

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**ORGANİK BOYA ESASLI NANOKRİSTAL
YAPILI İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ**

Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 625.05.04

Sunuş Tarihi: 15.05.2006

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sıddık İÇLİ

Ceylan ZAFER tarafından Doktora tezi olarak sunulan “**Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi**” başlıklı bu çalışma, E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve **15.05.2006** tarihinde yapılan tez savunma sınavında oybirliği / oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Sıddık İÇLİ

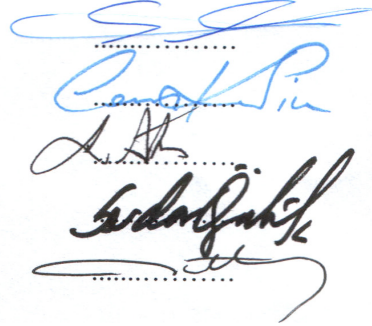
Raportör Üye : Yrd. Doç. Dr. Canan VARLIKLI

Üye : Prof.Dr. Levent ARTOK

Üye : Doç.Dr. Serdar ÖZÇELİK

Üye : Yrd.Doç. Dr. Şule ERTEN

İmza



ÖZET

ORGANİK BOYA ESASLI NANOKRİSTAL YAPILI İNCE FİLM GÜNEŞ PİLİ ÜRETİMİ

ZAFER, Ceylan

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Sıddık İÇLİ

Mayıs, 2006, 132 sayfa

Bu tez çalışmasında, organik boya esaslı nano-kristal yapılı incefilm güneş pillerinde ve organik güneş pillerinde (plastik güneş pillerinde) kullanılabilecek yeni perilen türevi organik boyaların ve rutenyum bipiridil türevi organometalik boyaların elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. İncelenen boyalar dört ana sınıfta değerlendirilmiştir: perilendiimid (PDI), perilenmonoimid (PMI), perilenmonoanhidrid (PMA) ve rutenyum bipiridil türevleri. Perilen türevi boyalar ile OGP’lerde standart şartlar altında %0,65 verim elde edilirken, plastik güneş pillerinde verim %0,35 olarak bulunmuştur. Yeni dimer rutenyum kompleksi KO–20 ile ise OGP’lerde %6,58 verim katıhal OGP’lerde ise %2,1 verim elde edilmiştir. Elde edilen pil verimleri ile boyaların redoks potansiyelleri arasındaki ilişki açıklanmıştır. İncelemeler UV-Vis soğurma ve floresans spektrumları, boyaların redoks potansiyelleri, AFM ve SEM mikroskopi teknikleri kullanılarak elde edilen görüntüler, akım-gerilim (I-V) ölçümleri ve monokromatik foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organik boya esaslı güneş pili, plastik güneş pili, nano-kristal titanyumdioksit, perilen, rutenyum bipiridil, politiyofen, iletken polimer, elektron transfer.

ABSTRACT**ORGANIC DYE SENSITIZED NANOCRYSTALLINE THIN
FILM SOLAR CELL PRODUCTION**

ZAFER, Ceylan

PhD Thesis, Solar Energy Institute

Supervisor: Prof.Dr. Sıddık İÇLİ

May, 2006, 132 pages

In this thesis, the electrochemical and photovoltaic properties of new perylene derivative organic dyes and ruthenium bipyridyl derivative organometallic dyes were investigated on dye sensitized solar cells (DSSC). Investigated dyes have been utilized in four groups: Perylenediimides (PDI), perylenemonoimides (PMI), perylenemonoanhydrides (PMA) and ruthenium complexes. In DSSCs from perylene derivative dyes under standard conditions 0.65% conversion efficiency was obtained. While in the organic solar cells (plastic solar cells) efficiency is 0.35%. Also, with new dimer ruthenium complex KO-20 in DSSCs overall efficiency is 6,58%. On the other side in solid-state DSSCs the efficiency is 2,1% under AM1.5 conditions. Relations between the obtained cell efficiencies and redox potentials of the dyes were presented. Investigations were done according to results of UV-Vis absorption and fluorescence spectra, redox potentials of the dyes, AFM and SEM images, current-voltage (I-V) measurements and incident photon to current conversion efficiency (IPCE) measurements.

Keywords: Dye sensitized solar cell, plastic solar cell, nanocrystalline titanium dioxide, perylene, ruthenium bipyridyl, polythiophene, conducting polymer, electron transfer.

TEŞEKKÜR

Bilim adamı olma yolundaki kapıyı aralayarak, bu yola ilk adımımı atmamı sağlayan ve bütün çalışmalarımnda değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve ihtiyacım olan her türlü olanağı bana sağlayan saygıdeğer hocam Prof.Dr. Sıddık İÇLİ'ye teşekkürü borç bilirim.

Araştırmalarımndaki en güncel gelişmeleri ve teknolojik imkanları bana sunarak çalışmalarımnda bana ışık tutan Prof.Dr. N.Serdar SARIÇİFTÇİ ve Prof. Dr. Michael GRÄTZEL'e teşekkür ederim.

Sağladığı burs ile bana doktora çalışmalarım boyunca destek olan TÜBİTAK'a ve Organik Güneş Pilleri projesi kapsamında sağladığı her türlü olanaklar ile çalışmalarımna destek olan ŞİŞECAM ile değerli yöneticileri Dr.Yıldırım TEOMAN, Dr. Baha KUBAN ve Nedim ERİNÇ'e teşekkür ederim.

Paylaştıkları fikirleri ve sıcak arkadaşlıkları ile her zaman yanımda olan Fotokimya Grubunun tüm üyelerine, özellikle sentezlemiş oldukları maddeleri ile tezime katkıda bulunan Mahmut KUŞ, Kasım OCAKOĞLU, Haluk DİNÇALP, Canan VARLIKLI, Gülşah TÜRKMEN ve Hanife BİNER'e ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren anne ve babama, saygı ve sevgisiyle her zaman yanımda olan sevgili kardeşim Bayram'a ve doktora çalışmalarım süresince bana engin bir sabır gösteren her zaman arkamda var olduğunu bildiğim ve varlığından güç aldığım eşim Aynur'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Mayıs 2006

Ceylan ZAFER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosil Yakıtlarını Yenilenebilir Enerjiler ile Değişirme	1
1.2. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi	3
1.3. Fotovoltaik Teknolojiler	4
1.3.1. Tek Kristal ve Çok Yapılı Kristal Silisyum Güneş Pilleri.....	4
1.3.2. İnce Film Güneş Piller	4
1.3.3. III-V Yarıiletkenleri.....	5
1.3.4. Fotoelektrokimyasal Güneş Pilleri	5
1.3.5. Organik Güneş Pilleri	6
2. ORGANİK BOYA ESASLI NANO-KRİSTAL YAPILI İNCE	
FİLM GÜNEŞ PİLLERİ.....	8
2.1. Geniş Bant Aralıklı Yarı İletkenlerin Görünür Bölgede	
Duyarlaştırılması	8

İÇİNDEKİLER (Devamı)

Sayfa

2.2. Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı TiO_2 Güneş Pili Yapısı ...	9
2.3. DSSC Çalışma Prensibi	11
2.4. TiO_2 / Boya / Elektrolit Ara Yüzeyinde Meydana Gelen Elektron Transfer Reaksiyonları.....	13
2.5. Boyalar.....	15
2.6. Nano-kristal Elektrotlar	17
2.6.1. Oksit Yarıiletkenler	17
2.6.2. Nano-kristal Yapılı TiO_2 Elektrot Eldesi	18
3. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ	21
3.1. İletken Polimerler	22
3.2. Konjüge Polimerlerde Fotovoltaik Etki.....	23
3.3. Organik Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri.....	25
3.4. Işık Etkisiyle Serbest Yüklerin Oluşumu	27
3.5. Donör/Akseptör Malzemeler	31
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. Organik Boya Esaslı Güneş Pilleri:	34
4.1.1. Şeffaf İletken Oksit (TCO) Kaplı Elektrotlar:	34
4.1.2. TiO_2 Kolloidal Çözelti Sentezi ve Pasta Hazırlanması.....	34

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Elektrotların Kaplanması ve Boya Adsorplanması.....	38
4.1.4. Sensör Boyalar.....	39
4.1.5. Karşıt Elektrotun Pt Kaplanması:	40
4.1.6. Pil Üretimi	41
4.2. Katı-Hal Organik Boya Esaslı Nano-Kristal TiO ₂ Güneş Pili	42
4.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	42
4.2.2. Boya Adsorplanması.....	44
4.2.3. Boşluk iletken malzemenin hazırlanması ve pilin tamamlanması. 44	
4.2.4. Sayıcı Elektrotun Kaplanması	46
4.3. Organik (Plastik) Güneş Pilleri.....	47
4.3.1. FTO / TiO ₂ / Aktif Tabaka /Au Sistemi	47
4.3.2. D/A Aktif Tabakanın Hazırlanması ve Kaplanması.....	48
4.3.3. ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al Sistemi	50
4.4. Fotovoltaik Özelliklerin İncelenmesi	52
4.5. Spektroskopik Yöntemler	59
4.6. Elektrokimyasal Ölçümler	59
4.7. Morfoloji ve Mikroskobik Analiz Yöntemleri	61
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	62

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
5.1. Organik Boya Esaslı Nano-Kristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilleri.....	62
5.1.1. Perilendiimid (PDI) Esaslı OGP'ler	64
5.1.2. Perilenmonoimid (PMI) Esaslı OGP'ler.....	72
5.1.3. Perilenmonoanhidrit (PMA) Esaslı OGP'ler	83
5.1.4. Rutenyum Kompleksi Esaslı OGP'ler	86
5.2. Katı-Hal Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilleri (Katı Hal OGP)	91
5.2.1. Moleküler Boşluk İletken Malzemeli Katı Hal Organik Boya esaslı nanokristal TiO_2 güneş pilleri.....	91
5.2.2. Polimer Boşluk İletken Maddeli Katı Hal Organik Boya Esaslı Nanokristal TiO_2 Güneş Pilleri.....	93
5.3. Organik Güneş Pilleri (Plastik Güneş Pilleri).....	98
5.3.1. FTO / TiO_2 / Aktif Tabaka /Au Sistemi:	99
5.3.2. ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al Sistemi	105
6. SONUÇLAR	108
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Organik Boya Esaslı Güneş Pili'nin şeması	10
Şekil 2.2. Organik Boya Esaslı Güneş Pili'nin çalışma prensibi	11
Şekil 2.3. Organik Boya Esaslı Güneş Pili'nde TiO_2 / Boya / Elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar.....	14
Şekil 3.1. Organik yarıiletkenle mekanik ve işlenebilme özelliklerine göre sınıflandırılmaları.....	26
Şekil 3.2. Düzlemsel yapıli perilen diimidlerde mekanik özellikler, büyük ölçüde ana yapının içerdii atomlardan çok yan zincirin büyüklüğüne, konumuna ve sayısına bağılıdır (S. Demmig and H. Langhals 1988; Quante, H. 1996).	27
Şekil 3.3. İki farklı yarıiletken arasındaki ara yüzey a) yük transferini kolaylaştırmaktadır (D/A ara yüzeyi), b) enerji transferini kolaylaştırmaktadır (eksiton ayrışması yok). Ne tür bir ara yüzey oluşacağı, HOMO ve LUMO enerji seviyelerine ve hangi yönde bant eğilmesi meydana geldiği ile belirlenmektedir. İkinci olarak da Fermi düzeyinin konumu ile belirlenmektedir.	29
Şekil 4.1. Sıyırma yöntemi ile TiO_2 kaplanması.....	37
Şekil 4.2. OGP'lerde kullanılan boyaların genel yapıları.	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 4.3. Organik boya esaslı güneş pili şeması.	42
Şekil 4.4. Boşluk iletken malzeme olarak kullanılan Spiro-OMeTAD'ın kimyasal yapısı.	46
Şekil 4.5. Katı-hal organik boya esaslı TiO ₂ güneş pilinin şeması	47
Şekil 4.6. Organik güneş pili üretimi için elektrotun hazırlanması ve maske ile metal elektrot kaplanması.	49
Şekil 4.7. Gözeneksiz bariyer TiO ₂ tabakalı organik güneş pilinin şeması	49
Şekil 4.8. Organik güneş pilinin yapısı.	51
Şekil 4.9. Organik boya esaslı güneş piline denk elektriksel devre şeması.	52
Şekil 4.10. Güneş pilinin akım-gerilim (I-V) grafiği.	54
Şekil 4.11. Hava Kütlesi (AM) kavramının şematik gösterimi.	57
Şekil 5.1. a) 100 nm kalınlığındaki gözeneksiz TiO ₂ filminin AFM görüntüsü, b) 8 µm kalınlığındaki gözenekli TiO ₂ filminin AFM görüntüsü, c) 8 µm kalınlığındaki gözenekli TiO ₂ filminin SEM görüntüleri d) 450°C'de 30 dakika sinterlenmiş olan gözenekli TiO ₂ filminin XRD spektrumu.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 5.2. OGP’lerde kullanılan PDI türevleri	65
Şekil 5.2 (Devam): OGP’lerde kullanılan PDI türevleri	66
Şekil 5.3. PDI-2’nin a) 5.10^{-5} M’lık asetonitril çözeltisinin ve 2µm kalınlığındaki nc-TiO ₂ filmi üzerine adsorplanmış halinin normalize absorpsiyon spektrumu, b) 458 nm uyarılma dalgaboyundaki floresans emisyon spektrumu.	67
Şekil 5.4. PDI-2’ye ait düngüsel voltamogram. Referans Elektrot: Ag/AgCl , Sayıcı Elektrot: Pt tel, Çalışma Elektrodu: Camısı Karbon Elektrot (GCE), Tarama Hızı: 50 mV/s, Destek elektroliti: 0,1 M TBA ⁺ (PF ₆) ⁻ asetonitril çözeltisi.....	68
Şekil 5.5. a) PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4 b) PDI-5 ve PDI-6 ile üretilmiş OGP’lerin 100 mW/cm ² ışınım ve AM 1.5 solar simülator altındaki I-V grafikleri.	70
Şekil 5.6. PDI-1 ile üretilmiş OGP’nin IPCE spektrumu.....	71
Şekil 5.7. PMI-1’in 5.10^{-5} M asetonitril çözeltisinin normalize absorpsiyon ve 456 nm uyarılma dalga boyunda floresans emisyon spektrumu.	73
Şekil 5.8. a)PMI-2 ve b)PMI-5’in döngüsel voltamogram.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 5.9. OGP'lerde kullanılan PMI türevi boyaların kimyasal yapıları	77
Şekil 5.10: FTO/ TiO ₂ (10+4)/PMI-1 / LiI+I ₂ +MPN/ Pt/ FTO sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm ² , I _{sc} : 4,1 mA/cm ² , V _{oc} : 251 mV, FF: 0,58 , η (%): 0,6	78
Şekil 5.11. FTO/TiO ₂ (10+4)/PMI-2 / I ⁻ /I ³⁻ / Pt/FTO sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği. Elektrolit 0,6M BMII+0,1 M LiI+0,05M I ₂ çözücü MPN	79
Şekil 5.12. FTO/ TiO ₂ (10+4) /PMI-3 / LiI+I ₂ +MPN/ Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm ² , I _{sc} : 2,24 mA/cm ² , V _{oc} : 272 mV, FF: 0,6 , η (%) : 0,37	80
Şekil 5.13. FTO/ TiO ₂ (10+4) /PMI-4 / LiI+I ₂ +MPN/ Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm ² , I _{sc} : - 1,08 mA/cm ² , V _{oc} : 217 mV, FF: 0,63, η (%) : 0,21	81
Şekil 5.14. FTO/ TiO ₂ (10+4) /PMI-5 / LiI+I ₂ +MPN/ Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm ² , I _{sc} : 0,156 mA/cm ² , V _{oc} : 129 mV, FF: 0,47 , η (%) : 0,03	82
Şekil 5.15. OGP'lerde kullanılan PMA-1'in kimyasal yapısı.....	84

