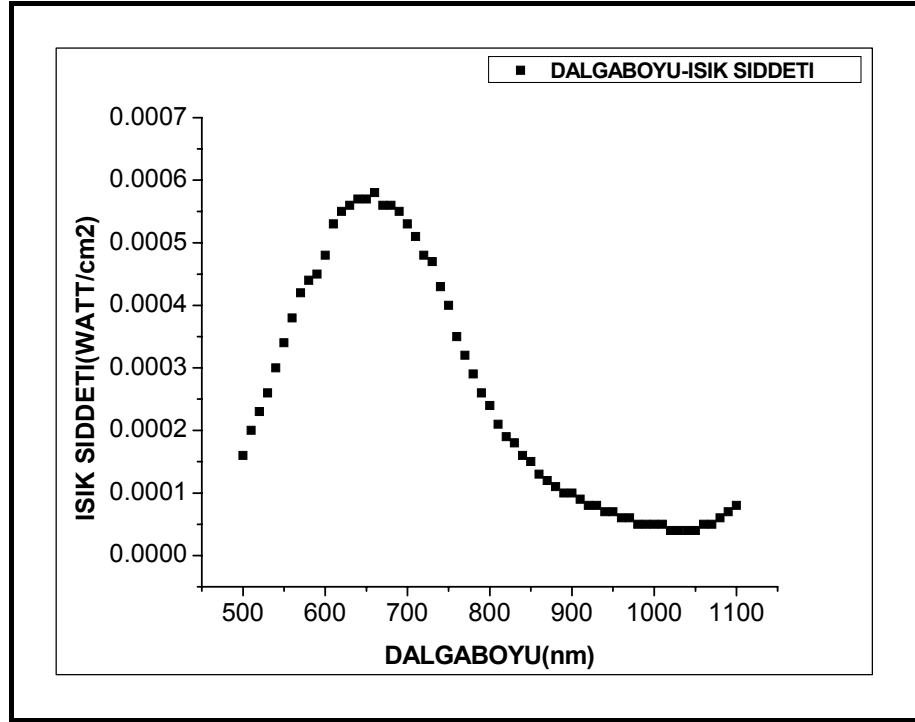
3. 3. 3. Isıl Yolla Uyarılmış Akım (TSC) Ölçümleri

İnce filmleri hazırlanan TiOPc ve ZnPc moleküllerinin ısı yolla uyarılmış akım ölçümleri yaklaşık 20 sccm azot akışı altında gerçekleştirildi. Isıtma hızı 1°C/dk ve uygulanan gerilim sabit 1V olarak alındı. Bu ölçümün amacı, oda sıcaklığında sıvı kristal özelliğe sahip TiOPc ve ZnPc moleküllerinin yönelimsel olarak düzenlenmelerini sağlamaktır. Moleküller düzenlendikten sonra aynı koşullarda I-V ölçümleri tekrarlandı.

3. 4. Bulgular

TiOPc ve ZnPc moleküllerinin karanlık iletkenlik değerlerini hesaplamak için çeşitli ortamlarda (atmosferde, vakumda, azot ortamında, %5, %15, %25, %35 oksijen içeren ortamlarda) karanlık akım ölçümleri yapıldı. Fotoiletkenlik değerlerinin hesaplanması için halojen tungsten bir lambadan gelen ışık 500-1300 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen monokromatörde dalgaboyuna ayrılarak numunenin üzerine düşürüldü ve 500-700 nm bölgesi 10 nm aralıklarla, 700-1300 nm bölgesi 100 nm aralıklarla tarandı. Bu bölgelerde I-V ölçümleri alınarak (3. 1) denklemi kullanılarak fotoiletkenlik hesaplandı.

Fotoiletkenlik ölçümleri için kullanılan ışık kaynağı 100 Watt halojen tungsten lambadır. Monokromatörden geçerek numunenin üzerine düşen ışık şiddeti, “LUMACARE Fiber Optic Probe” cihazıyla ölçülmüştür. Buna göre 500-1100 nm dalgaboyu aralığında cm^2 başına düşen ışık şiddeti Şekil 3. 11’de verilmiştir.



Şekil 3. 11: 500-1100 nm dalgaboyu aralığında numune üzerine düşen ışık şiddeti

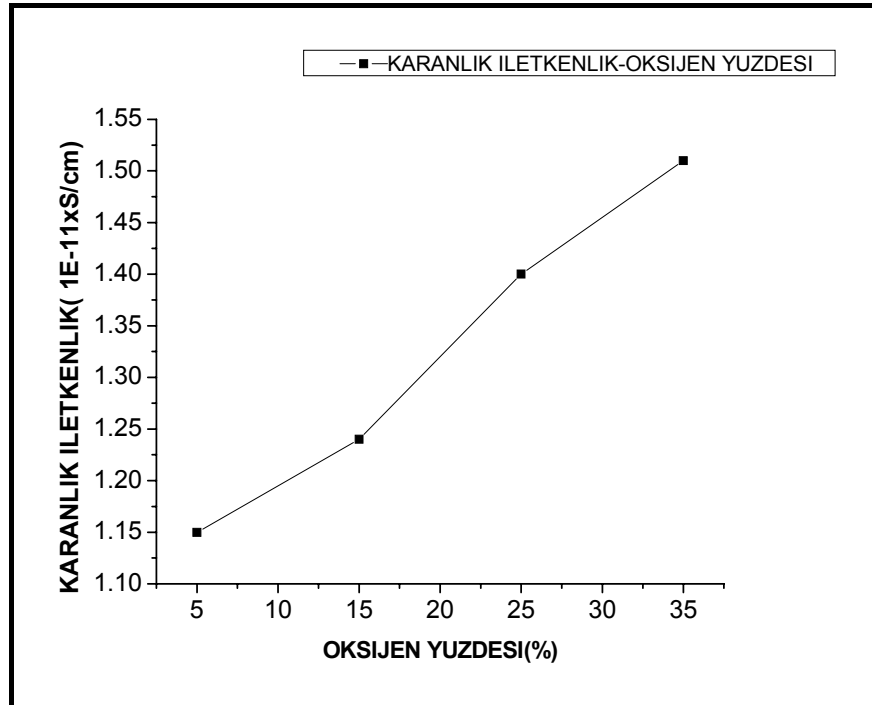
Oksijenli ortamda yapılan ölçümler örnekleme torbası kullanılarak gerçekleştirildi. 5 litrelik örnekleme torbası içerisine %5 oksijen-%95 azot, %15 oksijen-%85 azot, %25 oksijen-%75 azot, %35 oksijen-%65 azot konularak hücrede gaz akışı sağlandı.

1. Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan-1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 96-375 kodlu TiOPc molekülünün vakumda, atmosferde, %5, %15, %25 ve %35 oksijen içeren ortamlarda karanlık iletkenlik değerleri Tablo 3. 1’de verilmiştir:

Tablo.3.1. 96-375 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	8. 68 E-12
Azot	8. 76 E-11
%5 Oksijen	1. 15 E-11
%15 Oksijen	1. 24 E-11
%25 Oksijen	1. 4 E-11
Atmosfer	1. 41 E-11
%35 Oksijen	1. 51 E-11

Artan oksijen yüzdesiyle karanlık iletkenlik değerinin sistematik bir şekilde arttığı görülmektedir. Vakumda karanlık iletkenlik değeri 8. 68 E-12 S/cm iken, %35 oksijen içeren ortamda karanlık iletkenliğin değeri 1. 51E-11’dir. Literatürde TiOPc molekülünün vakum ortamındaki karanlık iletkenlik değeri ~ 1 E-13 S/cm ‘dir [37]. Şekil 3. 12 artan oksijen yüzdesiyle karanlık iletkenliğin değişimini göstermektedir.

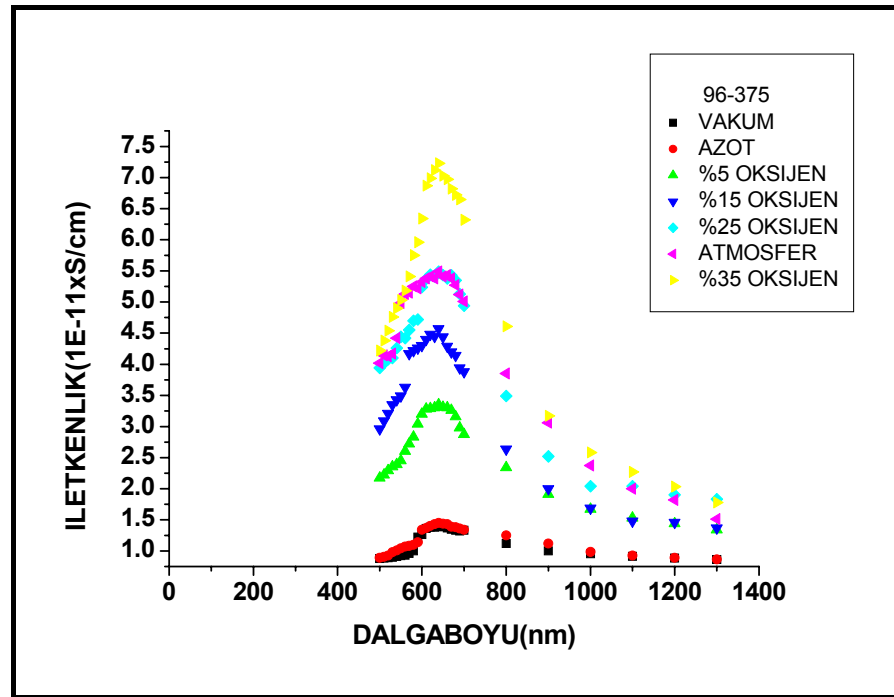


Şekil 3. 12: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

Şekil 3. 8' deki grafikten de görüldüğü gibi artan oksijen yüzdesine karşılık örneğin karanlık iletkenlik değeri artmaktadır.

Fotoiletkenlik değerlerinin hesaplanması için 100Watt halojen tungsten lambadan gelen ışık 500-1300 nm dalga boyları arasında ölçüm yapabilen monokromatörde dalgaboyuna ayrılarak numunenin üzerine düşürüldü ve 500-700 nm bölgesi 10 nm aralıklarla, 700-1300 nm bölgesi 100 nm aralıklarla tarandı. Bu bölgelerde I-V ölçümleri yapılarak (3. 1) eşitliğine göre çeşitli ortamlarda iletkenlikler hesaplandı.

96-375 molekülü için oda sıcaklığında, atmosferde, vakumda, azot ortamında, %5, %15, %25, %35 oksijen içeren ortamlarda yapılan akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen aydınlık iletkenlik grafikleri şekil 3. 13'de gösterilmektedir:



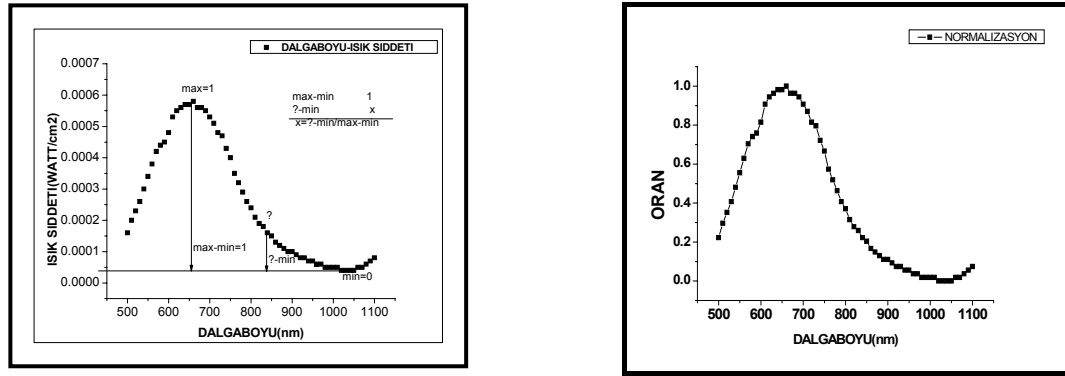
Şekil 3. 13: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalga boyu- aydınlık iletkenlik grafiğinin toplu gösterimi

Örneğin aydınlık ortamdaki grafiği incelendiğinde (Şekil 3. 13), vakum, azot, atmosfer, %5 oksijen, %15 oksijen, %25 oksijen, %35 oksijen ortamlarında yapılan

ölçümlerde iletkenliğin artan oksijen miktarına karşı sistematik bir şekilde arttığı görülmektedir.

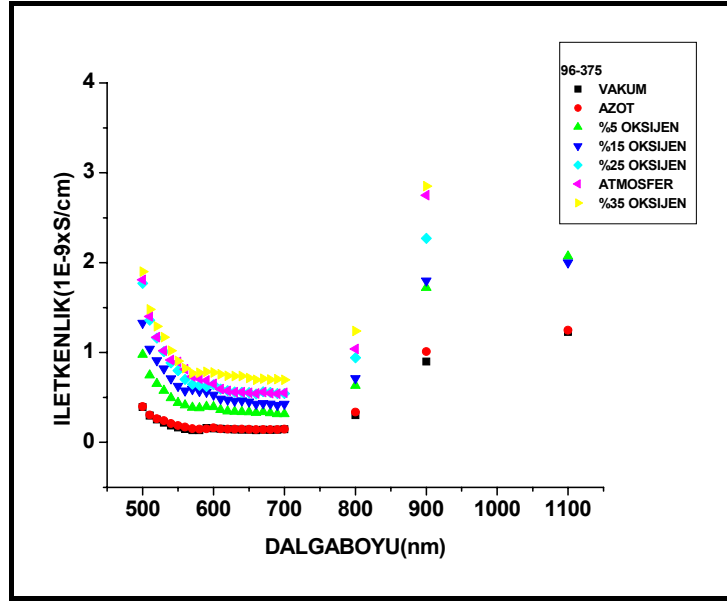
Aydınlık ortamda elde edilen iletkenlik değerinin ışık şiddetine bağlılık gösterdiği görülmektedir. Bu durum net bir analizin yapılmasına imkan vermez. Bu nedenle ışık şiddetinin etkisi, aydınlık ortamda elde edilen iletkenlik değerlerine ışık şiddeti değerlerinin bölünmesiyle elimine edilir.

Örnek üzerine düşen ışık şiddeti değerlerini aydınlıkta elde edilen iletkenlik değerlerine bölebilmek için Şekil 3. 14’ deki dalga boyu-ışık şiddeti grafiği normalize edildi.



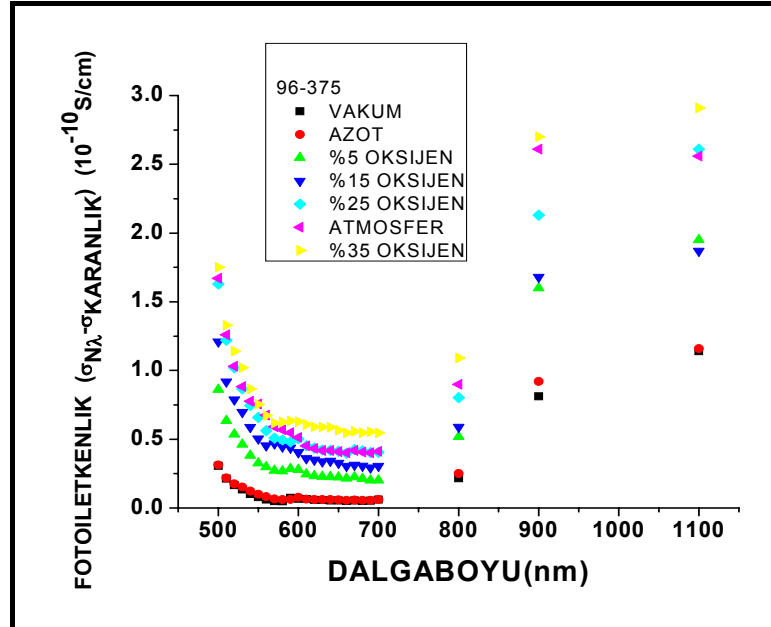
Şekil 3. 14: Dalgaboyu-ışık şiddeti grafiğinin normalize edilmesi

Dalgaboyu-ışık şiddeti grafiği normalize edildikten sonra Şekil 3. 14’de elde edilen değerler, Şekil 3. 13 ‘de gösterilen dalgaboyu-iletkenlik değerlerine bölündü. Böylece, aydınlık ortamda elde edilen iletkenlik değerlerinden ışık şiddetinin etkisi elimine edilmiş oldu. Şekil 3. 15 ‘deki grafik aydınlık ortamdaki iletkenlik değerinin ışık şiddetine bölümünden elde edilen verileri göstermektedir.



Şekil3. 15: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-iletkenlik grafiği

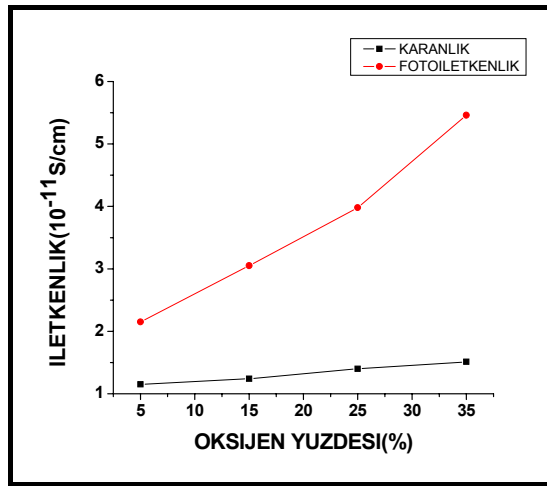
Şekil 3. 15'teki grafik, karanlık ortamdaki iletkenlik değerlerini de içermektedir, bu nedenle net bir analiz yapılabilmesi için Tablo 3.1'de verilen karanlık iletkenlik değerleri Şekil 3. 13 'teki iletkenlik değerlerinden çıkarılmalıdır. Böylece fotoiletkenlik değerleri elde edilmiş olur.



Şekil3. 16: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

Şekil 3. 16'daki grafik incelendiğinde, fotoiletkenlik değerlerinin 500-600 nm bölgesinde azaldığı, 600-700 nm bölgesinde yaklaşık sabit bir değer aldığı görülmektedir. 600 nm civarında çeşitli pikler görülmektedir.

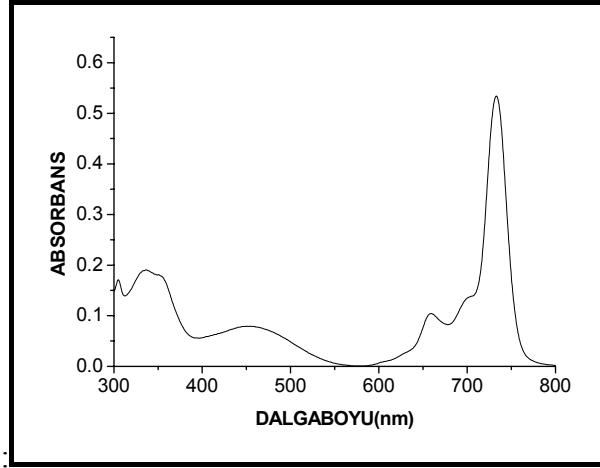
Grafiğe göre artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte sistematik bir artış gözlenmiştir. Fotoiletkenliğin ve karanlık iletkenliğin oksijen yüzdesiyle artışı Şekil 3. 17'deki grafik ile gösterilmiştir.



Şekil3. 17: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Artan oksijen yüzdesinin fotoiletkenliği belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir.

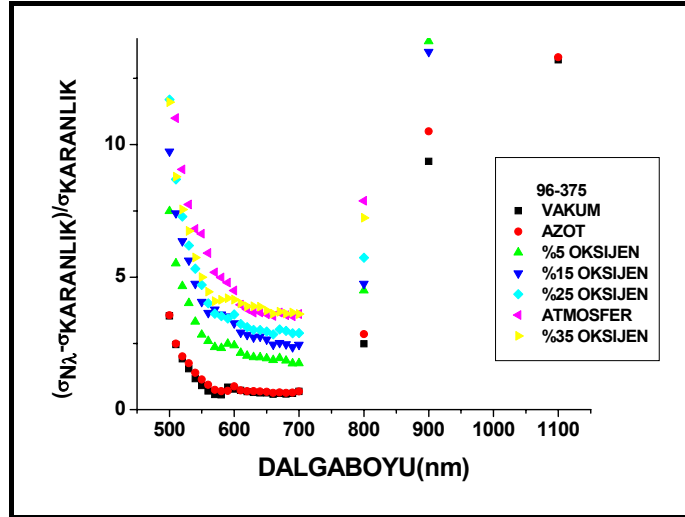
UV-Vis spektroskopisi, organik bileşiğin mor ötesi ve görünür bölgedeki soğurduğu ışınım miktarını verir. Her soğurma belli enerjili geçişlere karşılık geldiği için soğurma bantları gözlenir. Şekil 3. 16 96-375 kodlu TiOPc molekülünün UV-Vis spektrumunu gösterir.