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

- Şekil 5.16. PMA-1'in kloroform çözeltisinin UV-Görünür bölge soğurma spektrumu ve 480nm uyarılma dalga boyundaki flöresans emisyon spektrumu 85
- Şekil 5.17. PMA-1'in döngüsel voltammogram. $E_{red} = -0,84V$, $E_{ox} = 1,20 V$, $E_{Fc} = 0,41V$, Referans elektrot: Ag/AgCl. 85
- Şekil 5.18. FTO/TiO₂(10+4)/PMA-1 / I/I^3 / Pt/FTO sisteminin I-V grafiği. Elektrolit 0,6MBMII+0,1MLiI+0,05M I₂ çözgen MPN 86
- Şekil 5.19. Yeni dimer rutenyum kompleksi KO-20. 88
- Şekil 5.20. KO-20'nin etanoldeki UV-Vis soğurma spektrumu. 88
- Şekil 5.21. KO-20'nin döngüsel ve diferansiyel puls voltammogramları. Sayıcı Elektrot: Ag tel, Çalışma Elektrodu: Pt disk, Referans Elektrot: Ag disk, Elektrolit: 0,1M TBA⁺ PF₆⁻ in MeCN, Tarama hızı: 0,1 V/s 89
- Şekil 5.22. EPFL de Prof. Gratzel ve grubu tarafından sentezlenen OGP'lerde en yüksek verimli rutenyum kompleksleri a) Z-907 b) N-719 89

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

- Şekil 5.23. FTO/ TiO₂ (10+4) /KO-20 / 0.6M PMII+0.1M I₂+0.5M TBP +MeCN / Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm², I_{sc}: 14 mA/cm², Voc: 650 mV, FF: 0,72, η : %6,58. IPCE : %70 (520nm) 90
- Şekil 5.24. Boşluk iletken madde olarak spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı Katı-hal OGP kesitinin SEM görüntüsü..... 92
- Şekil 5.25. FTO / CL-TiO₂ / nc-TiO₂ / KO-20 / Spiro-OMeTAD / Au sisteminin I-V grafiği. Aktif alan: 0,116 cm², I_{sc}: 4,57 mA/cm², Voc: 717 mV, FF: 0,63, η (%) : 2,1 93
- Şekil 5.26. Boşluk iletken malzemeler P3OT ve P3HT'nin kimyasal yapıları..... 94
- Şekil 5.27. ITO/TiO₂/PDI/HTM/Al sisteminin enerji diyagramı..... 95
- Şekil 5.28. a) ITO/TiO₂/PDI-1/PT/Al b) ITO/TiO₂/N-719/PT/Al c) ITO/TiO₂/PDI/P3HT/LiF/Au d) ITO/TiO₂/ N-719/ P3HT/LiF/Au sistemlerinin akım-voltaj (I-V) grafikleri 96
- Şekil 5.29. EP-PDI ve Abiper'in kimyasal yapıları. 101
- Şekil 5.30. EP-PDI ve Abiper'in döngüsel voltamogram 102

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Sayfa

Şekil 5.31. FTO/CL-TiO ₂ /Abiper:P3HT (20:80)/Au sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği.	103
Şekil 5.32. FTO/CL-TiO ₂ /EP-PDI:P3HT (80:20)/Au sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği.	104
Şekil 5.33. a) PDI-7'nin kimyasal yapısı, b) ITO/PEDOT/P3HT:PDI-4(1:4)/LiF/Al organik pil sisteminin 100 °C de 10 dakika ısıtıldıktan sonra AFM görüntüsü, c) Döngüsel voltamogram.	106
Şekil 5.34. ITO/PEDOT/P3HT:PDI-4(1:4)/LiF/Al organik pil sisteminin 100 °C de 10 dakika ısıtıldıktan sonrası ve öncesinde a) I-V ve b) IPCE grafikleri.	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Kullanılan iletken şeffaf oksit kaplı cam elektrotların özellikleri.....	34
Çizelge 5.1: PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4, PDI-5, PDI-6'nin redoks potansiyelleri.	68
Çizelge 5.2: PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4 ile üretilmiş OGP'lerin 100 mW/cm ² ışınım ve AM 1.5 solar simülör altındaki I-V ölçüm sonuçları ve verimleri.....	71
Çizelge 5.3. PMI'lerin redoks potansiyelleri.	77
Çizelge 5.4: PMI-1, PMI-2, PMI-3, PMI-4 VE PMI-5 ile üretilmiş OGP'lerin 100 mW/cm ² ışınım ve AM 1.5 solar simülör altındaki I-V ölçüm sonuçları ve verimleri.	83
Çizelge 5.5. PDI-1'in spektroskop verileri. λ (nm), ϵ (mol ⁻¹ cm ⁻¹).	95
Çizelge 5.6. Katı hal OGP'lerin 80 mW/cm ² AM 1.5 ışınım şiddetinde fotovoltai özellikleri.	97
Çizelge 5.7: Organik güneş pillerinde kullanılan PDI'lerin redoks potansiyelleri.	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$h\nu$	Işık (foton)
λ	Dalgaboyu
η	Toplam pil verimi
$^{\circ}\text{C}$	Selsius derece
Φ_f	Fluoresans kuantum verimi
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Ag/AgCl	Gümüş / gümüş klorür elektrot
BET	Brunauer- Emmett-Teller analizi
CB	İletkenlik bandı
CL-TiO ₂	Gözeneksiz bariyer TiO ₂ tabakası
CV	Döngüsel voltametri
dcbpy	2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboksilik asit
DMF	Dimetilformamid
EA	Elektron ilgisi
E_f	Fermi düzeyi
E_G	Bant aralığı
eV	Elektron volt
EQE	Dışsal kuantum verimi
FF	Dolum faktörü
FTO	Flor katkılı kalay oksit
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
$\text{I}^- / \text{I}_3^-$	İyodür / triiyodür redoks çifti

SİMGELER VE KISALTMALAR (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
IPCE	Foton-akım dönüşüm verimi
IP	İyonlaşma Potansiyeli
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit
I_{sc}	Kısa devre akımı
I_{mpp}	Maksimum güç noktasındaki akım
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
M, mM	Molar, milimolar
MPP	Maksimum güç noktası
μs , ms	Mikrosaniye, milisaniye
μ_e ve μ_h	Elektron ve boşluk hareketliliği
nm, μm	Nanometre, mikrometre
PL	Foto-lüminesans
PDI	Perilendiimid
PMI	Perilenmonoimid
PMA	Perilenmonoanhidrit
SCE	Doygun kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBAPF ₆	Tetrabütilamonyum heksaklorofosfat
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
nc-TiO ₂	Nanokristal yapılı titanyum dioksit
TTIP	Titanyum tetra izo-propoksit
VB	Değerlik bandı
V_{oc}	Açık devre gerilimi
V_{mpp}	Maksimum güç noktasında ki gerilim

1. GİRİŞ

1.1. Fosil Yakıtlarını Yenilenebilir Enerjiler ile Deęiřtirme

Dünya ekonomisi bu hızla büyüdükçe ve gelişmekte olan ülkelerin endüstrileşmesi devam ettikçe dünya enerji tüketimi çok hızlı bir şekilde artmaktadır. Ekonomik büyüme, kullanılabilir enerji kaynakları ile doğrudan bağlantılıdır. Bu enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtlarından gelmektedir. Fosil yakıtları yenilenebilir enerji kaynakları değildir. Bu nedenle alternatiflerinin bulunması gerekmektedir. İlave olarak, fosil yakıtlarının çevre üzerinde çok büyük olumsuz etkileri vardır. Bu olumsuz etkiler dünya iklimini çok hızlı bir şekilde değiştirmektedir. İklimdeki bu olumsuz değişme gelecek nesillerin hayat kalitesini düşürecektir. Açıkça bu faktörler 1970'lerdeki petrol krizi ile birlikte, petrol ve gazı daha az bağımlı yeni enerji kaynakları için arayış içine girmemizin gerekliliğini göz önüne koymaktadır.

Diğer taraftan, geleneksel enerji üretim yöntemleri bugün çevre kirliliğinin önemli nedenlerinden biridir ve bu yöntemlerde kullanılan fosil yakıtların tüketiminin, çevre konusundaki uluslararası taahhütler nedeni ile azaltılması gündemde olan bir konudur. Ayrıca, fosil yakıtların bir süre sonra tükeneyeği gerçeği de bilinmektedir. Bütün gelişmiş ülkeler çevre-dostu, yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmaya olağanüstü bir önem vermektedir. Bu yönüyle gelecek yüzyıl, güneş ve onun türevleri ile diğer tükenmez ve temiz enerji kaynakları kullanımında atılım yapılacak bir yüzyıl olma görünümündedir.

Ancak, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilen bu alternatif kaynaklardan yararlanılması, hidrolik enerji dışında,

teknolojik gelişimlerinin yeniliği ve geleneksel kaynaklarla ekonomik açıdan rekabet edebilme güçlükleri nedeniyle, bugüne kadar arzulanan düzeye ulaşamamıştır. Bununla birlikte, jeotermal, pasif güneş, rüzgar ve modern biyokütle enerjisi teknolojileri, bugün dünya enerji pazarlarında yer almaya başlamıştır. Enerji bitkileri, foto-voltaik ve denizde rüzgar enerjisi teknolojilerindeki Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir. Yeraltında ısı enerjisi depolaması, özellikle gelişmiş ülkelerde hızlı bir yaygınlaşma sürecine girerken, hidrojen enerjisi teknolojisinde yoğun araştırmaların sürdürüldüğü gözlenmektedir. Genel görüş şudur ki, gelecekteki enerji ihtiyacını karşılamak için çevreye karşı daha duyarlı yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmalıdır.

Shell Uluslararası Petrol Şirketi, 2025 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerjisine katkısının, fosil yakıtların bugünkü katkısının yarısı ve hatta üçte ikisi kadar olacağını beklendiğini açıklamıştır. Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), iklim değişikliği üzerindeki etkileri azaltıcı nitelikte enerji temin imkanları konusundaki 1995 yılı değerlendirmesinde, bu oranı beşte iki olarak öngörmektedir.

Avrupa Birliği, 2010 yılı için yenilenebilir enerji alanındaki stratejik hedeflerini şöyle belirlemiştir: 1,000,000 fotovoltaiik çatı (1000 MWp), 10,000 MW ilave rüzgar enerjisi kapasitesi, 10,000 MWth ilave biyokütle enerjisi kapasitesi enerji ihtiyacının tamamını yenilenebilir kaynaklardan sağlayacak pilot bölgelerin oluşturulması (1500 MW'lık bir artış). Bu hedeflerin gerçekleşmesi ile, CO₂ emisyonlarında yıllık toplam 402 milyon tonluk bir düşüş sağlanacağı belirtilmektedir.

Fotovoltaikler, bu ihtiyacın önemli bir kısmını karşılayabilecektir. Her yıl Dünya yüzeyi, mevcut enerji kaynaklarının (kömür, petrol, doğal gaz, uranyum) 10 katı kadar güneş enerjisi almaktadır. Bu enerji, tüm dünyanın yıllık enerji tüketiminin 15000 katıdır. Bu devasa ve kullanıma hazır tertemiz enerji kaynağı, çözmeye çalıştığımız enerji problemi için çok güçlü bir adaydır.

Güneş enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümü doğanın enerji çevrimine en uygun yoldur. Güneş pilleri ile elektrik enerjisi son kullanıcıların yakınında üretilebilmekte bu da taşıma kayıplarını ve masraflarını ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca güneş panelleri gürültüsüz, toksik olmayan, sera gazı yayımı olmayan ve bakım gerektirmeyen bir teknolojidir.

1.2. Güneş Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Fotovoltaik olay ilk olarak 1839'da Becquerél tarafından gözlenmiştir. Becquerél, elektrolit çözeltisi içerisine batırılmış gümüş çubuklar üzerine ışık düşmesiyle akım oluşumunu gözlemlemiş ve bunu rapor etmiştir (Becquerél 1839). Fotovoltaik olay daha detaylı olarak 1877'de Adams ve Day tarafından tanımlanmıştır. Onlar, selenyum elektrodu ışığa tutarak akım üreten foto-voltaj gözlemlemişlerdir (Adams ve Day 1876).

Çok önceleri fotovoltaik piller, metal / yarıiletken ara yüzeyinden meydana gelmekteydiler. Bunların verimleri çok düşüktü. Bunun nedeni, fotovoltaik etkiyi azaltan göreceli olarak oldukça büyük karanlık akım idi. Sonraları, yarıiletken / yarıiletken ara yüzeylerinin daha iyi verim verdiği gözlemlendi. p-n eklemine sahip bu piller ilk olarak 1941'de Ohl

tarafından silika kullanılarak rapor edildi (Ohl 1941). 1954'te bugünkü silisyum güneş pillerinin müjdecisi pil Chapin tarafından üretildi (Chapin et al 1954). Bu pilden %6 verim elde edilmiş ve o dönemde oldukça büyük ilgi uyandırmıştır. Güneş pilleri o dönemde, hemen uzay araçlarında kullanım alanı bulmuştur. Uzay çalışmalarında kullanımı güneş pili teknolojisinin çok hızlı gelişmesini sağlamıştır. Henüz daha 1960'ların başlarında verimleri %15'i bulmuştur. Şu anda mevcut güneş pillerinde dünya rekoru %24'tür.

1.3. Fotovoltaik Teknolojiler

1.3.1. Tek Kristal ve Çok Yapılı Kristal Silisyum Güneş Pilleri

Silisyumun neden PV sektöründe ana unsur olduğu sorusunun cevabı, yüksek kalitede Si yarıiletken endüstrisi tarafından büyük miktarlarda üretilmekteydi. Kristal Si göze üretimi ileri düzeyde yarıiletken teknolojisidir ve aynı oranda pahalı bir teknolojidir. Si göze üretiminin maliyeti, modül üretiminin %50'sine eşdeğerdir (Goetzberger & Hebling 2000). Si güneş pili teknolojisi için önemli bir soru, yüksek saflıkta Si eldesidir. Açıkça görülmektedir ki, üretim maliyetlerinin azaltılması sadece üretim hacmini arttırmakla mümkün olacaktır.

1.3.2. İnce Film Güneş Piller

Birinci nesil güneş pili teknolojisi deyimi genellikle kristal silisyum güneş pilleri için kullanılmaktadır. İkinci nesil güneş pilleri denildiğinde ise, amorf silisyum (a-Si), Kadmiyum Tellür (CdTe), Bakır indiyum galyum diselenür (CIGS) ve ince film kristal silisyum gibi ince film

güneş pilleri ifade edilmektedir. İnce film güneş pillerinin üretimine başlanmasındaki en büyük sebep, daha düşük üretim maliyetleriydi. Silisyum güneş pili panelleri 100 cm² alana sahip bağımsız güneş gözelerinden meydana gelirken, ince film güneş pilleri ise çok daha geniş alanlarda üretilebilmekte, bu da büyük ölçekli üretimler için maliyeti düşüren bir faktördür.

Ayrıca, direk bant aralıklı yarı iletken malzemelerde olduğu gibi, ince film yarı iletken malzemeler silisyuma göre çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bu nedenle de 1 µm kalınlığında bir yarı iletken filmi yeterli olmaktadır. Silisyum güneş pillerinde ise bunun 100–1000 katı daha kalın bir filme ihtiyaç vardır. Bu açıdan, pahalı yarıiletken malzeme kullanımı azaltılmış olmaktadır (Halme 2002).