Şekil 3. 18: 96-375 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-absorbans grafiği
[Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK]

Şekil 3. 18'deki grafik hangi dalga boyunda molekülün ne kadar soğurganlığa sahip olduğunu, hangi dalga boyunda ne kadar foton soğurduğunu göstermektedir. Şekil 3. 16'daki grafik ise soğurulan fotonun iletkenliği ne ölçüde arttırdığını yani fotoiletkenliği göstermektedir. Dalga boyu-absorbans grafiğine göre 700 nm bölgesinde fotoiletkenliğin en fazla olması beklenirken, ışık şiddeti etkisi elimine edildikten sonra bu bölgede fotoiletkenliğin en fazla olmadığı görüldü. Soğurulan her foton elektrona dönüşmez. 300 nm bölgesinde de fotoiletkenlikte bir artış beklenir, kullanılan monokromatör 500-1300 nm bölgesinde çalıştığı için, UV bölgesinde ölçüm yapılamadı. Buna karşılık 500 nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir.

Şekil 3. 16'teki grafik, karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat artışı bulunur. Şekil 3. 19 fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranını dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil 3. 19: 96-375 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Grafiğe göre vakum ortamında fotoiletkenlikteki artış düşükken, %35 oksijen içeren ortamda fazladır. Tablo.3.2. çeşitli dalgalarda, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo 3.2:96-375 molekülün çeşitli dalga boylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 54	0, 73	0, 63	0, 64
AZOT	3, 56	0, 74	0, 69	0, 68
%5 O ₂	7, 49	2, 14	2, 03	1, 93
%15 O ₂	9, 74	2, 91	2, 83	2, 65
ATMOSFER	11, 60	3, 23	3, 11	2, 95
%25 O ₂	11, 70	3, 96	3, 79	3, 60
%35 O ₂	14, 00	4, 01	3, 90	3, 74

500 nm 'de, vakum ortamında fotoiletkenlik 3. 54 kat artarken, %35 oksijen ortamında fotoiletkenlik 14 kat artmıştır. Oksijen miktarı fotoiletkenliği sistematik bir şekilde arttırmaktadır.

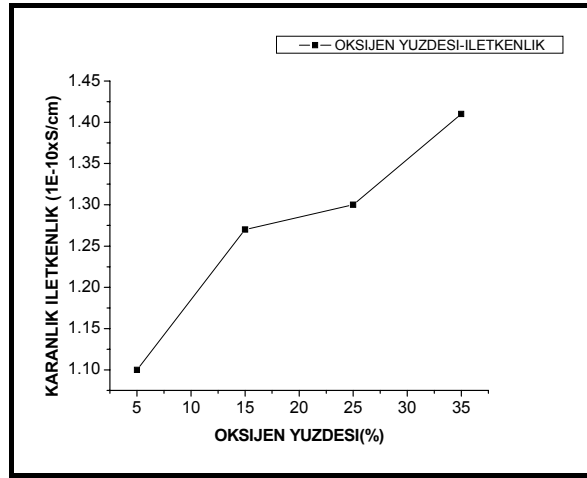
96-375 molekülü oda sıcaklığında sıvı kristal bir moleküldür. Düzenlenmesi için yaklaşık 20 sccm azot akışı altında, 1°C/dak ısıtma hızıyla, 1V sabit gerilim uygulanarak, 100 °C'ye ısıtıldı, bu sıcaklık değerinde yarım saat süre ile bekletilip, 1°C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığında sıvı kristal olan molekül , soğutulduğunda düzenli halini muhafaza eder. Molekülün düzenlenmemiş ve düzenlenmiş hali arasındaki farkı gözlemlemek için aynı koşullar altında akım-gerilim ölçümleri tekrarlandı. Tablo 3.3 düzenlenmiş molekülün karanlık iletkenlik değerlerini göstermektedir:

Tablo 3.3: Düzenlenmiş 96-375 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	7. 48E-11
Azot	8. 52E-11
%5 Oksijen	1. 1E-10
%15 Oksijen	1. 57E-10
%25 Oksijen	1, 3E-10
Atmosfer	1, 35E-10
%35 Oksijen	1. 41E-10

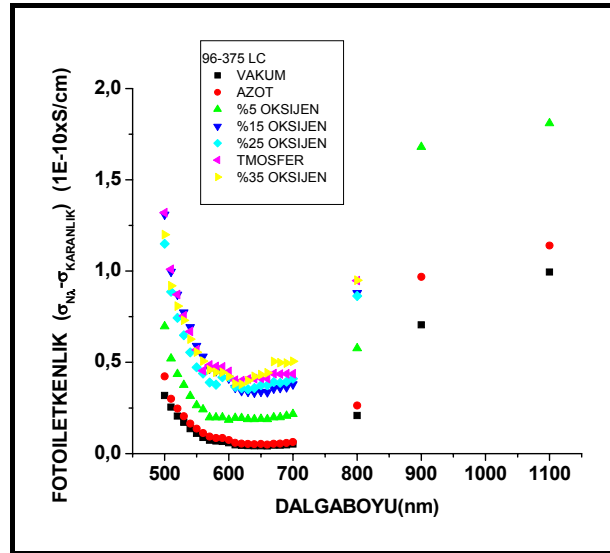
Tablo 3.1 ve tablo 3.3'teki karanlık iletkenlik değerleri incelendiğinde, molekülün düzenlenmemiş halindeki iletkenlik değerlerinin daha büyük olduğu, düzenlendiği zaman iletkenliğinin azaldığı görüldü. Bunun nedeni, 96-375 molekülü ısıtılmadan önce püskürtme yöntemiyle kaplandığı için düzensiz bir yapıda bulunmaktadır. Düzenlendiklerinde, sütun halinde dizilen diskler şeklinde yerleşirler. Molekül ısıtıldıktan sonra soğutulduğunda düzenlenmiş hallerini korurlar. Düzenlenmiş halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzenlenmemiş haldeki moleküller arası yük geçişinden daha zordur. İletkenlik bu nedenden dolayı azalır.

Artan oksijen yüzdesiyle, iletkenlikte artış gözlenmiştir. Şekil 3. 20 oksijen yüzdesine karşı karanlık iletkenlik grafiğini göstermektedir:



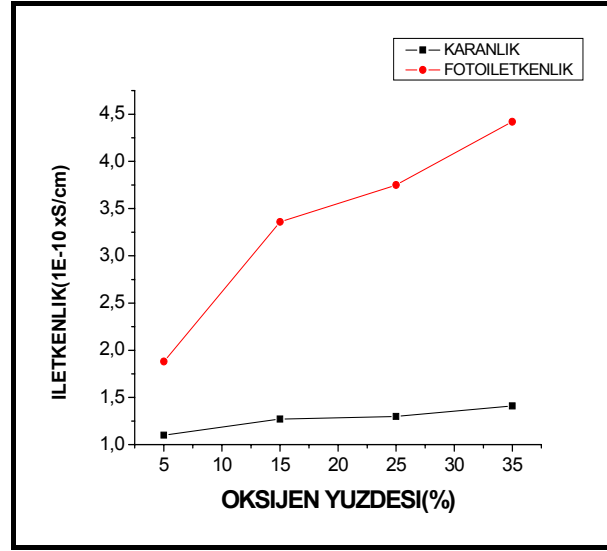
Şekil. 3.20: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

100 Watt halojen tungsten lamba ile aydınlatılmış örneğin çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlik değerleri Şekil 3. 21'deki grafikte verilmiştir:



Şekil.3.21: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

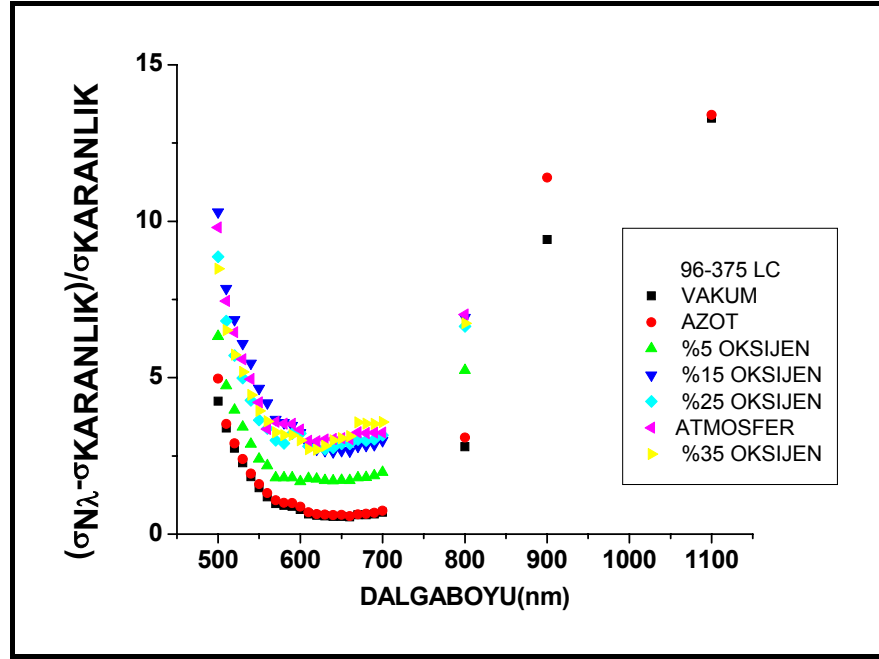
Grafik incelendiğinde 500nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir. 500-600nm bölgesinde azalma gözlenirken, 600-700nm bölgesinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte artış görülmektedir. Şekil 3. 22 artan oksijen yüzdesine karşılık karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikteki değişimi göstermektedir.



Şekil.3.22: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün oksijen yüzdesi -karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Şekil 3. 22' deki grafik incelendiğinde artan oksijen yüzdesiyle karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğin arttığı görüldü. Fotoiletkenlikteki artış miktarı, karanlık iletkenlikteki artış miktarından daha fazladır. Oksijen yüzdesindeki artış fotoiletkenliği daha fazla arttırmaktadır.

Şekil 3. 21'deki grafik, karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat arttığı bulunur. Şekil 3. 23 fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe bölümünü dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil 3. 23: Düzenlenmiş 96-375 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Vakum ortamında fotoiletkenlikteki artış miktarı en azken, %35 oksijen içeren ortamda fotoiletkenlikteki artış miktarı en fazladır.

Tablo. 3. 4 çeşitli dalgalarda, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo.3.4. Düzenlenmiş 96-375 molekülünün çeşitli dalga boylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 25	0, 64	0, 60	0, 56
AZOT	3, 97	0, 69	0, 64	0, 72
%5 O2	6, 32	0, 71	1, 76	1, 67
%15 O2	8, 48	2, 78	2, 69	2, 64
ATMOSFER	8, 87	2, 81	2, 71	2, 68
%25 O2	9, 80	2, 84	2, 75	2, 73
%35 O2	10, 30	3, 57	3, 08	2, 98

Tablo 3. 4 incelendiğinde 500 nm’de , vakum ortamında fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranı 3. 25 iken, %35 oksijen içeren ortamda oran 10. 3’tür. Molekülün düzenlenmemiş durumundaki fotoiletkenlik değerleri daha yüksektir. Molekülün iletkenliğinde, düzenlenmemiş haline göre azalma gözlemlendiği için fotoiletkenlik değerleri de düzenlenmemiş haline göre daha küçüktür.

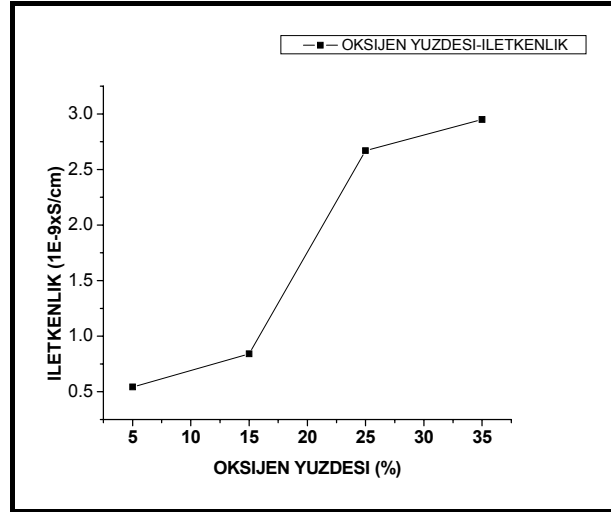
2. Oktakis(13, 17-dioksa nanokasen-15-sülfanil)phthalocyaninato oksotitanyum (IV) isimli, 404-230 kodlu TiOPc molekülün karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümleri bir önceki numune ile aynı koşullar altında tekrarlandı.

404-230 kodlu TiOPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri Tablo.3.5’te gösterilmektedir:

Tablo3. 5: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	6. 56 E-11
Azot	2. 37 E-10
%5 Oksijen	5. 44 E-10
%15 Oksijen	8. 42 E-10
Atmosfer	1. 79 E-9
%25 Oksijen	2. 67 E-9
%35 Oksijen	2. 9 E-9

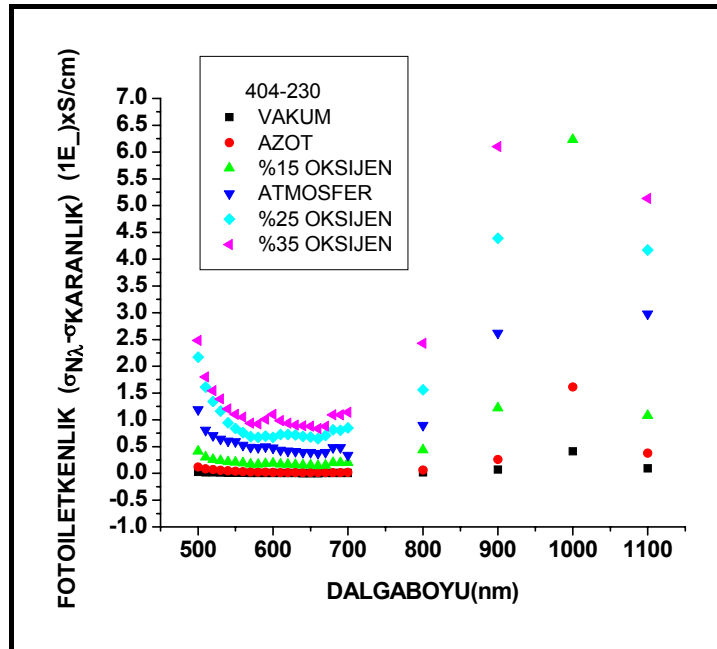
Karanlık iletkenlik değerleri artan oksijen miktarıyla artmaktadır. Vakum ortamında karanlık iletkenlik değeri 6. 56 E-11 S/ cm iken, %35 oksijen içeren ortamda karanlık iletkenlik değeri 2. 95 E-9’dur. Şekil 3. 24 artan oksijen miktarına karşılık karanlık iletkenlik değerlerini göstermektedir.



Şekil 3. 24 : 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

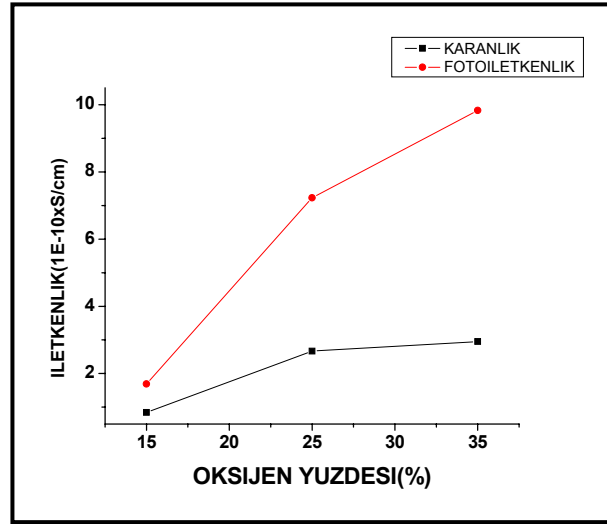
Oksijen yüzdesinin artmasıyla karanlık iletkenlik değerinin arttığı, ancak %35 oksijen değerinden sonra doyuma yaklaşıldığı görülmektedir.

100 Watt halojen tungsten lamba ile aydınlatılmış örneğin çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlik değerleri Şekil 3. 25'deki grafikte verilmiştir:



Şekil 3. 25: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

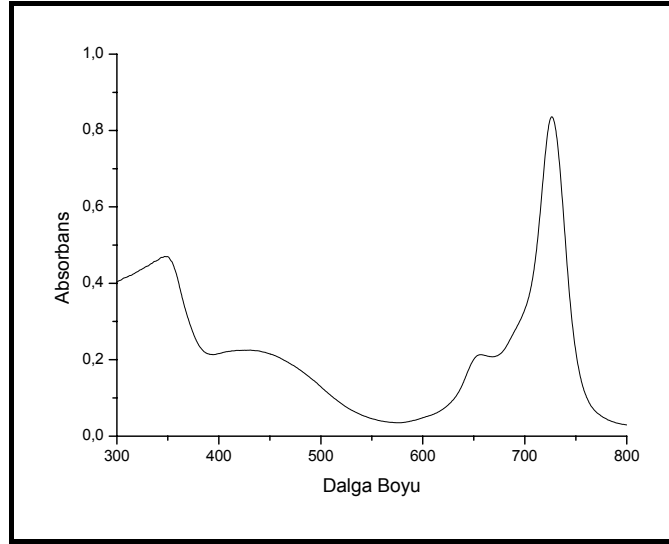
Grafik incelendiğinde 500nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir. 500-600nm bölgesinde azalma gözlenirken, 600-700 nm bölgesinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte artış görülmektedir. Şekil.3.26 artan oksijen yüzdesine karşılık, karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikteki değişimi göstermektedir.



Şekil 3. 26: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi -karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Artan oksijen yüzdesinin fotoiletkenliği belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir.

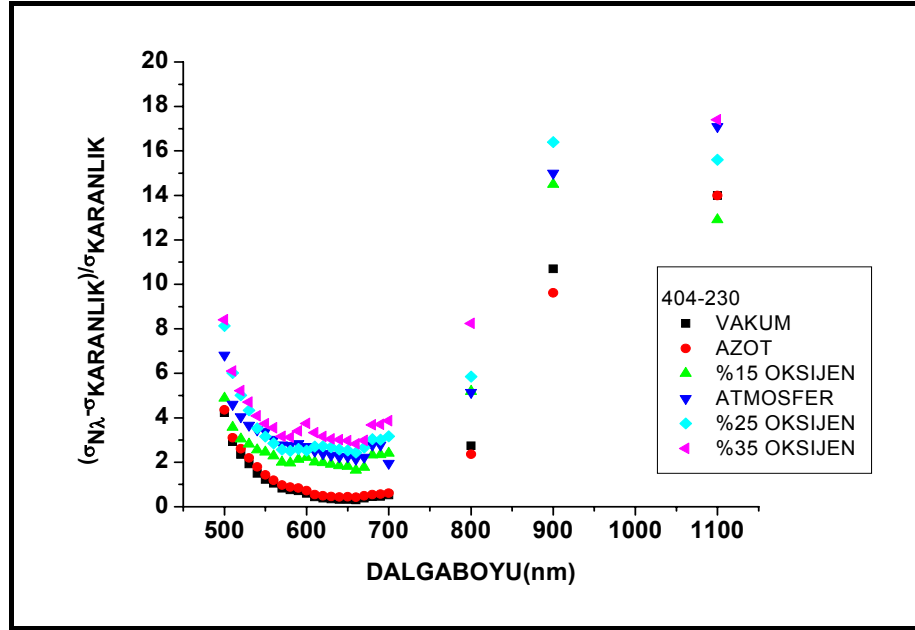
UV-Vis spektroskopisi , organik bileşiğin mor ötesi ve görünür bölgedeki soğurduğu ışınım miktarını verir. Her soğurma belli enerjili geçişlere karşılık geldiği için soğurma bandları gözlenir. Şekil 3. 27, 404-230 kodlu TiOPc molekülünün UV-Vis spektrumunu gösterir.



Şekil 3. 27: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-absorbans grafiği
[Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK]

Şekil 3. 27'deki grafik hangi dalga boyunda molekülün ne kadar soğurganlığa sahip olduğunu göstermektedir. Grafiğe göre en fazla 700 nm bölgesinde molekül en yüksek soğurganlığa sahiptir. Şekil 3. 25'teki grafik ise soğurulan fotonun iletkenliği ne ölçüde arttırdığını yani fotoiletkenliği göstermektedir. Dalga boyu-absorbans grafiğine göre 700 nm bölgesinde fotoiletkenliğin en fazla olması beklenirken, ışık şiddeti etkisi elimine edildikten sonra bu bölgede fotoiletkenliğin en fazla olmadığı görüldü. Soğurulan her foton elektrona dönüşmez. 300 nm bölgesinde de fotoiletkenlikte bir artış beklenir, kullanılan monokromatör 500-1300 nm bölgesinde çalıştığı için, UV bölgesinde ölçüm yapılamadı. Buna karşılık 500 nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir.