1.3.3. III-V Yarıiletkenleri

GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb ve InP gibi yarıiletkenler optimuma yakın bant aralığına sahip, güneş pilleri için ilginç malzemelerdir. Bu malzemeler aşırı derecede pahalıdır ve performansın maliyetten daha önemli olduğu uzay çalışmaları gibi çok özel amaçlarla kullanılmaktadır.

1.3.4. Foto-elektrokimyasal Güneş Pilleri

Maalesef, silisyum güneş pilleri, geri yük transferini önlemek amacıyla çok saf malzemeden üretilmeleri gerekmektedir. Bu nedenle de maliyetler oldukça yükselmektedir. Bu tür güneş pillerinin geniş uygulama alanı bulamaması maliyetlerinin çok yüksek olması sebebiyledir. Bu sebeple acil olarak daha ucuz malzemelerden ve kolay

yolla üretilebilecek fotovoltaik sistemlere ve malzemelere ihtiyaç vardır. Bu tür güneş pillerine en kuvvetli adaylardan biri de foto-elektrokimyasal güneş pilleridir.

1839'da Becquerel'in fotovoltaik etkiyi keşfettiği deneyde kullandığı sistem aslında en eski fotovoltaik pil olan foto-elektrokimyasal güneş pilidir. Foto-elektrokimyasal güneş pilinde fotoaktif tabaka olarak yarıiletken-elektrolit eklemi kullanılmaktadır. Bu tür eklemlerle ilgili ilk raporlar 1960'ların sonlarında yayınlanmıştır. Maalesef uygun bant aralığına sahip yarıiletkenlerin kararlı olmadığı ve korozyona uğradığı gözlenmiştir. Bu sebepten dolayı bu tür güneş pilleri ile ilgili çalışmalar geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler ile sınırlı kalmıştır. Bu piller beklenen kararlılığı göstermiş fakat verimler çok düşük olmuştur.

Ancak, 1991 yılında İsviçre Federal Teknoloji Enstitüsünden Prof.Dr. Michael Grätzel, nano-kristal yapılı TiO_2 filmini rutenyum bipiridil kompleksi boyalar ile duyarlaştırarak oluşturduğu foto-elektrokimyasal pil sistemi ile %10 verim elde etmiştir (Grätzel ve O'Regan 1991).

1.3.5. Organik Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri fikri, kolaylıkla üretilebilen ve geniş alanlarda işlenebilen düşük maliyetli organik ve polimer fotovolataik malzemelerin gelişimi ile ortaya çıkmıştır. Bazı organik malzemeler ile güneş pili verimlerinde başarılı sonuçların elde edilmiş olması ve organik donör ve akseptör moleküller arasında yüksek verimli yük transfer proseslerinin ortaya konması son yıllarda organik güneş pilleri üzerine araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Güneş pillerinde

kullanılan organik malzemeler iletken polimerleri, boyaları, pigmentleri ve sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içerisinde iletken polimerler, foto fiziksel özellikleri en iyi bilinen ve çalışılan malzemelerdir (Sariciftci ve Heeger 1992).

2. ORGANİK BOYA ESASLI NANO-KRİSTAL YAPILI İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ

2.1. Geniş Bant Aralıklı Yarı İletkenlerin Görünür Bölgede Duyarlaştırılması

Geniş bant aralıklı yarıiletkenler, yüzeylerinde organik boyalar adsorplanarak görünür bölgeye duyarlı hale getirilebilirler. Duyarlı hale getirmenin temeli 19. yüzyılda fotoğraf tekniğinin geliştirilmesine dayanmaktadır. 1873'te Alman kimyacı Herman Vogel (West 1974), gümüş halojenür kristallerine uygun boyaların ilavesi ile bu kristaller yeşil ışığa duyarlı hale gelerek daha öncesine kıyasla çok daha gerçekçi fotoğraflar meydana gelmektedir. Fotoelektrotların ilk duyarlaştırılması ilk olarak Moser tarafından rapor edilmiştir (Moser, J. 1987). Daha önce, geniş bant aralıklı yarı iletkenlerin boya kullanarak görünür bölgeye duyarlı hale getirilmesi Fujihira (Fujihira et al, 1977) ve Anderson (Anderson et al. 1979) tarafından rapor edilmiştir.

Önceki bu çalışmalarda üretilen foto-elektrokimyasal piller çok düşük verimliydiler. Verimlerin bu denli düşük olmasının nedeni, tek kristal yarıiletken yüzeyinin, tek tabaka boya ile duyarlaştırılması sonucu soğurulan ışık miktarının çok az olmasıdır. Tek kristal elektrotun yüzeyinin birden fazla boya tabakası ile duyarlaştırılması daha fazla ışık soğurulması için alternatiflerden biriydi (Grätzel, M. 1995). Ancak, birden fazla boya tabakasının kullanılmasının, akım üretimine katkıda bulunmayacağı anlaşıldı. En dış tabakadaki boya molekülleri filtre görevi yaparak alt tabakalardaki boya moleküllerinin ışık soğurmasını önleyeceklerdir. Bu problemin çözümü, tek kristal tabaka yerine nano-

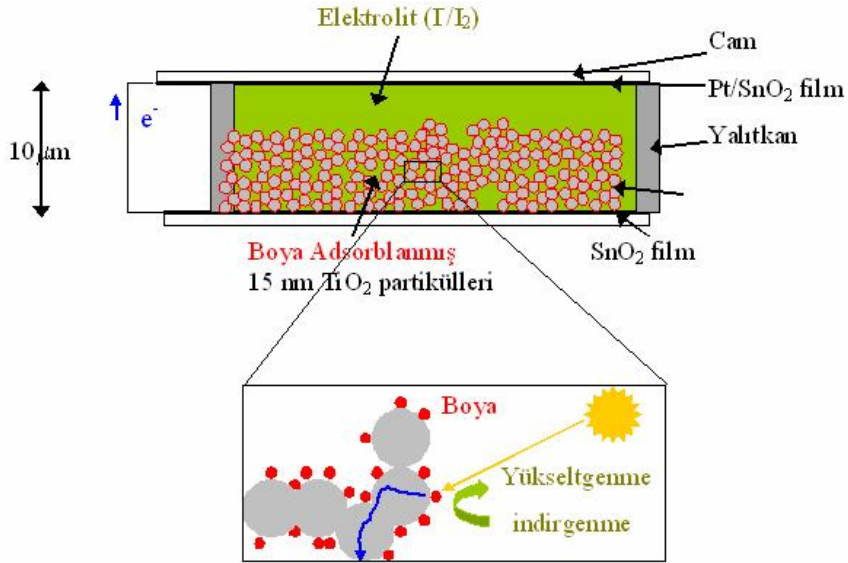
kristal yapılı film kullanarak çözülmüştür. Sol-jel kimyasındaki gelişmeler, nano-kristal yapıda şeffaf yarıiletken film üretmeyi mümkün kılmaktadır (Barbé et al. 1997). Kolloidal kristal taneciklerin boyutları, kolloidlerin sentezi sırasında kullanılan sıcaklık tarafından kontrol edilmektedir. Tanecikler arasındaki temas yüksek sıcaklıkta (~ 500 °C) gerçekleşen süreç ile sağlanmaktadır. Bu süreç sonunda çok geniş yüzey alanına sahip bir yapı oluşmaktadır. Örneğin, 10 μm kalınlığında ve 15 nm kristal boyutundan oluşan bir TiO_2 filminin etkin yüzey alanı, aynı alana sahip tek kristalden oluşan filmin etkin alanından yaklaşık 1000 kat daha fazladır. Yüzey alanındaki bu aşırı büyüme nano-kristal yapılı film yüzeyinde aynı oranda daha çok boya adsorplanmasına neden olmakta, bu da daha fazla görünür bölgede ışık soğurulmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, tek kristal TiO_2 elektrot, *cis*-di(thiocyanato)*bis*(2,2'-bipyridyl,4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (or $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$) boyası ile duyarlaştırıldığında ışığın %1'den daha az kısmını soğurmaktadır. Aynı boya ile nanokristal yapılı film duyarlaştırıldığında gelen ışığın %98'i soğurulmaktadır.

Bu sonuçlar ışığında, 1991'de Grätzel ve O'Regan %7 verimli güneş pillerini rapor etmişlerdir (O'Regan et al 1991). Bugün ise verim %11'e ulaşmıştır (Nazeeruddin et al. 2001).

2.2. Organik Boya Esaslı Nano-kristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilinin Yapısı

Boya sensörlü güneş pili, iletken cam yüzeyine kaplanmış nanokristal yapının (genelde TiO_2) organik boya ile duyarlaştırılması ile oluşturulan yarıiletken film (çalışma elektrodu, platin kaplı iletken cam

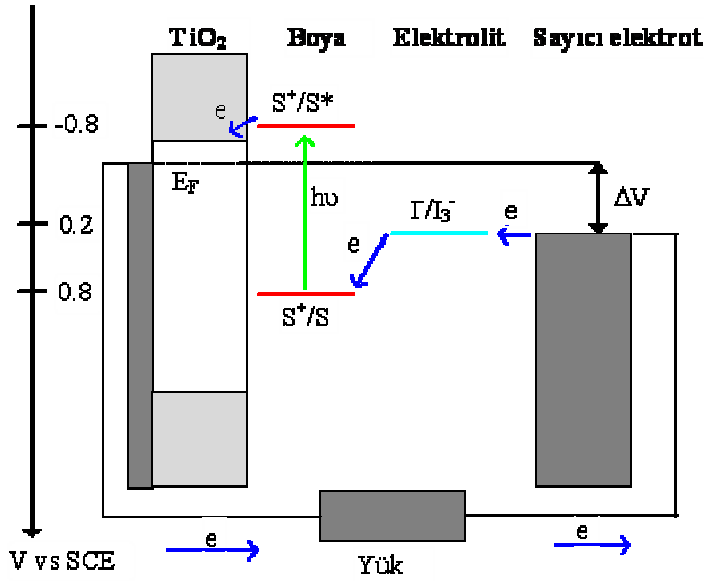
(sayıcı elektrot) ve çalışma elektrotu ile sayıcı elektrotu birbirine bağlayan ve TiO_2 tabaksının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemeden meydana gelmektedir. Sıvı elektrolitli pillerde, boşluk iletken malzeme, organik çözen içerisinde (genelde nitriller) iyodür / triiyodür ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$) redoks çiftinden meydana gelmektedir. Uçuculuğu yüksek çözgenli elktrolitlerde iyi bir yalıtım gerekmektedir. Şekil 2.1’de organik boya sensörlü güneş pilinin şeması verilmiştir. TiO_2 ’e alternatif olarak, ZnO (Rensmo et al. 1997) ve SnO_2 yarıiletkenleri de (Stergiopoulos et al. 2003) sıklıkla kullanılmaktadır. Hangi yarıiletkenin kullanılacağı kullanılan boya ile de doğrudan ilişkilidir. Ancak, verim açısından şu ana kadar en iyi sonucu TiO_2 vermiştir.



Şekil 2.1. Organik Boya Esaslı Nano-kristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilinin Yapısı.

2.3. Organik Boya Esaslı Nano-Kristal Yapılı İnce Film Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

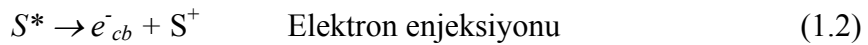
Şekil 2.2, organik boya esaslı güneş pili içerisinde meydana gelen elektron transfer sürecini göstermektedir. Organik boya esaslı güneş pilini meydana getiren malzemelerin indirgenme (LUMO) ve yükseltgenme (HOMO) enerji seviyeleri, elektron göçünün istenilen yönde ve istemli olarak gerçekleşmesine uygun olacak şekilde seçilmektedir.



Şekil 2.2. DSSC'nin çalışma prensibi

Organik boya esaslı güneş pilinin çalışmaya başlaması, ışığın nano-kristal titanyum oksit üzerine adsorblanmış olan boya molekülleri tarafından soğurulması ile olmaktadır. Işığı soğuran boya uyarılmış hale geçmektedir. Uyarılan boya molekülü bir elektronunu titanyum oksidin

iletkenlik bandına (CB) enjekte etmektedir. Enjekte edilen elektronlar, TiO_2 filmindeki nanokristal yapılı ağ boyunca ilerleyerek saydam elektroda ulaşmakta, buradan da dış devreye geçmektedirler. Bir elektronunu TiO_2 'in iletkenlik bandına aktarmasıyla oluşan boya katyonları redoks çifti içeren elektrolit tarafından nötral hale indirgenmektedir. Yükseltgenen elektrolit ise dış devre üzerinden platinlenmiş elektroda gelen elektron tarafından indirgenmektedir. Bu şekilde organik boya esaslı güneş pilinin çalışması sırasında net yük her zaman sıfırdır ve kimyasal olarak bir değişme meydana gelmemektedir. Meydana gelen bu redoks reaksiyonlarını aşağıdaki gibi eşitlikler ile gösterebiliriz. Bu elektron aktarım süreçleri sonunda foto-akım meydana gelmektedir. Organik boya esaslı güneş pilinde sürekli akım elde etmek için bu redoks reaksiyonlarının sürekli tekrarlanması gerekmektedir. Grätzel ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarda (Nazeeruddin et al. 1993), $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ esaslı TiO_2 güneş pili performansında belirgin bir düşme meydana gelmeden en az 10^7 adet devir yaptığı ölçülmüştür.



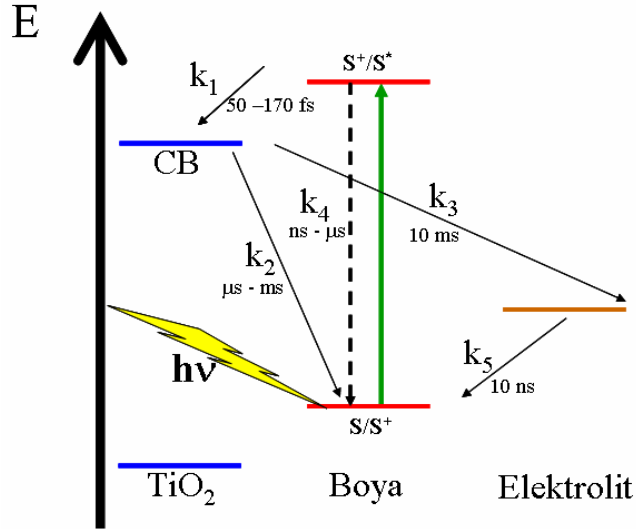
Organik boya esaslı güneş pilinden elde edilebilecek maksimum foto-voltaj, TiO_2 'in ışınım altındaki psödo-fermi düzeyi ile elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki Gibbs Serbest Enerji farkı ile belirlenmektedir.

2.4. TiO_2 / Boya / Elektrolit Ara Yüzeyinde Meydana Melen Elektron Transfer Reaksiyonları

Daha önce de belirtildiği gibi, 1.1 ile 1.4 arasındaki reaksiyonlar, foto-akım oluşmasından sorumlu reaksiyonlardır. Bunun dışında gerçekleşen birçok reaksiyon vardır ancak bunlar pil performansı üzerinde olumlu etkiye sahip değildir. Bu reaksiyonlar pil içerisindeki kayıplara neden olan reaksiyonlardır. Bunlardan en önemlisi, soğurulan ışığın kullanılamamasına neden olan uyarılmış haldeki boyanın ışımsız yolla veya ışımla yaparak temel hale geri dönmesidir. Kayıplara sebep olan diğer önemli reaksiyon ise, TiO_2 'in iletkenlik bandına enjekte edilmiş olan elektronun, boya katyonu (geri yük transferi) veya yükseltgenmiş haldeki redoks çifti ile birleşmesidir (karanlık reaksiyonu). Bu reaksiyonların tamamı TiO_2 / Boya / Elektrolit ara yüzeyinde meydana gelmekte ve aşağıda Şekil 2.3.'teki gibi gösterilebilmektedir.