Şekil.3.25'teki grafik, karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat artışı bulunur. Şekil.3.28 fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranını dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil 3. 28: 404-230 TiOPc molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Tablo 3. 6 çeşitli dalgalarda, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo 3. 6: 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli dalgalarda fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 22	0, 44	0, 38	0, 33
AZOT	3, 36	0, 55	0, 49	0, 45
%5 O2	4, 72	1, 96	1, 86	1, 77
%15 O2	4, 88	2, 01	1, 98	1, 81
ATMOSFER	6, 82	2, 50	2, 39	2, 08
%25 O2	8, 13	2, 71	2, 67	2, 53
%35 O2	8, 41	3, 33	3, 16	2, 98

Tablo 3. 6 incelendiğinde 500 nm’de , vakum ortamında fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranı 3. 22 iken, %35 oksijen içeren ortamda oran 8. 41’dir.

404-230 kodlu TiOPc molekülü oda sıcaklığında sıvı kristal bir moleküldür. Düzenlenmesi için yaklaşık 20 sccm azot akışı altında, 1°C/dak ısıtma hızıyla, b1V

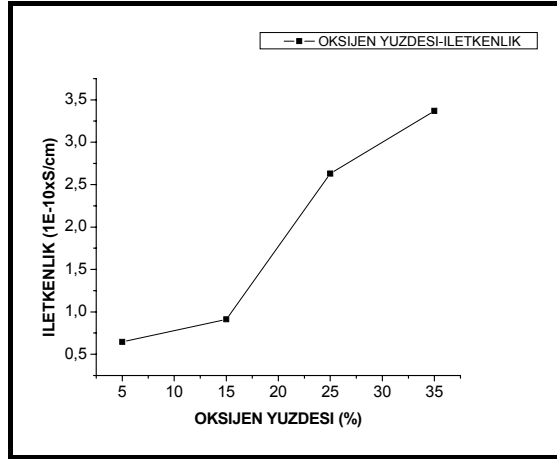
sabit gerilim uygulanarak, 80 °C'ye ısıtıldı, bu sıcaklık değerinde yarım saat süre ile bekletilip, 1°C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutuldu. Oda sıcaklığında sıvı kristal olan molekül , soğutulduğunda düzenli halini muhafaza eder. Molekülün düzenlenmemiş ve düzenlenmiş hali arasındaki farkı gözlemlemek için aynı koşullar altında akım-gerilim ölçümleri tekrarlandı. Tablo 3. 7 düzenlenmiş molekülün karanlık iletkenlik değerlerini göstermektedir:

Tablo3. 7: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	4. 07E-11
Azot	4. 21E-11
%5 Oksijen	6. 46E-11
%15 Oksijen	9. 12E-11
%25 Oksijen	1. 47E-10
Atmosfer	2. 63E-10
%35 Oksijen	3. 37E-10

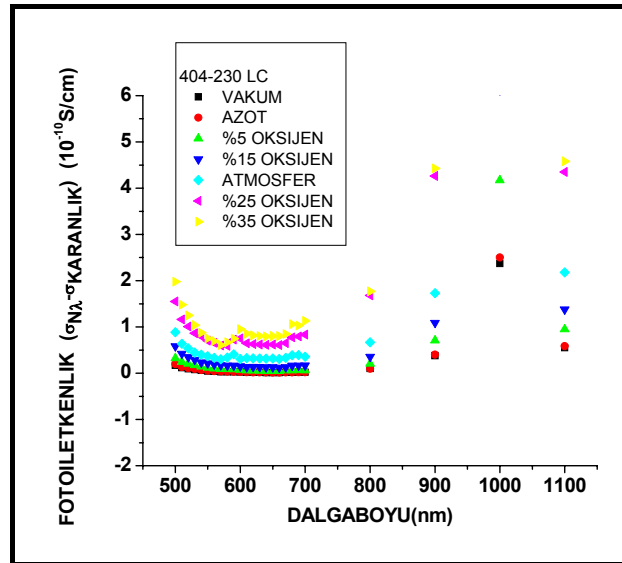
Tablo3. 7'deki karanlık iletkenlik değerleri incelendiğinde, molekülün düzenlenmemiş halindeki iletkenlik değerlerinin daha büyük olduğu, düzenlendiği zaman iletkenliğinin azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni, 404-230 kodlu TiOPc molekülü ısıtılmadan önce püskürtme yöntemiyle kaplandığı için düzensiz bir yapıda bulunmaktır. Düzenlendiklerinde, sütun halinde dizilen diskler şeklinde yerleşirler. Molekül ısıtıldıktan sonra soğutulduğunda düzenlenmiş hallerini korurlar. Düzenlenmiş halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzenlenmemiş haldeki moleküller arası yük geçişinden daha zordur. İletkenlik bu nedenden dolayı azalır.

Artan oksijen yüzdesiyle, iletkenlikte artış gözlenmiştir. Şekil 3. 29 oksijen yüzdesine karşı karanlık iletkenlik grafiğini göstermektedir:



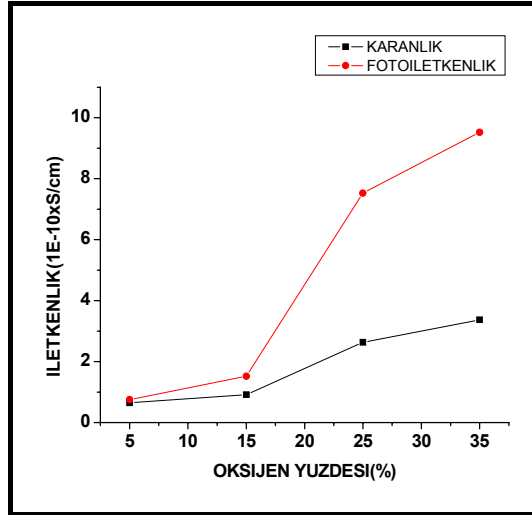
Şekil 3. 29: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

100 Watt halojen tungsten lamba ile aydınlatılmış örneğin çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlik değerleri Şekil 3. 30'daki grafikte verilmiştir:



Şekil.3.30: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

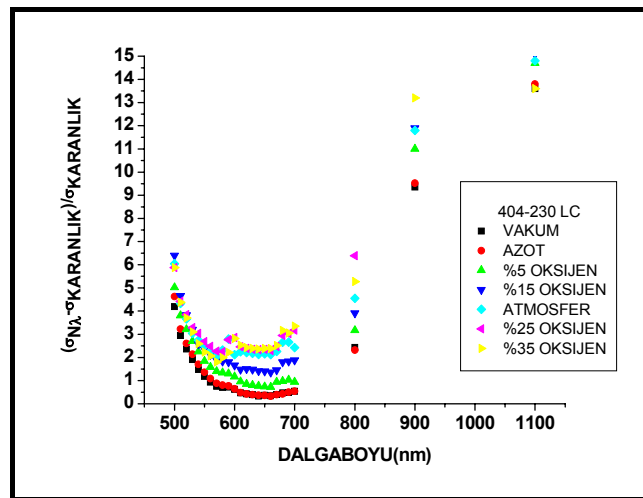
Grafik incelendiğinde 500nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir. 500-600nm bölgesinde azalma gözlenirken, 600-700nm bölgesinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte artış görülmektedir. Şekil.3.31 artan oksijen yüzdesine karşılık karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikteki değişimi göstermektedir.



Şekil.3.31. Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün oksijen yüzdesi -karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Şekil.3.31'deki grafik incelendiğinde artan oksijen yüzdesiyle karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğin arttığı görüldü. Fotoiletkenlikteki artış miktarı, karanlık iletkenlikteki artış miktarından daha fazladır. Oksijen yüzdesindeki artış fotoiletkenliği daha fazla arttırmaktadır.

Şekil.3.30'daki grafik, karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat arttığı bulunur. Şekil.3.32 fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe bölümünü dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil.3.32. Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc75 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Tablo 3. 8 çeşitli dalgaboylarında, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo 3. 8: Düzenlenmiş 404-230 kodlu TiOPc molekülünün çeşitli dalgaboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 19	0, 36	0, 33	0, 24
AZOT	3, 63	0, 48	0, 42	0, 39
%5 O ₂	4, 05	1, 84	1, 72	1, 61
%15 O ₂	5, 88	1, 97	1, 81	1, 73
ATMOSFER	5, 92	2, 35	2, 17	1, 96
%25 O ₂	6, 04	2, 58	2, 36	2, 29
%35 O ₂	6, 4	3, 14	3, 02	2, 78

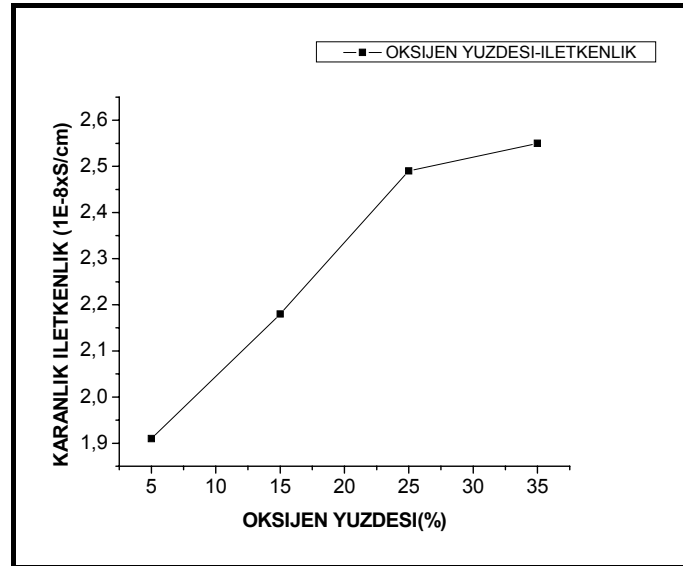
Tablo 3. 8 incelendiğinde 500 nm’de , vakum ortamında fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranı 3. 19 iken, %35 oksijen içeren ortamda oran 6. 4’tür. Molekülün düzenlenmemiş durumundaki fotoiletkenlik değerleri daha yüksektir. Molekülün iletkenliğinde azalma gözlemlendiği için fotoiletkenlik değerleri de düzenlenmemiş haline göre küçüktür.

3. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine-zinc(III) isimli, 93-715 kodlu ZnPc molekülünün karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlik ölçümleri bir önceki numune ile aynı koşullar altında tekrarlandı. 93-715 kodlu ZnPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri Tablo 3. 9’da gösterilmektedir:

Tablo.3. 9 :93-715 kodlu ZnPc molekülünün karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	7. 78E-9
Azot	1. 63E-8
%5 Oksijen	1. 91E-8
%15 Oksijen	2. 18E-8
Atmosfer	2. 38E-8
%25 Oksijen	2. 49E-8
%35 Oksijen	2. 55E-8

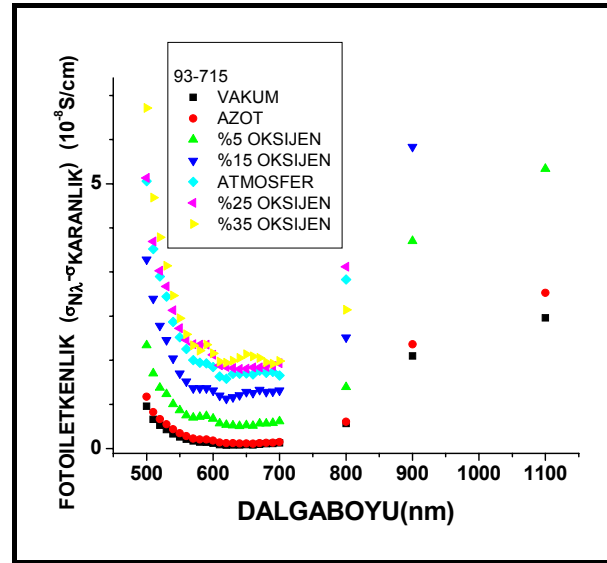
Karanlık iletkenlik değerleri artan oksijen miktarıyla artmaktadır. Vakum ortamında karanlık iletkenlik değeri 7. 78 E-9 S/ cm iken, %35 oksijen içeren ortamda karanlık iletkenlik değeri 2. 55 E-8'dir. Literatürde ZnPc'nin vakumdaki karanlık iletkenlik değeri ~5E-8 S/ cm'dir. [38] Şekil 3. 31 artan oksijen miktarına karşılık karanlık iletkenlik değerlerini göstermektedir.



Şekil. 3. 31 : 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

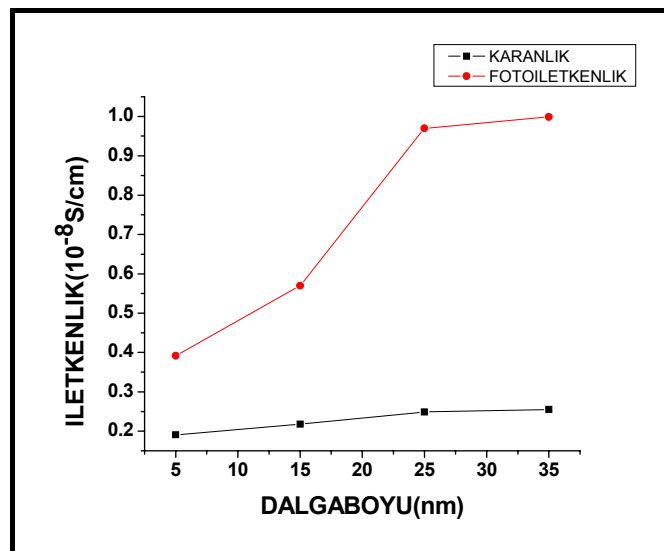
Oksijen yüzdesinin artmasıyla karanlık iletkenlik değerinin arttığı, ancak %35 oksijen değerinden sonra doyuma yaklaşıldığı görülmektedir.

100 Watt halojen tungsten lamba ile aydınlatılmış örneğin çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlik değerleri Şekil 3. 34'deki grafikte verilmiştir:



Şekil 3. 34: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

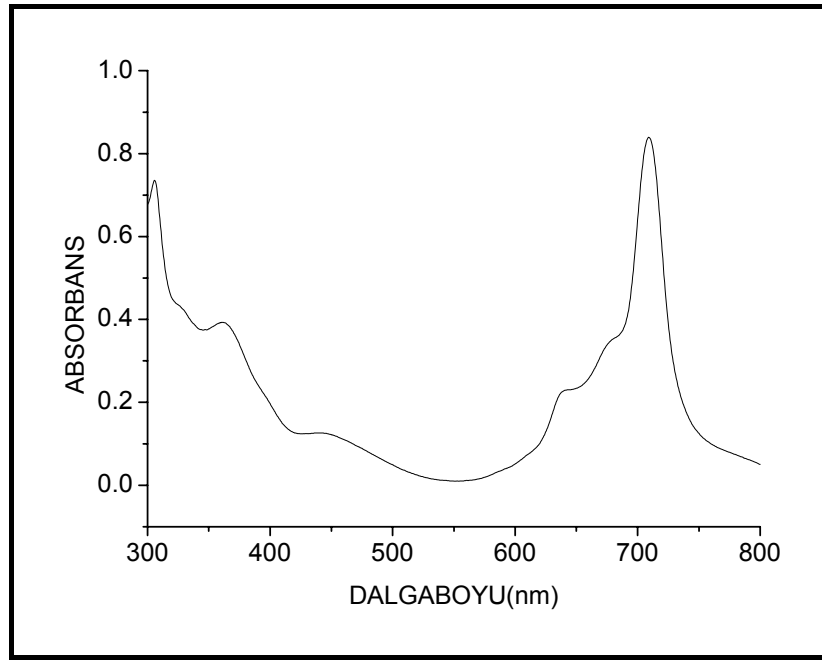
Grafik incelendiğinde 500nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir. 500-600nm bölgesinde azalma gözlenirken, 600-700 nm bölgesinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte artış görülmektedir. Şekil.3.35 artan oksijen yüzdesine karşılık , karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikteki değişimi göstermektedir.



Şekil.3.35: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi -karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Artan oksijen yüzdesinin fotoiletkenliği belirgin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. %25 oksijen oranından sonra doyuma yaklaşıldığı gözlenmektedir.

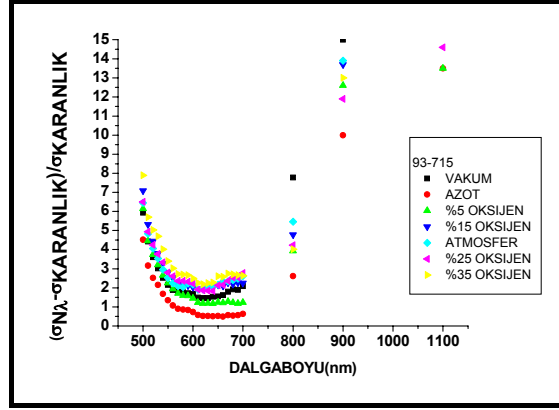
UV-Vis spektroskopisi , organik bileşiğin mor ötesi ve görünür bölgedeki soğurduğu ışınım miktarını verir. Her soğurma belli enerjili geçişlere karşılık geldiği için soğurma bandları gözlenir. Şekil 3. 36, 93-715 kodlu ZnPc molekülünün UV-Vis spektrumunu gösterir.



Şekil 3. 36: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-absorbans grafiği
[Doç. Dr. Ayşe Gül GÜREK]

Şekil 3. 36'teki grafik hangi dalga boyunda molekülün ne kadar soğurganlığa sahip olduğunu göstermektedir. Grafığe göre en fazla 700 nm bölgesinde molekül en yüksek soğurganlığa sahiptir. Şekil 3. 34'deki grafik ise soğurulan fotonun iletkenliği ne ölçüde arttırdığını yani fotoiletkenliği göstermektedir. Dalga boyu-absorbans grafiğine göre 700 nm bölgesinde fotoiletkenliğin en fazla olması beklenirken, ışık şiddeti etkisi elimine edildikten sonra bu bölgede fotoiletkenliğin en fazla olmadığı görüldü. Soğurulan her foton elektrona dönüşmez. 300 nm bölgesinde de fotoiletkenlikte bir artış beklenir, kullanılan monokromatör 500-1300 nm bölgesinde çalıştığı için, UV bölgesinde ölçüm yapılamadı. Buna karşılık 500 nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir.

Şekil 3. 34'deki grafik , karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat artışı bulunur. Şekil.3.37, fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranını dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil. 3.37: 93-715 ZnPc molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Tablo 3.10 çeşitli dalgalıboylarında, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo 3.10: 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli dalgalıboylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$(\sigma_{\lambda N} - \sigma_N)$	$(\sigma_{\lambda N} - \sigma_N)$	$(\sigma_{\lambda N} - \sigma_N)$	$(\sigma_{\lambda N} - \sigma_N)$
	σ_N	σ_N	σ_N	σ_N
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 15	1, 49	1, 46	1, 32
AZOT	3, 62	0, 58	0, 53	0, 52
%5 O2	4, 02	1, 23	1, 18	1, 24
%15 O2	4, 87	1, 71	1, 65	1, 46
ATMOSFER	4, 96	1, 87	1, 77	1, 51
%25 O2	5, 12	1, 98	1, 84	1, 73
%35 O2	5, 48	2, 25	2, 19	2, 14

Tablo 3.10 incelendiğinde 500 nm'de , vakum ortamında fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranı 3. 15 iken, %35 oksijen içeren ortamda oran 5. 48'dir.