Şekil 2.3.'teki reaksiyonların kinetikleri, pil performansı üzerinde kritik düzeyde etkilidirler. Uyarılmış haldeki boya kayıplarını önlemek ve TiO_2 in iletkenlik bandına daha etkin elektron transferi için (k_1) , (k_4) 'den daha hızlı olması gerekmektedir. Genel olarak, (k_4) değerleri 10^{-6} - 10^{-9} zaman aralığında iken, çok şanslı olarak (k_1) değeri çok daha kısadır. (k_1) genel olarak şu ana kadar bilinen en hızlı reaksiyonlardan biridir ve femto saniye (10^{-15} s) mertebesinde gerçekleşmektedir (Tachibana et al. 1996; Asbury et al. 1999; Benkö et al. 2002).

Yük geri transfer hızı, (k_2) son yıllarda birçok grup tarafından geniş bir şekilde çalışılmaktadır. Elde edilen sonuçlar arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Rapor edilen sonuçlar nano saniye



Şekil 2.3. DSSC’de TiO_2 / Boya / Elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar.

mertebeinden mili saniye mertebesine kadar giden bir aralıkta değişmektedir.

Ancak yük geri transfer hızı (k_2) elektron transfer hızından (k_1) çok daha yavaş olduğu çok iyi bilinmektedir. Bu sonucu destekleyecek birçok sebep ileri sürülmektedir. Süreçte yer alan orbitallerin yeterli düzeyde örtüşmemesi (overlap yapmaması) bunlardan biridir. James Durrant’ın çalışmaları mili saniye mertebesinde geri yük transfer hızı sonuçları vermiştir (Haque et al. 2000) ve bu aşırı yavaş geri yük transferini elektronun TiO_2 bant aralığındaki tuzaklarda tutulması ile açıklamaktadır (Nelson et al. 2001). Ayrıca yapılan çalışmalardan, (k_2) ‘nin TiO_2 üzerine uygulanan gerilime karşı aşırı duyarlı olduğu anlaşılmaktadır (Haque et al. 2000). TiO_2 üzerine uygulanan negatif gerilimle birlikte (k_2) dramatik bir şekilde artış göstermektedir.

Yüksek verimli güneş pilinde rejenerasyon reaksiyonu, (k_5) , geri yük transferi, (k_2) ile yarışmaktadır. Daha önce sıvı elektrolitli güneş pilleri ile yapılan çalışmalar bu durumun yüksek verimli boyalar (örn. $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$) için geçerli olduğunu ortaya koymaktadır (Nasr et al. 1998; Montanari et al. 2002). James Durrant tarafından bu boya kullanılarak nano-kristal TiO_2 ile yapılan çalışmalar, (0.5 M LiI and 0.05 M I_2) elektrolit ortamında rejenerasyon reaksiyonu, (k_5) , geri yük transferi, (k_2) ile TiO_2 üzerine uygulanan gerilim, pilin açık devre gerilimine yakın olduğu durumlarda yarışmaktadır ve (k_2) 1000 kata kadar artış göstermektedir. Bu nedenle, sıvı elektrolitli sistemlerde, pilin çalışma koşullarında, geri yük transfer reaksiyonu pilin verimini etkileyecek düzeyde güçlü değildir.

Tartışılacak son reaksiyon, TiO_2 in elektronları ile yükseltgenmiş haldeki redoks çifti arasındaki karanlık reaksiyondur, (k_3). Karanlık reaksiyonu, sıvı elektrolitli güneş pillerinde pilin gerilimini sınırlayan kayıp reaksiyonudur (Kebede et al 1999). TiO_2 'in yüksek yüzey alanı, aynı zamanda yarıiletkenle elektrolit arasında çok yüksek temas alanı oluşturarak olumsuz bir durum ortaya koymaktadır. Optimum çalışan bir pil sistemi için, elektronların TiO_2 den elektrolite kaçıışı minimize edilmelidir.

2.5. Boyalar

Organik boya esaslı güneş pillerinin yapımında kullanılmak amacıyla çok değişik boya sentezleri yapılmaktadır. Şu ana kadar organik boya esaslı güneş pillerinde kullanılan boya türleri arasında polipiridiller (O' Regan et al. 1991; Islam et al. 2003), porfirinler (Kay et

al. 1993; Cherian et al. 2000), ftalosiyeninler (Komori et al. 2003), kumarinler (Hara et al. 2003; Hara et al 2001), indolinler (Tamotsu H. et al. 2004) , konjüge polimerler (Gebeyehu D. et al. 2002) , perilenler (Ferrera and Gregg 2002) yer almaktadır. Ancak şu ana kadar en yüksek verim rekorunu rutenyum polipiridil kompleksleri ellerinde tutmaktadır. Organik boya esaslı nano-kristal yapıları TiO_2 güneş pillerinin 1991’de ortaya konması ile birlikte $\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$ boyaları ve türevleri önem kazanmış ve odak noktası olmuştur (O’ Regan et al. 1991).

Rutenyum polipiridil boyaları bugüne kadar en yüksek verimli boyalar olmalarına rağmen ideal boyalar değildirler. Bu boyaları sınırlayan faktörler arasında sentezlerinin zor olması, çıkış maddelerinin pahalı olması, molar soğurma katsayılarının düşük olması ve güneş spektrumunun çok dar bir aralığında soğurma yapmaları sayılabilir. Organik boya esaslı güneş pilinde, TiO_2 nano-kristal tanecikler üzerine adsorplanmış olan boyanın yüksek ışık enerjisi-elektrik enerjisi dönüşümü sağlayabilmesi bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- *Soğurma:* Boyanın, görünür bölgede (400-700 nm) soğurma yapması gerekmektedir. Bu durumda boya, ideal olan tek bant aralıklı güneş pillerine denk olan 1.35 eV bant aralığına sahip olacaktır.

- *Enerji değerleri:* Enerji kayıplarını azaltmak ve foto-voltajı mümkün olan en yüksek seviyede tutmak için boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 ’in iletkenlik bandının çok az üzerinde ve enerji farkı da elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır. Yine aynı şekilde boyanın temel hal enerji düzeyi de elektrolitin redoks potansiyelinin biraz altında olmalıdır.

- *Kinetikler:* Boyanın uyarılmış halinden TiO_2 'in iletkenlik bandına yapılan elektron transferi, fluoresans, fosforesans veya karanlık süreç gibi sönmüleme reaksiyonlarına imkan vermemek için çok hızlı olmalıdır ($k_{et} \gg k_f$). Molekölün uyarılması tercihen metal-ligant yük transferi (MLCT) türünde olmalıdır.

- *Kararlılık:* TiO_2 yüzeyine adsorplanmış olan boya, çalışma koşullarında (yarıiletken-elektrolit ara yüzeyinde) 20 yıl süreyle kararlı olmalıdır.

- *Ara yüzey özellikleri:* Yarıiletken yüzeyine kuvvetli adsorpsiyon yapabilmelidir (bağlanma).

- *Uygulama Özellikleri:* Boya yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır ve yarıiletken yüzeyine tutunabilecek bağlayıcı grup içermelidir.

Bunlar yüksek verimli bir güneş pilinde olması gereken temel özelliklerdir. Bunların haricinde organik boya esaslı nano-kristal güneş pilinde verimi etkileyen birçok parametre vardır.

Işığın güneş pilinde boya haricinde diğer katmanlar tarafından (yarıiletken veya elektrolit) soğurulması istenmemektedir. Bu durum, pil verimini ve kararlılığını olumsuz etkileyebilecek yan reaksiyonlara sebep olmaktadır.

2.6. Nano-kristal Elektrotlar

2.6.1. Oksit Yarıiletkenler

Oksit yarıiletkenler, bant aralığı uyarılması durumunda foto-korozyona karşı sahip oldukları kararlılık sebebi ile elektrokimyada tercih edilmektedirler (Kalyanasundaram & Grätzel 1998). Organik boya

esaslı güneş pillerinde, görünür bölgede saydamlık sağlamak için geniş bant aralıklı ($E_G > 3$) oksit yarı iletkenler kullanımı gereklidir. TiO_2 dışında organik boya esaslı nanokristal güneş pillerinde kullanılan bazı yarıiletkenler, ZnO , SnO_2 , CdS , $CdSe$, WO_3 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 'dir (Hagfeldt & Grätzel 1995). Ancak TiO_2 bu alanda kullanılan en gözde yarıiletken olmaya devam etmektedir.

TiO_2

TiO_2 'in üç farklı kristal formu mevcuttur, anataz, rutil ve brukit. Anataz form, piramit yapısındadır ve düşük sıcaklıklarda kararlıdır. Rutil formunun kristalleri ise iğne yapısındadır ve yüksek sıcaklıklarda oluşur. TiO_2 'in tek kristali de rutil formundadır. Anataz formunun yoğunluğu 3.89 g/cm^3 , rutil formunun ise 4.26 g/cm^3 'tür. Rutil formu güneş ışığının %4 'lük bir kısmını soğurmakta ve bu soğurma sonucunda uyarılarak güçlü yükseltgen duruma gelmektedir. Bu özellik boya esaslı güneş pilleri için istenmeyen bir özelliktir. Güçlü yükseltgen yapı, istenmeyen reaksiyonlara sebep olarak güneş pilinin kararlılığını azaltmaktadır. TiO_2 'in üçüncü formu brukit ise, eldesi çok zor olduğu için organik boya esaslı güneş pillerinin ilgi alanına girmemektedir. Anataz formunun bant aralığı 3,2 eV, Rutil formunun ise 3 eV'dur (Kalyanasundaram & Grätzel 1998).

2.6.2. Nano-kristal Yapılı TiO_2 Elektrot Eldesi

Standart üretim yönteminde nano-kristal yapılı TiO_2 elektrotlar, istenilen boyutlarda tanecikleri içeren pasta veya çözeltiler kullanılarak kaplanmaktadır. Taneciklerin özelliklerinin belirlenmesi kolloid ve sol-

jel kimyasının ilgi alanına girmektedir. Kolloid ve sol-jel teknolojileri, OGP teknolojisinin gelişmesinde kilit rol oynamaktadırlar.

Kolloidal TiO_2 Çözeltisi Hazırlama

Nano-kristal yapılı TiO_2 elektrotun son özellikleri, filmin kaplanmasında kullanılan koloidal çözeltinin özellikleri tarafından belirlenmektedir. Organik boya esaslı güneş pillerinde kullanılan TiO_2 koloidal çözeltisi EPFL'den Grätzel ve Kalyanasundaram tarafından 1998 yılında geliştirilmiş ve aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

- *Başlangıç maddesinin modifikasyonu*
- *Çöktürme*
- *Peptizleme*
- *Tanecik büyütme*
- *Aglomerlerin parçalanması*
- *Deriştirme*
- *Pasta hazırlama*

Grätzelin yöntemi ile her bir adım çok iyi kontrol edilerek istenilen büyüklükte ve kristal yapısında taneciklere sahip pasta elde edilebilir. Otoklavlama sıcaklığı elde edilecek filmin saydam veya opak olmasını belirlemektedir. 230 C°'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan otoklavlamalarda film şeffaf, üzerindeki sıcaklıklarda ise film opak olmaktadır. Saydam filmler genelde elektrokromik sistemlerde, opak filmler ise güneş pillerinde kullanılmaktadır (Kalyanasundaram & Grätzel 1998).

Nano-kristal TiO_2 Film Kapanması:

Nano-kristal TiO_2 film kaplanması işlemi için iki farklı yöntem kullanılmıştır. En çok bilinen ve uygulanan yöntem, literatürde “doctor

blade” olarak bilinen sıyırma yöntemi, diğeri ise “screen printing” olarak bilinen serigrafi veya ipek baskı yöntemidir. Bu iki yöntemde kullanılacak olan kolloidal TiO_2 pasta da farklılık göstermektedir. Sıyırma yönteminde kullanılan pasta su esaslı iken ipek baskı yönteminde kullanılan pasta organik (terpineol + etil selüloz) esaslıdır.

3. ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

Sentetik organik malzemeler, örneğin plastikler, günlük yaşantımızın her alanında, örneğin, paketlenme ve kaplama malzemesi, dayanıklı ve esnek malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Bilimin ve teknolojinin gelişmesine paralel olarak organik yarıiletken malzemelerin de keşfi çok büyük sürpriz olmamıştır. Çok yakın zamanda elektronik malzemelerin temel yapı taşı olan inorganik yarı iletkenlerin organik özdeşleri ile değişmesi çok muhtemel görünmektedir. Bu değişim kullanılan cihazların hafiflik ve esneklik gibi avantajlar kazanmasını da sağlayacaktır. Yeni organik elektronik malzemelerin muhtemel uygulamalarından bir tanesi de organik güneş pilleridir.

Organik güneş pili üretiminin potansiyel esin kaynağı düşük üretim maliyetleri, organik yarıiletkenlerin esnek yapılı (plastik) ve geniş yüzeylere kaplanabilir olmaları, kolay üretilebilirlikleri ve istenilen yüzeye uygulanabilmeleri olmuştur. Bu teknolojinin temeli elektron verici ve elektron alıcı moleküller arasında meydana gelen etkin elektron transferinin gözlenmesiyle başlamış ve bu transfere günümüzde de duyulan ilgi artarak devam etmektedir.

Organik güneş pilleri ile ilgili mevcut çalışmalarda kullanılan malzemeler, iletken polimerler, boyalar, pigmentler, sıvı kristalleri içermektedir. Bunların içerisinde en çok ilgiyi çeken iletken polimerler ve sıvı kristallerdir (Wallace et al. 2000; Brabec and Sariciftci 2001c; Brabec et al. 2001b).

3.1. İletken Polimerler

Plastikler, üretimi kolay ve ucuz, hafif, genellikle mükemmel yalıtkan malzemeler olarak bilinirler. Ancak 1977’de MacDiarmid, Shirikawa ve Heeger’in yaptığı çalışmalar sonucunda uygun katkılandırma (doplama) ile konjuge polimerler iletken hale gelebilmektedirler. İletken polimerlerin keşfi aynı araştırmacılara 2000 yılında Kimya Nobel ödülünü kazandırmıştır (Chianget al.1977; Chiang et al. 1978) . İletken polimerler sensörler, biyo sensörler, organik ledler ve korozyon koruyucu malzemeler gibi çok farklı yerlerde kullanım alanı bulmaktadır (Wallace et al. 2000).

Konjüge polimerler, birbirilerine, ardışık tek ve çift karbon-karbon bağları ile bağlanmış, tekrarlanan gruplardan oluşmuş, uzun zincirli yapılardır. Tekli bağ sigma bağıdır, çift bağın ise biri σ - bağı (sigma) diğeri ise π -bağıdır (pi). Elektronlar bu konjüge sistem üzerinde delokalize durumdadır. Konjüge polimerler uygun katkılandırma (doplama) ile iletken hale getirilebilmektedir; yükseltgenerek p-tipi polimer ve indirgenerek n-tipi polimer elde edilebilmektedir.