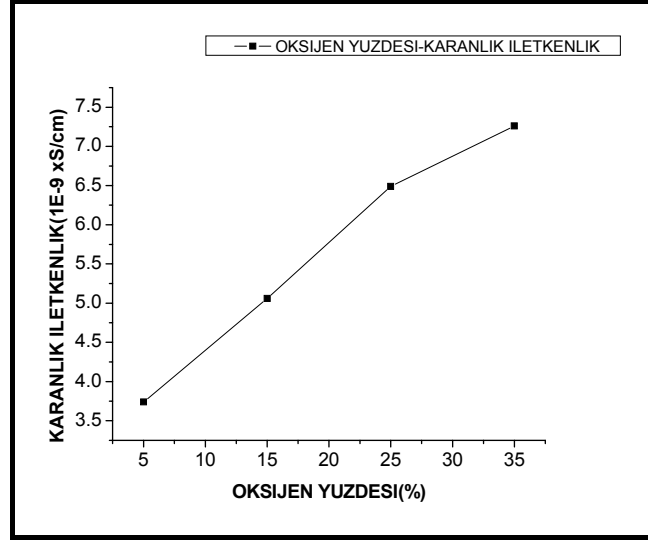
93-715 kodlu ZnPc molekülü 34 °C sıcaklığında sıvı kristal bir moleküldür. Düzenlenmesi için yaklaşık 20 sccm azot akışı altında, 1°C/dak ısıtma hızıyla , 1V sabit gerilim uygulanarak , 160 °C'ye ısıtıldı, bu sıcaklık değerinde yarım saat süre ile bekletilip, 1°C/dak soğutma hızıyla oda sıcaklığına soğutuldu. 34 °C 'de sıvı kristal olan molekül , soğutulduğunda düzenli halini muhafaza eder. Molekülün düzenlenmemiş ve düzenlenmiş hali arasındaki farkı gözlemlemek için aynı koşullar altında akım-gerilim ölçümleri tekrarlandı. Tablo 3.11 düzenlenmiş molekülün karanlık iletkenlik değerlerini göstermektedir:

Tablo.3.11. Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli ortamlardaki karanlık iletkenlik değerleri

Ortam	Karanlık İletkenlik (S/cm)
Vakum	1. 89E-9
Azot	2. 19E-9
%5 Oksijen	3. 74E-9
%15 Oksijen	5. 06E-9
%25 Oksijen	6. 17E-9
Atmosfer	6. 49E-9
%35 Oksijen	7. 26E-9

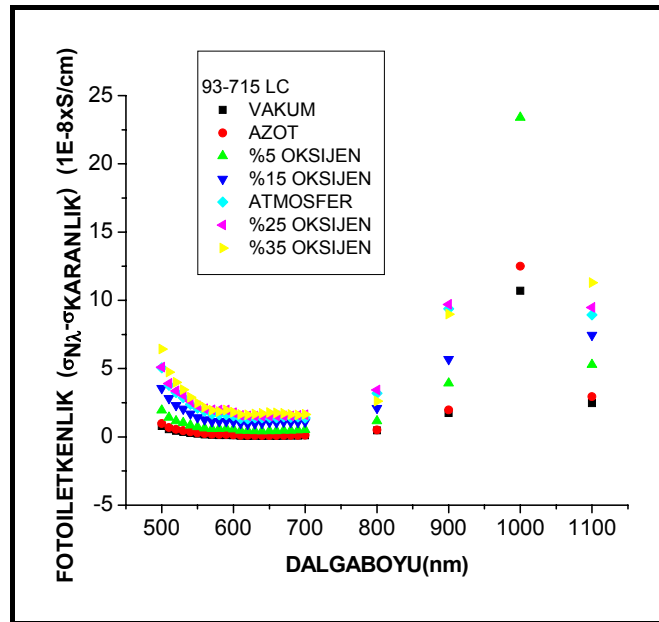
Tablo 3.11'deki karanlık iletkenlik değerleri incelendiğinde, molekülün düzenlenmemiş halindeki iletkenlik değerlerinin daha büyük olduğu, düzenlendiği zaman iletkenliğinin azaldığı gözlemlendi. Bunun nedeni, 93-715 kodlu ZnPc molekülü ısıtılmadan önce püskürtme yöntemiyle kaplandığı için düzensiz bir yapıda bulunmaktadır. Düzenlendiklerinde, sütun halinde dizilen diskler şeklinde dizilirler. Bu nedenle, molekül ısıtıldıktan sonra soğutulduğunda düzenlenmiş hallerini korurlar. Düzenlenmiş halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzenlenmemiş haldeki moleküller arası yük geçişinden daha zordur. İletkenlik bu nedenden dolayı azalır.

Artan oksijen yüzdesiyle, iletkenlikte artış gözlenmiştir. Şekil 3. 38 oksijen yüzdesine karşı karanlık iletkenlik grafiğini göstermektedir:



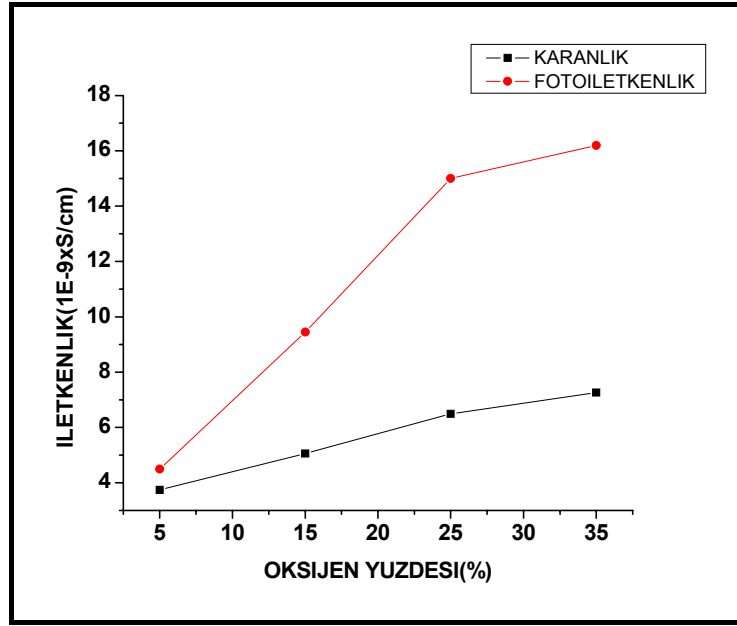
Şekil 3. 38: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi-karanlık iletkenlik grafiği

100 Watt halojen tungsten lamba ile aydınlatılmış örneğin çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlik değerleri Şekil 3. 39'deki grafikte verilmiştir:



Şekil.3.39: Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün dalgaboyu-fotoiletkenlik grafiği

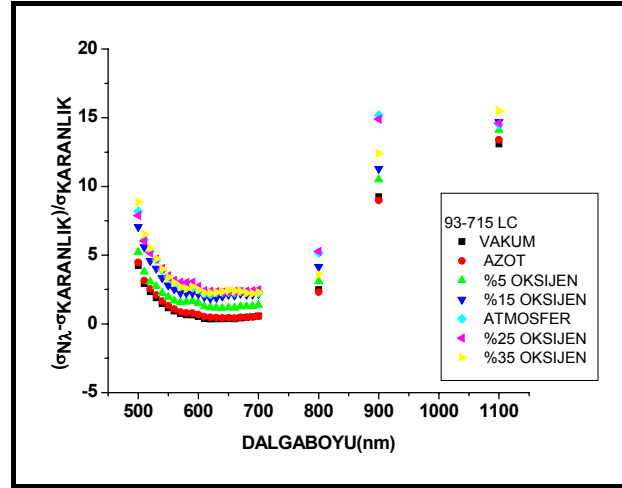
Grafik incelendiğinde 500nm bölgesinde fotoiletkenlikte artış gözlenmektedir. 500-600nm bölgesinde azalma gözlenirken, 600-700nm bölgesinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Artan oksijen yüzdesiyle fotoiletkenlikte artış görülmektedir. Şekil.3.40 artan oksijen yüzdesine karşılık karanlık iletkenlik ve fotoiletkenlikteki değişimi göstermektedir.



Şekil.3. 40. Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün oksijen yüzdesi - karanlık ve fotoiletkenlik grafikleri

Şekil 3.40' deki grafik incelendiğinde artan oksijen yüzdesiyle karanlık iletkenlik ve fotoiletkenliğin arttığı görüldü. Fotoiletkenlikteki artış miktarı, karanlık iletkenlikteki artış miktarından daha fazladır. Oksijen yüzdesindeki artış fotoiletkenliği daha fazla arttırmaktadır.

Şekil 3.39'daki grafik, karanlık iletkenlik değerlerine bölünürse değişen oksijen ortamlarında fotoiletkenliğin kaç kat arttığı bulunur. Şekil.3.41 fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe bölümünü dolayısıyla fotoiletkenlikteki artış miktarını göstermektedir.



Şekil.3.41. Düzenlenmiş 93-715 kodlu TiOPc75 molekülünün fotoiletkenliğindeki artış miktarı

Tablo 3.12 çeşitli dalgalıylarında, çeşitli ortamlardaki fotoiletkenlikteki artış oranını göstermektedir.

Tablo.3.12. Düzenlenmiş 93-715 kodlu ZnPc molekülünün çeşitli dalgalıylarında fotoiletkenliğindeki artış miktarı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=610\text{nm}$	$\lambda=620\text{nm}$	$\lambda=650\text{nm}$
VAKUM	3, 02	0, 39	0, 35	0, 33
AZOT	3, 47	0, 52	0, 48	0, 44
%5 O2	3, 94	1, 27	1, 10	0, 94
%15 O2	4, 07	1, 74	1, 63	1, 59
ATMOSFER	4, 85	1, 79	1, 71	1, 68
%25 O2	4, 90	2, 14	2, 11	2, 08
%35 O2	5, 10	2, 18	2, 15	2, 14

Tablo 3.12 incelendiğinde 500 nm’de , vakum ortamında fotoiletkenliğin karanlık iletkenliğe oranı 3. 02 iken, %35 oksijen içeren ortamda oran 5. 10’dur. Molekülün düzenlenmemiş durumundaki fotoiletkenlik değeri daha yüksektir.

Molekülün iletkenliğinde azalma gözlemlendiği için fotoiletkenlik değerleri de düzenlenmemiş haline göre küçüktür.

Fotoiletkenlik ölçümü yapılan 96-375 kodlu TiOPc, 404-230 kodlu TiOPc ve 93-715 kodlu ZnPc moleküllerinin fotoiletkenliklerindeki artış oranını karşılaştırmak için tablo 3.13 hazırlandı. 500 nm dalga boyundaki fotoiletkenlik oranları şu şekilde karşılaştırılmıştır:

Tablo 3.13: Moleküllerin fotoiletkenliklerindeki artış oranı

	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$	$\sigma_{\text{fotoiletkenlik}}$
	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$	$\sigma_{\text{karanlık}}$
	96-375	96-375LC	404-230	404-230 LC	93-715	93-715LC
	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=500\text{nm}$
VAKUM	3, 54	3, 25	3, 22	3, 19	3, 15	3, 02
AZOT	3, 56	3, 97	3, 36	3, 63	3, 62	3, 47
%5 O ₂	7, 49	6, 32	4, 72	4, 05	4, 02	3, 94
%15 O ₂	9, 74	8, 48	4, 88	5, 88	4, 87	4, 07
ATMOSFER	11, 60	8, 89	6, 82	5, 92	4, 96	4, 85
%25 O ₂	11, 70	9, 80	8, 13	6, 04	5, 12	4, 90
%35 O ₂	14, 00	10, 30	8, 41	6, 40	5, 48	5, 35

Tablo 3.13'e göre, en fazla fotoiletken özellik gösteren molekül 96-375 kodlu TiOPc, en az fotoiletken özelliğe sahip molekül 93-715 kodlu ZnPc'dir. Moleküllerin fotoiletkenlikleri artan oksijen miktarıyla artmaktadır. Moleküllerin düzenlenmemiş durumlarındaki fotoiletkenlik değerleri, düzenlenmemiş durumdaki fotoiletkenlik değerlerinden daha büyüktür.