Aynı zamanda p-tipi malzeme elektronu alınmış ve π -orbitallerinde pozitif boşluk bırakılmış malzemedir. Bu boşluk komşu molekülden zıplayan π -elektronları ile doldurulabilmektedir. Bu elektron transferi polimer malzemelerde iletkenliği göstermektedir (Wallace et al. 2000).

3.2. Konjüge Polimerlerde Fotovoltaik Etki

Anorganik kristal malzemelerdeki fotovoltaik özellikler, enerji bandı modeliyle açıklanabilir. Moleküler veya polimerik organik güneş

pillerinde ise durum çok daha karışık ve açıklanması zordur. İnorganik güneş pillerinin aksine organik malzemelerde, üç boyutlu kristal yapı bulunmazken; farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler mevcuttur (Wöhrle and Meissner 1991). Organik malzemelerin foto-fiziği henüz daha tam olarak anlaşılmış değildir (Petritsch 2000b). İnce film organik güneş pillerinin çalışma prensibini moleküler özellikler seviyesinde açıklayan teorik bir model henüz mevcut değildir. İletken polimerlerde fotovoltaiik etki, literatürde çok basitleştirilmiş düzeyde ele alınmaktadır. Organik güneş pilinin çalışma prensibini anlamak için inorganik p-n eklemi temel alınmaktadır (Meissner and Rostalski 2000).

Fotovoltaiik dönüşümün temel basamakları, ışık soğurulması, yük ayrışması, yük transportu ve yüklerin toplanmasıdır.

Işığın Soğurulması:

Konjuge polimerlerde π -bağlarını oluşturan delokalize P_z – orbitalleri, gerçekte iki farklı orbital meydana getirmektedirler, düşük enerjili bağlayıcı orbitaller (π) ve yüksek enerjili karışıt bağlayıcı orbitaller (π^*). Bu iki orbital arasındaki enerji farkı organik yarıiletken malzemenin enerji bant aralığına karşılık gelir. Enerji bant aralığına eşit veya daha büyük enerjide ışığın soğurulması ile π^* -orbitallerinde ve π -orbitallerinde elektron boşluğu meydana getirilmektedir. İletkenlik bandındaki elektronları ve valens bandındaki elektron boşluklarının serbest olduğu inorganik yarıiletkenlerdekinin tersine, organik yarıiletken malzemelerde uyarılmış haldeki elektronlar ile temel haldeki elektron boşlukları arasında zayıf bir kulonmbik bağ mevcuttur. Bu elektron-boşluk çiftine eksiton adı verilir ve organik yarıiletken malzeme içerisinde tek bir tür gibi hareket etmektedir. Eksiton difüzyon mesafesi

organik malzemenin yapısına göre farklılık gösterirken genelde 10 nm civarındadır (Wallace et al. 2000).

Yük Ayırışması:

Organik güneş pillerinin çalışma prensibine göre eksitonun ayrışması gerekmektedir. Bu ayrışma ışığın soğurulduğu noktadan 10 nm'lik bir mesafe içerisinde gerçekleşmelidir. Eksitonun ayrışması elektron transferi ile gerçekleşmektedir. Bu elektron transferi metal kontak ile organik yarıiletken ara yüzeyinde veya farklı elektron akseptör veya donör özellikteki molekül ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektron, yüksek elektron ilgisi olan malzeme (akseptör) tarafından, elektron boşluğu ise düşük iyonlaşma potansiyeline sahip malzeme (donör) tarafından kabul edilmektedir. Ayrıca eksiton, elektron ve elektron boşluğu arasındaki Coulomb çekim kuvvetinden daha güçlü elektrik alan tarafından da ayrıştırılabilir (Yoshino et al. 1997).

Yüklerin Toplanması:

Organik güneş pillerinin büyük çoğunluğunda oluşan elektron ve elektron boşlukları zıt kutuplara taşınmaktadır. Bu taşınma işlemi, elektrotların asimetrisi (farklı iş fonksiyonları) veya uygulanan potansiyel sebebi ile oluşan içsel elektrik alanda gerçekleşmektedir (Yoshino et al. 1997). Geri yük transferlerini önlemek amacı ile elektron ve elektron boşlukları tercihen farklı malzemelerde veya fazlarda taşınmaktadır. Örneğin donör-akseptör hücrelerde, elektron iletkenliği iyi olan akseptör ve boşluk iletkenliği iyi olan donör malzeme kullanımı idealdir. Yüksek yük toplama verimliliği için organik yarıiletken malzeme ile metal elektrot arasında enerji bariyeri olmaması gerekmektedir. Bazı durumlarda iki malzeme arasındaki enerji bariyerini gidermek için ilave

bir malzeme daha kullanılması yük toplama verimliliğini arttırmaktadır (Shaheen et al.2001a; Brabec et al. 2001b).

3.3. Organik Yarıiletkenlerin Yapısal Özellikleri

Organik yarıiletken malzemelerin optik ve elektronik özellikleri konjuge sisteme bağlanacak fonksiyonel gruplar ile istenilen doğrultuda değiştirilebilmektedir. Bu özellikler güneş pili veya OLED gibi sistemin çalışması için çok önemlidir. Ancak organik yarıiletkenlerin işlenebilme gibi “mekanik” özellikleri de çok önemlidir. Örneğin, güneş pili hücresinin hazırlanması için süblimleşme yöntemi kullanılacak ise yüksek vakum ve ısı gerekirken çözelti ile hazırlama sürecinde ise oda şartlarında gerçekleştirilebilmektedir. Eğer kullanılacak organik yarıiletken sıvı kristal özellik gösteriyor ise pil üretimi için süblimleşme yöntemi kullanılamaz.

Şekil-3.1, organik yarıiletkenlerin işlenebilme ve mekanik özelliklerine göre sınıflandırılmasını göstermektedir. Biz ayrıca organik yarıiletkenleri, birkaç tane tekrarlanan birim içeren (oligomer) veya hiç içermeyen moleküller (monomer) ve tekrarlanan birim sayısı 10’dan fazla olana moleküller (polimer) olarak birbirlerinden ayrılırlar. Oligomerler ve monomerler ışığı soğuruyorlar (renkli) ise kromofor olarak adlandırılırlar ve bunlara çözünür ise “boya”, çözünmezler ise “pigment” denir.

Sıvı kristal malzemelerin organik güneş pillerinde kullanılmaya başlaması son yıllarda olmuştur (Petritsch, K. 2000b). Sıvı kristal malzemeler, belirli bir sıcaklık aralığında molekülleri sıvı fazda imiş gibi

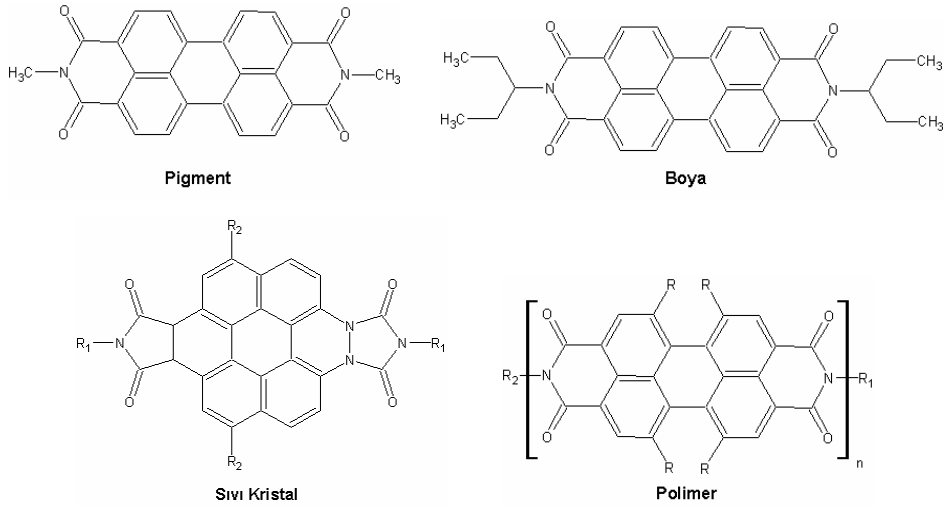
hareket etmekte ancak hala bir kristal malzeme gibi bir düzen içerisinde bulunmaktadır.



Şekil-3.1: Organik yarıiletkenle mekanik ve işlenebilme özelliklerine göre sınıflandırılmaları.

Şekil-3.2, yan zincirlerin konumuna ve sayısına bağlı mekanik özellikleri göstermektedir. Yan zincirler moleküle çözünürlük kazandırmak için veya çözünürlüğünü arttırmak için bağlanırlar. Yan zincirler molekülün çözünürlüğünü arttırmakla birlikte moleküllerin kümelenmesini de önlemektedirler.

Düzlemsel moleküllerin moleküller arası π - π etkileşimi sebebi ile birbirlerine yapışıp çözelti içerisinde katı gibi davranma eğilimleri vardır. Dallanmış yan zincirler veya gruplar moleküllerin birbiri ile etkileşimlerini önleyerek çözgen moleküllerinin molekülü daha rahat sarmasını ve çözünmesini sağlamaktadırlar. Küçük moleküllerde çözünürlük daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklarda süblimleşirken; büyük moleküllerde (polimer) ise çözünürlük daha düşük ancak döngüsel kaplama ile daha iyi film oluştururlar.



Şekil 3.2. Düzlemsel yapıya sahip perilen diimidlerde mekanik özellikler, büyük ölçüde ana yapının içerdiği atomlardan çok yan zincirin büyüklüğüne, konumuna ve sayısına bağlıdır (S. Demmig and H. Langhals 1988; Quante, H. 1996).

3.4. Işık Etkisiyle Serbest Yüklerin Oluşumu

Oksijen Tuzakları Sebebi İle Yük Oluşumu: Oksijenin, organik yarıiletkenin iletkenlik bandındaki (CB) elektronlar için tuzak olarak davrandığı ve değerlik bandında (VB) elektron boşluklarının oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir. Bu durumda oksijen bir dopant gibi davranarak maddenin p-tipi iletkenliğini arttırmaktadır. Aynı zamanda oksijen tuzakları eksiton ayrışma yüzeyleri oluşturarak, eksiton varlığında serbest yük taşıyıcılarının oluşumuna neden olmaktadır. Tahmin edilen mekanizma şu şekildedir: oksijen tuzağındaki elektron, enerjisini VB'ya inerek kaybetmekte ve buradaki serbest elektron boşluğu veya eksitonun elektron boşluğu ile birleşerek yok olmaktadır. Bu durumda üç senaryo gerçekleşebilir:

- Elektron henüz daha ayrılmamış eksitondan ayrılır ve bir başka elektron boşluğu ile birleşerek yok olur. Her iki eksiton da ayrışır ancak sadece iki tane yük taşıyıcısı oluşur; birinci eksitonun elektron boşluğu ile ikinci eksitonun elektronu. Diğer ikisi yok olur.

- Sadece bir rekombinasyon partneri eksiton ile birleşir. Bu durumda bir yük taşıyıcısı oluşur, ancak ikincisi kaybolur.

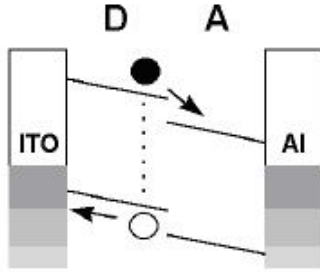
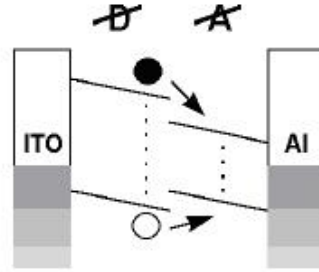
- Rekombinasyon partnerlerinin hiç biri eksitona ait değildir. İki yük kaybolur ve hiçbir yük oluşmamaktadır.

Yukarıda belirtilen olasılıklara göre elektronlar ve elektron boşluklarının oluşma olasılığı aynıdır. Her durumda, oksijen tuzağındaki elektron, belirgin bir şekilde negatif yük mobilitesini azaltmakta ve malzemeye p-tipi karakteri kazandırmaktadır. Temel olarak, iletkenlik bandı altında ve enerji aralığının yarısının üzerindeki herhangi bir izinli enerji seviyesine sebep olan bir kusur, oksijen tuzağına benzer etkiye sebep olur (Halls, J.J.M 1997; Rothberg, L. J. 1996).

Donor – Akseptör Arayüzeyi:

Yük taşıyıcıların, tuzaklarda birleşip yok olmasından dolayı ışık etkisi ile yük oluşum verimi çok yüksek değildir. Serbest yük taşıyıcısı oluşturmanın verimli yollarından biri de verici (D) / alıcı (A) ara yüzeyi oluşturmaktır. İlk bakışta durum inorganik güneş pillerindeki p/n eklemini andırırsa da fiziksel işleyişleri oldukça farklıdır.

Şekil-3.3a, yüklerin transferinin, iyonlaşma potansiyeli düşük olan donör ve elektron ilgisi (EA) yüksek olan akseptörün ara yüzeyinde meydana geldiğini göstermektedir. Elektron ilgisi daha yüksek olan malzeme diğerinin iletkenlik bandından (CB) elektron alabilir, bu nedenle de akseptör olarak adlandırılır.

a) Yük Transfer**b) Enerji Transferi**

Şekil 3.3. İki farklı yarıiletken arasındaki ara yüzey a) yük transferini kolaylaştırmaktadır (D/A ara yüzeyi), b) enerji transferini kolaylaştırmaktadır (eksiton ayrışması yok). Ne tür bir ara yüzey oluşacağı, HOMO ve LUMO enerji seviyelerine ve hangi yönde bant eğilmesi meydana geldiği ile belirlenmektedir. İkinci olarak da Fermi düzeyinin konumu ile belirlenmektedir.

Düşük iyonlaşma potansiyeline (IP) sahip malzeme ise temas halinde bulunduğu yarıiletkenin değerlik bandından (VB) elektron boşluğu alabilir, bu nedenle boşluk iletken malzeme ya da elektron donör malzeme olarak adlandırılmaktadır. Belirtilen EA ve IP ofset değerleri yeterince geniş olmalıdır ki, meydana gelecek elektrik alan 0,4 eV olan eksiton bağ enerjisini yenebilsin. Aksi takdirde yük transferi meydana gelir, ancak eksiton kendisini oluşturan yüklere ayrılmayıp Donör/Akseptör ara yüzeyinde birleşerek yok olmaktadır (Greenham, N. C. 1993). Şekil-3.3b'ye göre, kendi uyarılma enerjisini taşıyan eksiton, bu enerjisini, elektron ve boşluğun enerjilerinin düşürülmesi suretiyle bant aralığı geniş olandan diğerine transfer edebilir. Bu, kısmen enerji kaybının da eşlik ettiği uyarılma enerjisi transferi Förster transferi olarak

bilinir ve eksitonun emisyon dalga boyunu daha düşük enerjili dalga boylarına kaydırmada kullanılabilir (Foerster, T. 1951).

Förster transferi, eksitonları kısa dalga boyunda absorplayan malzemeden, uzun dalga boyunda absorplayan malzemeye taşıyan tek yönlü transfer mekanizması olması sebebi ile organik güneş pillerinde yük transfer yönünü belirlemede kullanılmaktadır. Förster transferi veya yük transferi sadece belirli şartlarda ve belirli özelliklere sahip yarıiletken malzeme bileşimlerinde geçerlidir. Örneğin, malzemelerden biri veya ikisinin fluoresansı yok ise geçerlidir. Eğer var ise, foto lüminesansın (PL) karışım oranına karşılık grafiğini çizmekte yarar vardır (Whitlock, J. B. 1993; Woehrle, D. and Meissner, D. 1991).