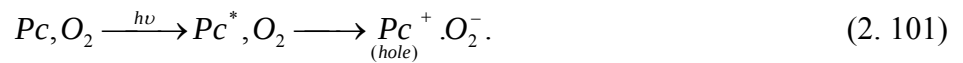
4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ince filmleri hazırlanan, Tetrakis (4, 17, 10-trioksa undekan- 1-sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV), Oktakis (13, 17-dioksa nanokasen-15 sülfanil) phthalocyaninato oksotitanyum (IV) ve 3, 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis (hexylthia) phthalocyanine zinc (III) ftalosyaninlerin fotoiletkenlik ölçümleri 500-1300 nm dalgaboyu aralığında, 10 nm aralıklarla taranarak I-V karakteristiği ölçülmek suretiyle incelenmiştir.

I-V ölçümleri oda sıcaklığındaki karanlık ortamda ve 100Watt halojen tungsten lambadan gelen ışığın 500-1300 nm dalgaboyları aralığında ölçüm yapabilen monokromatörde dalga boylarına ayrılarak numunenin üzerine düşürülmesiyle karakterize edilmiştir. Her bir numune için karanlık ve aydınlık ölçümler vakumda, atmosferde, %5, %15, %25 ve %35 oksijen içeren ortamlarda oda sıcaklığında yapılmıştır.

Tüm moleküller ışığa karşı duyarlılık göstermişlerdir ve fotoiletkenliğe sahiptir. İletkenliği ışıkla en çok değişen molekül 96-375 kodlu TiOPc, iletkenliği ışıkla en az değişen molekül 93-715 kodlu ZnPc molekülüdür.

Moleküler oksijen tarafından ağır biçimde katkılanırılan Pc malzemesindeki baskın olan mekanizma oksijenin aracılığıyla oluşan yüklerin ayrılmasıdır. Bu durum elektronların Pc komplekslerinde tuzaklanması ve boşlukların serbest yük taşıyıcısı olmasıyla sonuçlanır



Yük taşıyıcısı oluşumu için harici bir mekanizmanın varlığı sonuç, kasıtlı veya rastlantısal olarak oksijenle katkılanırılmış Pc malzemelerinin fotoiletkenliklerinde gözlenen büyük artış ile temellendirilmiştir. Bu nedenle ortamdaki oksijen miktarı arttıkça örneklerin fotoiletkenlikleri artmıştır. Böylece birçok Pc malzemesinde oksijeni soğurma kapasitesi fotoiletkenlik için belirleyici bir önkoşuldur. Böylelikle moleküler oksijenin varlığındaki süblimleşme ve yüzey emilimini kolaylaştıran

küçük parçacıkların oluşumu fotoiletkenliğin verimliliğinin bağıl olarak artmasıyla sonuçlanır. Y-fazındaki a-TiOPc'nin çok büyük fotoiletkenliği kristal yapısındaki boşlukların varlığıyla ilişkilidir. Bu boşluklar oksijenin erişimine olanak sağlar.

Tablo 3.13'e göre, en fazla fotoiletken özellik gösteren molekül 96-375 kodlu TiOPc ,en az fotoiletken özelliğe sahip molekül 93-715 kodlu ZnPc'dir. Moleküllerin fotoiletkenlikleri artan oksijen miktarıyla artmaktadır. 96-375 kodlu TiOPc polar, eter zincirli ve poliokso gruplarına sahip bir moleküldür. Alkil zinciri üzerinde oksijen gruplarına sahiptir. Sahip olduğu oksijen grupları nedeniyle oksijene karşı en fazla duyarlılık gösteren moleküldür. Artan oksijen miktarıyla fotoiletkenliğinde artış gözlenir. 404-230 kodlu TiOPc apolar ve alkil zincirli bir moleküldür. 93-715 kodlu ZnPc ise 96-375 kodlu TiOPc'den daha az polar, kükürtlü ve alkil zincirli bir moleküldür.

Moleküllerin düzenlenmemiş durumlarındaki fotoiletkenlik değerleri, düzenlenmemiş durumdaki fotoiletkenlik değerlerinden daha büyüktür. Moleküller ısıtılmadan önce püskürtme yöntemiyle kaplandığı için düzensiz bir yapıda bulunmaktadır. Düzenlendiklerinde, sütun halinde dizilen diskler şeklinde dizilirler. Molekül ısıtıldıktan sonra soğutulduğunda düzenlenmiş hallerini korurlar. Düzenlenmiş halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzenlenmemiş haldeki moleküller arası yük geçişinden daha zordur. İletkenlik bu nedenden dolayı azalır, dolayısıyla fotoiletkenlikleri de azalır.

Organik yarıiletken sınıfına giren ftalosyaninler, sahip oldukları fotoiletkenlik özelliklerinden ötürü, . özelliklerinden ötürü, fotokopi makinelerinde, lazer yazıcılarda fotoiletken olarak, optik disklerde bilgi kaydedici ve fotovoltaiik hücrelerde p-tip yarıiletken olarak kullanılırlar. Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca organik moleküller ve organik polimerler temelli güneş pilleri yapımına büyük çaba harcanmıştır. Hafif kütleleri, potansiyel olarak düşük maliyette olmaları, elektronik bant yapılarının kimyasal sentez yoluyla ayarlanabilir olması ve basit fabrikasyon teknikleri bu çabaların sebeplerinden birkaçıdır. Örneklerin tümü fotoiletkenlik özelliğe sahiptir, organik molekül temelli güneş pili yapımında kullanılabilirler. Schottky eklemlerinde iki metal elektrot arasına yerleştirilerek bir cihaz imali

mümkündür. Ftalosyanini p-tip, perylene türevi malzemeleri n-tip yarıiletken olarak kullanmak üzere p-n eklemine organik tabanlı güneş pili imali mümkündür.

Moleküller görünür bölgede fotoiletken özelliğe sahiptirler. Bu nedenle organik molekül temelli güneş pili yapımında kullanılabilirler. Ayrıca moleküllerin fotoiletkenlik özellikleri artan oksijen yüzdesiyle artmaktadır. Hava %21 oranında oksijen içerdiği için atmosfer ortamında etkin bir şekilde çalışabilecektir.

KAYNAKLAR

1. Backus, Charles, E. , Solar Cells, 1976
2. Ma Guohong, Gua Lijun, Thin Solid Films, 410, (2002)
3. L. Lüer, H. -J. Egelhaaf, Synthetic Metals, 138, (2003)
4. J. Simon, J. -J. Andre, Molecular Semiconductors, Photoelectrical Properties and Solar Cells, (1985)
2. Ashcroft, N. W. , Mermin, N. D. , Solid State Physics, New York, Holt, Rinehart and Winston, (1976)
3. Pauling, L. , The Nature of the Chemical Bond, 3rd edition, New York, Cornell University Press, (1962)
4. Davydov, A. S. , Theory of Molecular Excitons, (1962)
5. Nohr, R. S. , Wyne, K. J. , C. S. Chem. Comm. 1210, (1981)
6. Boucher, L. J. , Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson (ed.), Robertson, J. M. , J. Chem. Soc. 615, (1998)
7. Sharp, J. H. , Lardon, M. , J. Phys. Chem. 72, (2000)
8. Yoshino, K. , Kaneto, K. , Inuishi, Y. , Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors, (1974)
9. Wang, M. , J. Phys. Chem, 17, 1198, (2003)
10. Jerome, D. , Schutz, H. J. , Adv. Phys. 31, 299, (1982)
11. Kang, E. T. , Bhatt, A. P. , Villardel, E. , Anderson, W. A. , Ehrlich, P. , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 83, 307, (1982)
12. Hergenrother, P. M. , J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C19, 1, (1980)
13. Herman, F. , Phys. Scr. 16, 303, (1977)
14. Yue Shen, Jiancheng Zhang, Feng Gu, Yiben Xia, Materials Chemistry and Physics, 82, (2003)
15. Spassova, E. , Jivkov. I. , Vacuum, 58, (2000)
16. Musser, M. , E. , Dahlberg, S. , C. , Surface Science, 100, (1980)
17. Jian Ye, Hong-Zheng Chen, Mang Wang, Journal of Materials Science, 38, (2003)
18. Bortchagovsky, E. , G. , Kazantseva, Z. , I. , Thin Solid Films, 460, (2004)
19. Komolov, A. , S. , Moller, P. , J. , Applied Surface Science, 212-213, (2003)

20. Pan, Y. , L. , Chen, L. , B. , Wang, Y. , *Applied Physics A Materials Science & Processing*, (1997)
21. Tadayyon, S. , M. , Grandin, H. , M. , Griffiths, K. , *Organic Electronics*, 5, (2004)
22. Young-Geun Park, Teruo Kanki, *Solid State Electronics*, 47, (2003)
23. Varghese Shaji, Mercy Iype, E. , J. , Mathew, Menon, C. , S. , *Materials Letters*, 56, (2002)
24. Kopelman, R. , *J. Phys. Chem.* , 2196, (1976)
25. Pawlowski, G. , Hanack, M. , *Synthesis*, 287, (1980)
26. Schneider, O. , Hanack, M. , *Angew. Chem. Int. Ed.* 19, (1980)
27. Iyechika, Y. , Yakushi, K. , Ikemoto, *Acta. Cryst. B*38, 766, (1982)
28. Bube, *Photoelectrical Properties of Semiconductors*, 1992
29. W. Huber, A. L. Fahrenbruch, C. Forymann, *J. Appl. Phys.* 54, 4038, (1983)
30. H. C. Card, E. S. Yang, *IEEE Trans. Electron. Devices* ED-24, 397, (1977)
31. C. H. Seager, *J. Appl. Phys.* 52, 3960, (1981)
32. J. Y. Seto, *J. Appl. Phys.* 46,5247, (1975)
33. Y. Y. Ma, R. H. Bube, *Electrochem. Soc.* 124, 1430, (1977)
34. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley,NY, (1969)
35. D. V. Lang, *J. Appl. Phys.* 45, 3023, (1974)
36. F. Capasso, K. Mohammed, A.Y. Cho, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2303, (1986)
37. F. Capasso, S. Data, *Physics Today*, Feb. 1990
38. R. A. Street, *J. Non-Cryst. Soldids*, 77, (1985)

ÖZGEÇMİŞ

1981’da Samsun’da doğan Dilek Dünder ilk ve orta tahsilini bu şehirde tamamlamıştır. 2003 yılında Marmara Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun olup aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri bölümünde halen devam ettiği yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2005 yılından bu yana TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Teknolojileri Grubunda çalışmaktadır.