Eğer her iki malzemenin de PL'ı karışım oranıyla azalıyorsa Foerster transferi geçerli değildir. Aksi taktirde birinin PL'i diğerininkini arttıracaktı.

Eksiton ayrışmasının doğrulaması, karışım güneş pilinin dışsal kuantum veriminin saf malzemelerden üretilmiş güneş pillerinkini ile karşılaştırılması ile yapılabilir. Eğer karışımın kuantum verimi saf olanlarınkinden yüksek ise D/A ara yüzeyinde eksiton ayrışması açık bir şekilde gerçekleşmektedir. Diğer bir doğrulama ise, teorik ve deneysel olarak LUMO ve HOMO enerji düzeylerinin ölçülmesi ve eksiton ayrışması için uygun potansiyellerin gözlenmesidir.

Organik yarıiletkenlerde Fermi düzeyinin yeri kesin olarak belirlenebilir, ancak bu konuda literatürde çok az bilgi vardır (Moons, E. 1997). Pratik olarak Fermi düzeyinin yeri bant aralığının orta noktası civarındadır. LUMO ve HOMO enerji düzeyleri döngüsel voltammetri (CV) ile belirlenmektedir. CV'de yarıiletken üzerinden geçen akım

indirgenme ve yükseltgenme bölgelerinde pik verir. Yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri sırasıyla HOMO ve LUMO düzeyleri olarak adlandırılmaktadır (Heinze, J. 1984; Heinze et al. 1987).

Bu yöntem, eğer tüm bileşenler aynı sistemde eşzamanlı olarak karşılaştırılabilir şekilde ölçülebiliyor ise çok yararlı ve kullanışlıdır. Aksi taktirde tarama hızı ve piklerin konumu (pikin büküm noktası mı yoksa tepe noktası mı göz önünde bulundurulacağı hala kesin değildir) gibi konularda çok dikkatli olunmalıdır. CV değerleri filmler için ve çözeltiler için farklı olabilir.

3.5. Donör/Akseptör Malzemeler

D/A güneş pillerinin tasarımı için, yük transferi ve eksiton ayrışmasına izin verecek uygun malzeme bileşimi gerekmektedir. Seçilen bileşimin uygun olup olmadığını anlamak için yollardan biri, karışım güneş pili hazırlamak, her iki bileşenin de foto-lüminesans (PL) sönümlenmesine bakmak ve dışsal kuantum veriminin (EQE) saf malzemelere göre karşılaştırmaktır. Eğer kullanılacak malzemeleri kimyasal yapıları göz önünde bulundurularak sistem tasarımı yapılırsa daha fazla zaman ve malzeme tasarrufu yapılır. Aşağıda, organik fotovoltaiik malzemelerin sadece D/A özellikleri değil, diğer ilgili özellikleri hakkında da fikir yürütmenin yolları belirtilmiştir.

- *Donor/akseptör özellikler.* Donör malzeme, aynı zamanda daha kuvvetli donör karşısında akseptör olarak davranacağı için bu iki terimin bir arada kullanılmasında yarar vardır. Malzemeyi elektron akseptör yapan belirli fonksiyonel gruplar vardır. Bunlardan bazıları; –CN, –CF₃, –F, –C=O (keto grupları) ve diimidlerdir (perilen diimidler).

Tüm bu gruplar konjuge sisteme bağlandıklarında elektron çekici gruplardır. Ancak bu grupların bağlandıkları molekülün elektron ilgisini (EA) arttırmalarının sebebi, sadece elektron çekici özelliklerinden dolayı değil, esas olarak indüktif ve mezomerik etkidir. İndüktif etki sübstitüentlerin elektronegativitesi tarafından belirlenirken, mezomerik etki ise serbest elektron çiftlerinin etkisi ile oluşur (Lux et al. 1997).

- *Bant aralığı.* Thumb kuralına göre, bant aralığı konjuge π -sisteminin genişlemesi ile azalmaktadır. Geniş π -sistemleri için örnek olarak ftalosiyeninler (Hanack et al. 1987; Hanack et al. 1994) , naftalosiyeninler (Minh et al. 1987; Katayose et al. 1992), perilenler (Law, K. Y. 1997; Law, K. Y. 1993; Whitlock, J. B. 1993) gösterilebilir. Konjuge sistemde sülfür, bant aralığını (E_g) azaltıcı etki gösterebilir. Aynı zamanda molekül, elektron donör ve akseptör içeren konjuge sistemden oluşuyorsa (push/pull system) bant aralığı düşer (ör. Polimetinler). Bu tür sistemler temel halde bile yük transferi yapabilirler (yük transfer tuzları). Çoğu zaman da yük transferi için çok enerjiye (ışık) ihtiyaç duyarlar. Bu tür yük transfer tuzlarına örnek olarak, PVK-TNF ve polimetinler (merosiyeninler) gösterilebilir.

- *Çözünürlük.* Çözünürlük, eğer molekülün konjuge sisteminin düzlemsel kısımları birbirlerine çok yaklaşmaz ise olumlu bir özelliktir. Aksi taktirde moleküller π - π etkileşimi ile birbirlerine yaklaşarak çözücü moleküllerinin, molekülü çevrelemesini önleyen agregat (geniş katı kümeler) oluştururlar. Esnek ve hacimli yan gruplar, moleküllerin birbirlerine çok yaklaşmasını ve yapışmasını engellemektedir. Genel kural, moleküller benzer yapıdaki çözücülerde çözünürler. Su, alkol ve izopropanol gibi polar çözücüler polar molekülleri, toluen, ksilen gibi

daha az polar çözücüler apolar molekülleri daha iyi çözer. Thumb kuralına göre, karbon ve hidrojenden farklı olarak diğer atomları içeren moleküller daha polardır (Petritsch, K. 2000).

- *Foto-lüminesans (PL)*. Eğer molekül küme oluşturmuşsa foto-lüminesansı sönümlenir. Çözeltilerdeki moleküllerin fluoresansı daha güçlüdür. Ayrıca, safsızlık veya yapısal bozukluklar bant aralığı arasında başka enerji seviyelerinin oluşmasına sebep olmakta, bu da uyarılmış haldeki elektronda enerji kayıplarını daha fazla ve daha hızlı meydana getirir. Sülfür gibi farklı atom içeren konjuge sistemlerin foto-lüminesansı, karbon ve hidrojen içeren konjuge sistemlere göre daha düşüktür (Petritsch, K. 2000).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Organik Boya Esaslı Güneş Pilleri:

4.1.1. Şeffaf İletken Oksit (TCO) Kaplı Elektrotlar:

Bu çalışmada indiyum katkılı kalay oksit (ITO), Şişecam ve flor katkılı kalay oksit (FTO, TEC-15, Pilkington) olmak üzere iki farklı şeffaf iletken oksit (TCO) kaplı cam elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotların özellikleri aşağıdaki Çizelge-4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge-4.1: Kullanılan iletken şeffaf oksit kaplı cam elektrotların özellikleri

	Geçirgenlik (%)	İletkenlik(ohm/□)	Cam kalınlığı (mm)
FTO	85	15	2
ITO	85	12	1

TCO elektrotlar kullanılmadan önce yıkama işleminden geçirilmiştir. Yıkama işlemi elektrotların ardışık olarak deterjan-su, saf su, aseton, 2-propanol çözücülerinde 10’ar dakika ultrasonik banyoda tutulmasının ardından 100 °C de etüvde kurutulması ile tamamlanmaktadır. Daha ileri düzeyde temizlik için, yukarıda belirtilen yıkama işleminin ardından elektrotlar fırında 450 °C de 10 dakika tutulabilir.

4.1.2. TiO₂ Kolloidal Çözelti Sentezi ve Pasta Hazırlanması

Bu tezde yapılan çalışmalarda 3 farklı tür TiO₂ çözeltisi ve pastası kullanılmıştır.

- a) Gözeneksiz bariyer TiO_2 tabaka için geliştirilen polimerik titanya sol-jel çözeltisi,
- b) Doctor blade (sıyırma) yöntemi için geliştirilen su bazlı TiO_2 pasta,
- c) Serigrafi yöntemi için geliştirilen organik bazlı TiO_2 pasta

a) *Polimerik Sol-Jel Titanya Çözeltisi (TP)*: Bu sol-jel çözeltisi, $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ redoks çiftini içeren elektrolitin, gözenekli nano-kristal yapılı TiO_2 (nc- TiO_2) tabakasından geçerek iletken yüzeye temas edip, pilin kısa devre olmasını önlemek amacıyla yapılmıştır. Titanya çözeltisi, FTO kaplama ile nc- TiO_2 filmi arasında bariyer oluşturan gözeneksiz, ince (~100 nm) ve şeffaf bir TiO_2 tabakası oluşturur. Kaplama işlemi daldırma (dip coating) veya döndürme (spin coating) yöntemleri ile yapılmıştır.

TP çözeltisini titanyum (IV) tetra izo-propoksitin (TTIP) asidik ortamda hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerleştirilmesi sonucu elde edilmiştir (Karapire, C. ve Zafer, C. 2004).

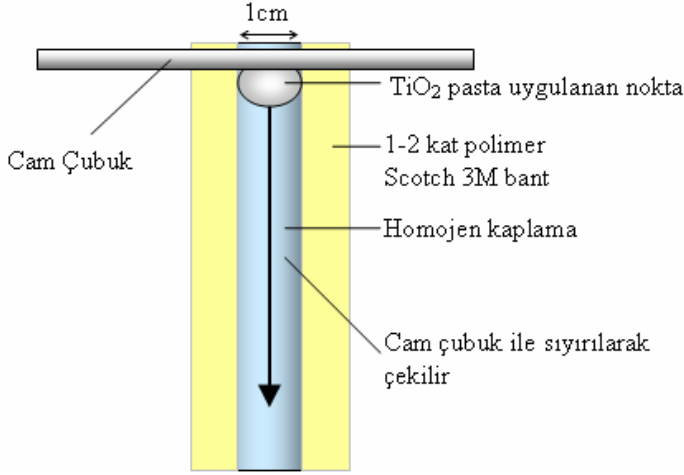
Kaplanmak istenen yüzeyler açık bırakılıp, kaplanması istenmeyen kısımlar ise polimer bant ile kaplandıktan sonra örnek, döndürme veya daldırma yöntemi kullanılarak TiO_2 kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan elektrotlar ilk önce oda sıcaklığında daha sonra fırında $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ hızla 450°C 'ye ısıtılmışlar ve bu sıcaklıkta 30 dakika sinterlendikten sonra yine aynı hızla soğumaya bırakılmışlardır.

b) *Su Bazlı Nano-Kristal TiO_2 Pasta*: Bu pasta Grätzel ve arkadaşlarının rapor ettikleri bilgiye göre hazırlanmıştır (Kalyanasundaram and Grätzel 1998). TTIP 500 ml'lik erlen içerisindeki 0,1M nitrik asit çözeltisine (pH=1) hızla dökülerek hidroliz edilmiştir. Hemen oluşan beyaz çökelekten elde edilen kolloidal çözelti, geri

soğutucuda peptizlenmiştir. Peptizleme işlemi, taneciklerin elektriksel olarak yüklenerek, coulombik etkiyle, fiziksel olarak birbirlerini iterek uzaklaştırılması sürecidir. Bu süre sonunda elde edilen şeffaf hafif jelimsi koloidal çözelti 0,45 μm 'lik şırınga filtresi ile süzülerek büyük aglomerlerden ayrılmıştır. Süzülen çözelti, 400 ml'lik, içi teflon kaplı çelik otoklav içerisine alınmış ve $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 12 saat tutularak tanecik büyütme işlemi yapılmıştır. Bu işlem sırasında, küçük kristal taneleri, yüksek basınç ve sıcaklık altında çözünerek büyük kristal taneleri üzerinde tekrar kristallenerek, daha büyük kristal taneciklerini oluşturmuştur. (Bu işleme *Ostwald olgunlaştırması* denir.) Otoklavdan çıkan TiO_2 süspansiyonu rotary evaporatörde %12 TiO_2 içerecek şekilde deriştirilerek içerisine film kalitesini arttırmak için %6,5 oranında PEG20000 katılmaktadır. Pasta çok düşük hızda bir gece manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen pastaya dönüştürülmüş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. (Kalyanasundaram and Grätzel 1998).

Elde edilen pasta iki kenarı da Scotch 3M polimer bant ile kaplanmış FTO kaplı cam yüzeyine bir pastör pipet ile damlatılmış ve cam baget yardımıyla sıyrılarak kaplanmıştır. $5^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ hızla ısıtılan ve $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika sinterlenen filmlerin kaplama kalınlığı Tencor Alpha Step 500 profilometre yardımıyla ölçülmüştür.

c) *Organik Bazlı nano-kristal TiO_2 Pasta:* Derişim arttırma aşamasına kadar su esaslı pasta hazırlanması ile aynı olup farklaşma çözgen değişimi ve organik katkı maddelerinin ilave edilmesi aşamasında meydana gelmektedir.



Şekil 4.1: Sıyırma yöntemi ile TiO₂ kaplanması

Bu pasta serigrafi (ipek baskı) yöntemiyle kaplama için geliştirilmiştir. Serigrafi yöntemi özdeş ve tekrarlanabilir pil üretimi için uygun bir yöntemdir. Pastayı hazırlamak için, subazlı pasta hazırlama prosedüründe otoklavlama aşmasına kadar aynı işlemler uygulanır. Otoklavlama işlemi sonrasında elde edilen süspansiyon içerisine 2,4 ml %65'lik HNO₃ daha katılarak ultrasonik aglomer kırıcıda 10 dakika (200W, 15 puls/dakika) homojenize edilmektedir. Elde edilen süspansiyonun katı ve su fazları santrifüj cihazında ayrılarak, su fazı etanol ile değiştirilmektedir. Son olarak karışım içerisine film kalitesini arttırmak amacı ile etil selüloz, terpineol katılarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Wang et al. 2003).

Elde edilen pasta serigrafi yöntemi ile 77T ipek kullanılarak FTO elektrotlar üzerine kaplama yapılmıştır.

4.1.3. Elektrotların kaplanması ve boya adsorplanması

Yukarıda belirtilen, sol-jel titanya çözeltisi ile daldırma veya döndürme yöntemi kullanılarak kaplanan elektrot, 450 °C’de 30 dakika sinterlendikten sonra su bazlı veya organik TiO₂ pasta ile kaplanır ve tekrar 450 °C’de 30 dakika sinterlenmektedir. Hem TiO₂ tanecikleri arasındaki elektriksel iletkenliği arttırmak hem filmin yüzey alanını arttırmak amacı ile filmler TiCl₄ ‘ün sudaki 0,02M ‘lik çözeltisi içerisine batırılarak 30 dakika bekletilir. Çözeltiden çıkarılan elektrotlar saf su ile yıkanarak tekrar 450 °C’de 30 dakika sinterlenerek soğumaya bırakılmaktadır.

Boya Çözeltisinin Hazırlanması: Bu çalışmada kullanılan boyalar organik boyalar olan perilen türevi boyalar ile organometalik boyalar olan rutenyum kompleksi boyalar olmak üzere iki sınıfta toplanmaktadır. Perilen türevi boyalar, perilendiimid (PDI), perilen monoimid (PMI) ve perilen monoanhidrit (PMA) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Pil yapmak için çözelti hazırlanırken kullanılan türevin çözünürlüğüne bağlı olarak asetonitril, chloroform, metanol veya bunların karışımları kullanılmıştır. Çözelti derişimleri sabit tutularak 3.10⁻⁴M olarak seçilmiştir. Rutenyum kompleksleri için tert-butanol / asetonitril (50:50) çözgen karışımı kullanılmıştır. Çözelti derişimi yine 3.10⁻⁴M olarak ayarlanmıştır. Çözelti hazırlarken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta çözelti içerisinde çözünmeyen taneciklerin kalmaması ve bir süre sonra çözeltide kümeleşmenin oluşmamasıdır. Bu nedenle çözeltiyi hazırladıktan sonra, çözelti 0,2 veya 0,45 µm gözenekli şırınga filtresi ile süzölmeli ve kullanılmadan önce ultrasonik banyoda 5 dakika tutulmalıdır. Perilen türevleri gibi düzlemsel moleküllerin agragasyon (kümelenme) oluşturma

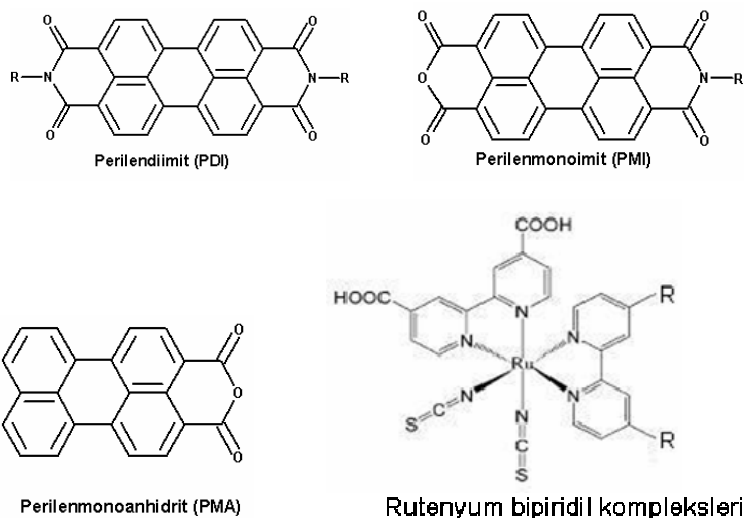
eğilimleri çok yüksek olduğu için bu işlem ayrı bir önem kazanmaktadır. Agravasyonu önlemek için ultrasonik yolla agregatları parçalamaktan başka ko-adsorbant (yardımcı adsorbant) kullanılabilir. Buna en iyi örnek chenoodeoksikolik asittir. Bunlar genelde uzun alkil zincirli karboksilik asit türevleridir.

Boya Adsorplama Prosesi: Boya çözeltisi ve elektrotlar hazır olduğunda adsorplama sürecine geçilmektedir. Adsorplama süreci, TiO_2 kaplı elektrotun boya çözeltisi içerisine batırılarak boyanın yüzeyde adsorplanması ve elektrotun çözücü ile yıkanmasını kapsamaktadır. TiO_2 elektrotun, hava nemini adsorplamasını önlemek amacı ile elektrot, boya çözeltisine batırılmadan önce $450^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılıp soğumaya bırakıldıktan sonra $100^{\circ}C$ civarında iken çözeltiye batırılmaktadır.

Kullanılan boya türüne göre, boyanın TiO_2 yüzeyinde adsorplanma süresi değişmektedir. Boya, karboksilik asit, fosfonik asit gruplar içeriyor ise adsorplanma 3-5 saatte tamamlanmaktadır. Ancak bu grupları içermiyorsa, adsorpsiyon için elektrotlar en az bir gece boya çözeltisinde bırakılmaktadırlar. Adsorpsiyon işlemi bittiğinde elektrotlar çözeltiden çıkarılır ve saf çözücü ile yıkanıp desikatör gibi kuru bir ortamda saklanmaktadır.

4.1.4. Sensör Boyalar

OGP'lerde kullanılan sensör boyalar perilendiimid (PDI), Perilenmonoimid (PMI), perilenmonoanhidrit (PMA) türevi organik boyalar ve rutenyum bipiridil kompleksleri organometalik boyalar olmak üzere dört ana grup altında toplanmaktadır.



Şekil 4.2: OGP'lerde kullanılan boyaların genel yapıları.

4.1.5. Karşıt Elektrotun Pt Kaplanması:

Organik güneş pilinin sürekli olarak çalışabilmesi, elektrolitten boyaya sürekli olarak elektron transferi yapmasına bağlıdır. İyodür/triiyodür çiftinin elektron transferi, iyot-iyodür dönüşümü ile olmaktadır. Bu dönüşüm hızı, platin (Pt) yüzeyinde, FTO yüzeyinde olduğundan çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Pt, katalizör etkisi yaparak dönüşüm reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Dolayısıyla, bu işlem için tüm yüzeyin tamamen Pt kaplanmasına gerek yoktur, sadece katalitik amaçlı bölgesel kaplanmalar yeterli olmaktadır. Platin kaplama için farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanılanları sputtering ve termal indirgemedir.

4.1.6. Pil Üretimi

Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan boya adsorplanmış TiO_2 ve karşıt elektrotlar 1,5cm x 2cm boyutlarında kesilmektedirler. Sıyırma (doctor blade) yöntemi ile TiO_2 kaplanan elektrotun yüzeyinde 1 cm² aktif alan kalacak şekilde, fazla TiO_2 kaplı kısımlar ince mikroskop lameli ile kazınmaktadır. Serigrafi yöntemi ile kaplanan elektrotlarda istenilen boyutta kaplama yapıldığı için böyle bir işleme gerek yoktur.

Daha sonra pil içerisine elektrolit dolumu için karşıt elektrota, elmas matkap ucu ile küçük bir delik açılmaktadır. İki elektrotun iletken yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde sandviç geometrisinde bir araya getirilmektedir. İki elektrot birbirlerine epoksi yapıştırıcı veya termoplastik polimer kullanılarak yapıştırılmaktadır. Her iki elektrotun 1cm'lik kısmı daha sonra ölçüm ve karakterizasyon için dışarıda kalmaktadır. Elektrotlar ~110 °C'deki ısıtıcı üzerinde, yüzeye Pt kaplı elektrot temas edecek şekilde 10–15 saniye hafif bastırılarak tutulur. Elektrotlar sıcak yüzeyde 15 saniyeden fazla tutulmamalıdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta TiO_2 yüzeyine adsorplanmış olan boya desorplanmaya başlamaktadır ve bu da verim düşüklüğüne sebep olmaktadır. Termoplastik polimer, 100 °C'nin üzerinde erimeye başlamakta ve iki cam birbirlerine çok iyi yapışarak arada elektrolit için 25 µm genişliğinde bir boşluk kalmaktadır. Hazırlanan elektrolit, pil içerisine vakum altında enjekte edilerek, açılan delik yine bir parça polimer ve mikroskop camı ile ısıtılarak yalıtılır. Pil, ölçüm ve karakterize etmek için hazırdır. Ölçüm alınırken, elektrotların daha iyi kontak alması için iletken yüzeye küçük bir miktar gümüş pasta sürülür veya ultrasonik lehim cihazı ile lehim yapılır.

uzaklaştırılmıştır. Elde edilen elektrot deterjanlı su, saf su ve alkol ile yıkanarak etüvde kurutulmaktadır. Aşağıdaki şekilde beyaz renkte görünen kısımlar cam maske ile kapatılarak elektrot dijital kontrollü ısıtıcı ile 450 °C'ye ısıtılmıştır. Elektrodun üzerine, bariyer fonksiyonu yapacak olan gözeneksiz TiO₂ tabakası (100 nm) TPP çözeltisi halinde spreylendirilerek piroliz yöntemi ile kaplanmıştır. Gözeneksiz TiO₂ film kaplanan kısımlara, bir önceki bölümde detayları verilen organik esaslı TiO₂ pasta (1:3) etanol ile seyreltilerek sıyırma yöntemi ile kaplanmaktadır. Seyreltme işlemi yapıldıktan sonra TiO₂ pasta düşük hızda bir gece manyetik karıştırıcıda homojen kıvama getirilmektedir. Seyreltme yapılmasının sebebi ise daha ince bir film elde etmektir. Kaplama kalınlığı 3M Scotch polimer bant ile ayarlanmaktadır. Kaplama işleminden sonra elektrot önce oda sıcaklığında kurutulmakta sonra yüksek sıcaklıkta oksijen atmosferinde sinterlenmektedir. Elektrotlar 5°C/dakika hızla 450 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika tutulmuşlardır.

Soğuyan elektrotlar üzerine 0,02 M TiCl₄'ün sudaki çözeltisinden yayılarak bir gece bekletilmektedir. Beklenen süre sonunda elektrotlar bol su ile yıkanarak basınçlı kuru hava ile kurutulmaktadır. Elektrotların TiCl₄ ile muamele edilmesinin iki nedeni bulunmaktadır: birincisi, elektrotun yüzey alanını arttırmak ve adsorplanan boya miktarını arttırmak, ikincisi ise, kaplamadaki TiO₂ kristallerinin birbirlerine kaynaşmasını sağlayarak elektriksel iletkenliği sağlamaktır. Hazırlanan elektrotlar 2,5cm x 2,5cm boyutlarında kesilmektedir. Kesilen elektrotlar 20 dakika süre ile UV-Oksijen plazmasında tutularak, elektrot yüzeyindeki organik kirlilikler temizlenmekte ve TiO₂ taneciklerinin

yüzeyinde hidroksil (-OH) gruplarının oluşması sağlanmaktadır. Bu işlemden sonra elektrotlar boya çözeltisine atılacağı için bu işlem yüzeyde boya tutunmasını kolaylaştırmaktadır.

4.2.2. Boya Adsorplanması

2,5cm x 2,5cm boyutlarında kesilen FTO/TiO₂/nc-TiO₂ elektrotlar 3×10^{-4} M boya çözeltisi içerisine batırılarak bir gece bekletilir. Katı hal güneş pillerinde iki farklı boya çözeltisi kullanılmıştır. Bunlar dimer yapıdaki KO-20 rutenyumbipiridil kompleksi ve referans olarak kullanılan amfifilik rutenyum kompleksi Z-907'nin tert-butanol:asetonitril (50:50) çözeltileridir. Bir gece sonra elektrotlar çözeltiden çıkarılıp saf asetonitril ile yıkanmaktadır. Bu işlemlerden sonra boşluk iletken malzemenin hazırlanmasına geçilmektedir.

4.2.3. Boşluk İletken Malzemenin Hazırlanması ve Pilin Tamamlanması

Boşluk iletken madde olarak spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N,N'-di-p-metoksifenilamin)-9,9'-spirobifluoren) kullanılmaktadır (Bach et al. 1998). Spiro-OMeTAD, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip (T_g: 133°C) ve kararlı amorf yapıda bir maddedir. Katı hal güneş pillerinde boşluk iletken malzemenin oda sıcaklığında kararlı amorf yapıya sahip olması, pilin kararlılığı açısından çok önemlidir.

Ayrıca boşluk iletken malzemede tris-(4-bromofenil) amonium hegzakloro antimonat N(PhBr)₃SbCl₆ dopant olarak kullanılmaktadır. Dopant'a ilave olarak ayrıca iletkenliği arttırmak için bis(trifluorometan)sulfonimid lityum, Li[(CF₃SO₃)₂N] tuzu

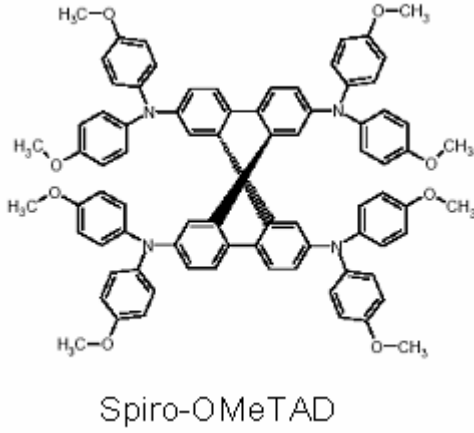
kullanılmaktadır (Bach et al. 1998). Aynı zamanda lityum iyonları spiro-OMeTAD'ın dopant tarafından yükseltgenmesini yavaşlatmaktadır.

Bunlara ilave olarak pilin açık devre gerilimini arttıran tert-butil piridin (TBP) de ortama ilave edilmektedir. TBP, TiO_2 'in Fermi düzeyini kısmen yukarı çekerek pilin açık devre gerilimini arttırmaktadır. TBP, aynı zamanda lityum tuzunun çözünürlüğünü de arttırmaktadır (Rossier N. 2005).

Boşluk iletken malzemenin gözenekli TiO_2 tabakası içerisine süzülmesi için döndürerek kaplama yöntemi kullanılmıştır. Çözelti önce elektrot yüzeyine damlatılarak 1 dakika TiO_2 'in gözeneklerine süzülmesi için beklenmekte sonra döndürerek düzgün ve ince bir film oluşması sağlanmaktadır.

Klorobenzen içerisinde 0,17 M'lık Spiro-OMeTAD, %0,2'lik dopant, 0,02 M lityum tuzu ve 0,13 M tBP çözünerek boşluk iletken malzeme hazırlanmaktadır.

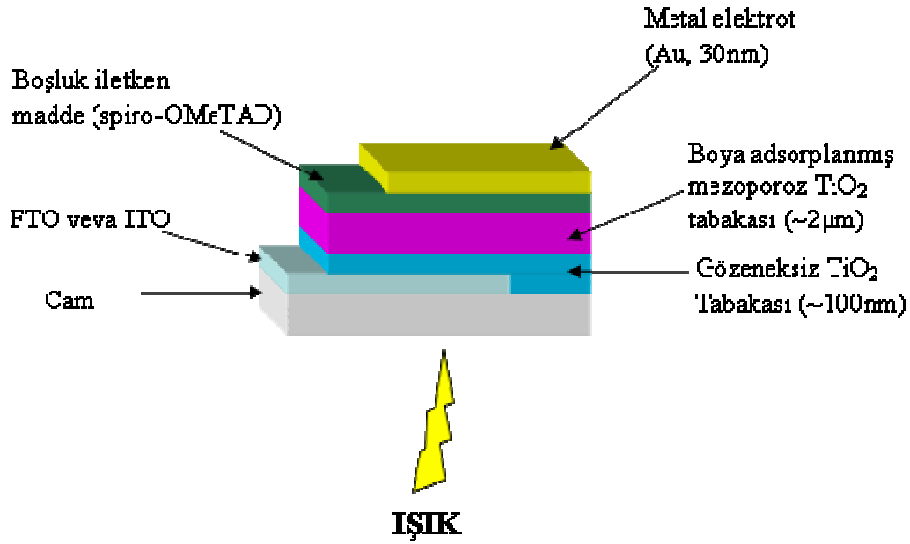
Kaplama işlemi 2000 devir/dakika döndürme hızında ve 30 s süre ile yapılmaktadır. Kaplanan elektrotlar vakum buharlaştırma sisteminde altın elektrot buharlaştırmadan önce 10^{-6} mbar basınçta kurutulmaktadır. Boşluk iletken malzemenin kalınlığı gözenekli TiO_2 tabakası üzerinde 250–300 nm civarındadır. Aradaki bu boşluk TiO_2 /Boya elektrotu ile altın elektrotun birbirine temasını dolayısıyla pilin kısa devre olmasını önlemektedir.



Şekil 4.4. Boşluk iletken malzeme olarak kullanılan Spiro-OMeTAD'ın kimyasal yapısı.

4.2.4. Sayıcı Elektrotun Kaplanması

Sayıcı elektrot olarak 30nm kalınlığında Altın (Au) film kullanılmaktadır. Bu film termal vakum buharlaştırma yöntemi ile 7.10^{-6} mbar vakumda BOC Edwards Auto 500 buharlaştırıcıda yapılmaktadır. Buharlaştırma hızı, ilk 3nm için 0,2nm/s, sonrasında 30 nm'ye kadar 1nm/s olarak sabit tutulmuştur. Filmin kalınlığı, kuvars osilatör ve FTM7 Film Kalınlık Monitörü ile izlenmiştir. Örnek yüzeyinde kontak bölgeleri metal maske kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Katı-hal organik boya esaslı TiO_2 güneş pilinin şeması

4.3. Organik (Plastik) Güneş Pilleri

Organik güneş pilleri üretiminde iki farklı sistem kullanılmıştır. Bunlar ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al sistemi ve FTO / TiO_2 / Aktif Tabaka /Au sistemidir. Prensipde iki sistem de birbirinin benzeridir ve çalışma mekanizması aynıdır.

4.3.1. FTO / TiO_2 / Aktif Tabaka /Au Sistemi:

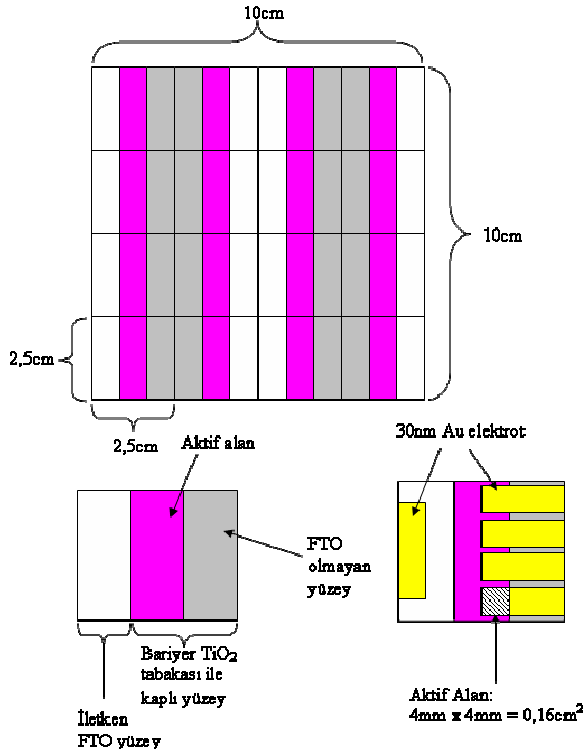
Bu sistemde kullanılan elektrotlar Pilkington TEC Glass'tan TEC-15'dir. Elektrotları hazırlamak için 10cm x 10cm boyutlarında FTO kaplı cam kesilerek, çinko (Zn) tozu ve HCl çözeltisi (4M) kullanılarak belirlenen bölgelerden FTO kısım kimyasal olarak çözülerek uzaklaştırılmıştır. Elde edilen elektrot deterjanlı su, saf su ve alkol ile yıkanarak etüvde kurutulmaktadır. Aşağıdaki şekilde beyaz renkte

görünen kısımlar cam maske ile kapatılarak elektrot dijital kontrollü ısıtıcı ile 450 °C'ye ısıtılmıştır. Titanyum (IV) tetra-isopropoksit (TIPP) çözeltisi kullanarak sprey piroliz yöntemi ile 100nm kalınlığında gözeneksiz bariyer TiO_2 tabakası kaplanmıştır (Kavan and Grätzel 1995). Elektrotlar Şekil 4.6'de gösterildiği şekilde 2,5cm x 2,5cm boyutlarında kesilmiştir.

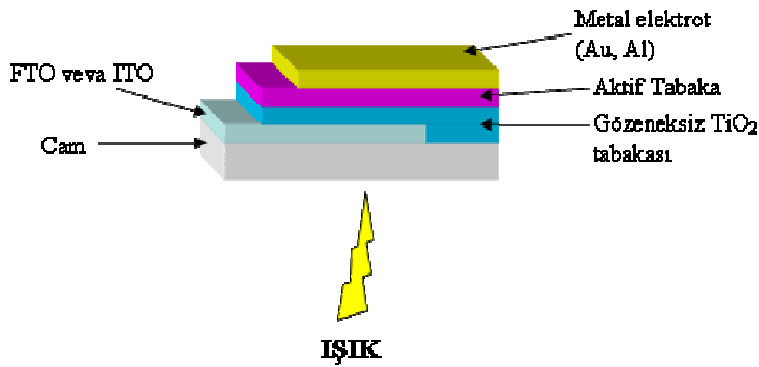
4.3.2. D/A Aktif Tabakanın Hazırlanması ve kaplanması

Gözeneksiz TiO_2 filmi üzerine farklı oranlarda (20:80, 50:50, 80:20) hazırlanmış olan Donor (D) ve Akseptör (A) molekülleri içeren aktif tabaka döndürme yöntemi kullanılarak kaplanmaktadır. Aktif tabakanın yeterli ışık soğurma kapasitesine ulaşması için yeterli kalınlığa sahip olması gerekmektedir (en az ~100nm) (Dittmer et al. 2000). Bu tezdeki organik güneş pili çalışmalarında donör (D) malzeme olarak P3HT kullanılmıştır. Çünkü P3HT oda şartlarında çalışmaya uygun ve çözelti süreci ile çok düzgün film oluşturmaktadır. Çözücü olarak kloroform ve klorobenzen kullanılmıştır. Kaplam işlemi 2000 devir/dakika döndürme hızında yapılmıştır.

Kaplanan aktif tabakadan sonra elektrotlar maske içerisine konarak vakum buharlaştırma sisteminde 30nm altın (Au) kaplanmıştır. Altın sayıcı elektrot kaplama işleminin detayları bölüm 4.2.4'te verilmiştir. Bu işlem ile organik güneş pili üretimi tamamlanmıştır. Bu tür güneş pilleri literatürde plastik güneş pilleri olarak da anılmaktadırlar. Ancak literatürde genellikle anodik (çalışma elektrotu: Anot (+), PEDOT) olarak üretilen bu tür piller bu çalışmada katodik (çalışma elektrotu: katot (-) kompakt TiO_2) olarak üretilmişlerdir.



Şekil 4.6: Organik güneş pili üretimi için elektrotun hazırlanması ve maske ile metal elektrot kaplanması.



Şekil 4.7: Gözeneksiz bariyer TiO_2 tabakalı organik güneş pilinin şeması

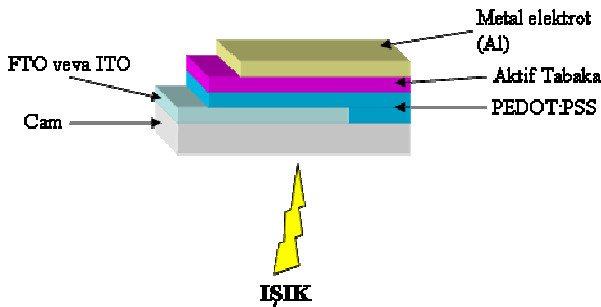
4.3.3. ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al Sistemi

Literatürde “Organik Güneş Pili - Plastik güneş pili” olarak bilinen organik pil sistemi bu sistemidir (Brabec et al. 2001). İlk olarak Johannes Kepler Üniversitesi Organik Güneş Pilleri Enstitüsünde (LIOS) Prof.Dr. N.Serdar Sarıçiftçi tarafından ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM (1:4)/LiF/Al sistemi ile %2,5 verim rapor edilmiştir (Brabec et al. 2001). Bu verim daha sonra %3,5’e kadar yükseltilmiştir. Bu verimler, tamamı soy gaz atmosferinde üretilen ve incelenen pillerin verimleridir. Çünkü MDMO-PPV (metoksi-dimetiloktiloksi) para fenilen vinilen molekülü oksijene karşı aşırı derecede hassastır ve çok kısa sürede oksitlenmektedir. MDMO-PPV’nin bu dezavantajından dolayı aynı pil sisteminde P3HT ve P3OT kullanılmıştır. Çünkü P3HT oksijene karşı daha karardır ve oda şartlarında çalışmak için daha uygundur. Bununla birlikte aynı redoks potansiyellerine sahiptir. P3HT ile üretilen pil sisteminin verimi %3 olarak rapor edilmiştir.

Bu tez çalışmasında bizim amacımız, yukarıda bahsedilen plastik güneş pili sisteminde kullanılan fulleren türevi PCBM molekülünün yerine perilendiimid (PDI) türevlerini kullanmaktır. Yukarıda bahsedilen pil sisteminde ışık, katot üzerinden gelir iken bu sistemde ise anot üzerinden gelmektedir. Ancak pilin çalışma prensibi aynıdır. Tek fark sistemin birinde elektronlar TiO_2 kaplı FTO elektrot tarafından toplanırken diğesinde ise alüminyum elektrot tarafından toplanmaktadır.

Şeffaf elektrot olarak genellikle ITO kaplı cam kullanılırken FTO kaplı camlar da kullanılabilir. Plastik güneş pillerinde yüksek sıcaklıklarda ısı işlem olmadığı için, ITO kullanımı daha avantajlıdır. Çünkü ITO elektrotlarda iletkenlik ve geçirgenlik daha yüksektir. Bu

çalışmada Şişecam tarafından üretilen yüzey direnci $R=12\Omega/\square$ olan 125nm kalınlıkta ITO kaplı 1,1mm camlar kullanılmıştır. Camlar 1,5cm x 1,5cm boyutlarında kesilmiştir. Kesilen camların bir kenarından 4-5mm genişliğinde bir alan HCL:HNO₃:H₂O-4,6:0,4:5 oranlarındaki asit çözeltisi kullanılarak ITO kaldırılmıştır. Diğer bölgeyi korumak için korunmak istenen bölge polimer bant veya oje ile kaplanmıştır. Asit çözeltisi kaldırılmak istenen bölgeye bir pastör pipet yardımı ile damlatılarak 10 dakika bekletildikten sonra saf su ile yıkanmaktadır. Eğer koruma amacı ile oje kullanılmış ise elektrotlar aseton ile pamuklu çubuk kullanılarak temizlendikten sonra sırası ile aseton ve 2-propanol ile ultrasonik banyoda 10'ar dakika yıkanarak basınçlı azot gazı ile kurutulmaktadır. Temizlenen elektrotlar, Bayer'in bir ürünü olan Baytron P (PEDOT: PSS (poli etilendioksitiyofen: polistirensülfonat) iletken polimerinin sudaki çözeltisi) kullanılarak döndürme yöntemi kaplanmıştır. Bunun üzerine PDI ve P3HT'nin %1,5'lik klorobenzen çözeltilerinin (1:4) oranında karışımını içeren aktif tabaka yine döndürme yöntemi ile 2000 devir/dakika hızla kaplanmıştır. Son olarak örnekler soy gaz atmosferine alınarak vakum buharlaştırma sistemi ile Al ile kaplanmıştır.



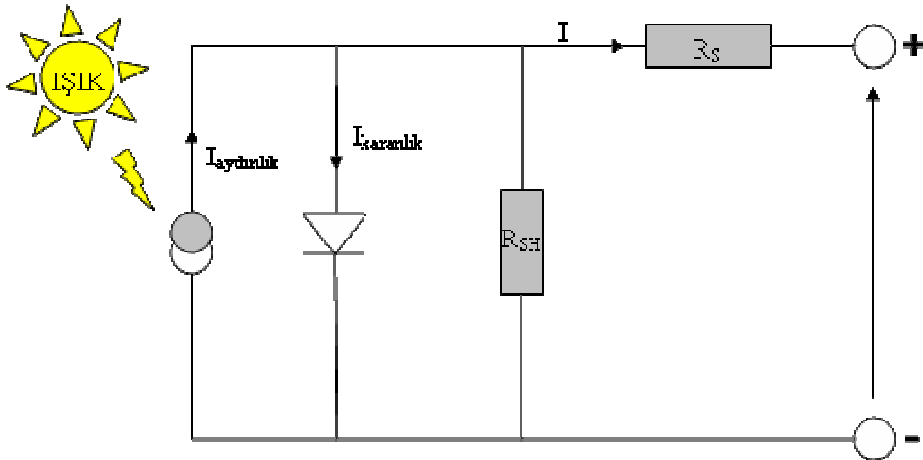
Şekil 4.8: Organik güneş pilinin yapısı.

4.4. Fotovoltaik Özelliklerin İncelenmesi:

Fotovoltaik sistemler genellikle, karanlık da dahil olmak üzere farklı ışınım şiddetlerinde uygulanan gerilime göre değişen akım yoğunluğunun ölçülmesi ile karakterize edilirler. Aynı zamanda, düşük ışınım şiddetindeki monokromatik ışık altında gelen fotonun, elektrik akımına dönüşüm verimi olarak nitelendirilen IPCE de (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) özellikle organik fotovoltaik sistemlerde çok sık ölçülen ve sistemin çalışması hakkında çok önemli bilgiler veren bir tekniktir.

Tanımlamalar:

Işınım altında güneş pili, elektriksel bir devre gibi değerlendirilmektedir. Akım kaynağına paralel olarak, diyot ve paralel direnç (R_{SH}) bulunmaktadır. Ayrıca, güneş pili üretiminde kullanılan malzemelerin tümünden kaynaklanan seri direnç (R_S) bulunmaktadır.



Şekil 4.9. Organik boya esaslı güneş piline denk elektriksel devre şeması.

Şekil 4.9, gerçek organik boya esaslı güneş pilinin basitleştirilmiş, tek diyotlu sistemde karanlık akımı modelidir. Gerçek pil yapısı ise çok daha karışıktır ve farklı yük taşıma süreçlerini içeren çoklu diyot modeli ile açıklanabilir.

$I_{aydınlık}$, soğurulan fotonlardan kaynaklanan akımı göstermektedir, $I_{karanlık}$ ise karanlıkta yük oluşum bölgeleri üzerinden ters yönde akan akımı göstermektedir (diyot akımı).

Güneş pilinin akım-voltaj karakteristikleri aşağıda belirtine eşitliğe göre modellenmektedir,

$$I = I_{aydınlık} - I_s \left(e^{V_a/V_{th}} - 1 \right) - \frac{V_a}{R_{SH}} \quad [\text{mA}] \quad (4.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte, I toplam akımdır, I_s diyodun doygunluk akımıdır, V_{th} ise termal gerilimdir. $I_{aydınlık}$ 'ın uygulanan gerilimden (V_a) bağımsız olduğu var sayılmaktadır.

$$V_a = V + R_s I \quad [\text{V}] \quad (4.2)$$

Termal gerilim V_{th} ,

$$V_{th} = \frac{n \cdot k \cdot T}{e} \quad [\text{V}] \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. n , ideallik faktörüdür ve 1 ile 2,4 arasında değişmektedir, e , elektronun yüküdür, k , Boltzman sabitidir.

Paralel direnç (R_{SH}), normalde seri dirençten (R_s) çok daha yüksektir. Bu durumda, (4.1) eşitliği basitleştirilebilir.

$$I = I_{aydınlık} - I_s \left(e^{V_a/V_{th}} - 1 \right) \quad [\text{mA}] \quad (4.4)$$

$$V_{oc} = V_{th} \ln \left(\frac{I_{aydınlık}}{I_s} - 1 \right) \cong V_{th} \ln \left(\frac{I_{aydınlık}}{I_s} \right) \quad [V] \quad (4.7)$$

eşitliği, V_{oc} 'nin ışıyım şiddetine bağımlılığını göstermektedir.

Maksimum Güç Noktası (MPP): Güneş piline V_a gerilimi uygulanırken elde edilen güç, uygulanan potansiyelde oluşan akım ile potansiyelin (V_a) çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek olduğu noktaya Maksimum Güç Noktası (MPP) denir ve bu noktadaki akım ve gerilime de güneş pilinin maksimum akımı (I_{mpp}) ve maksimum gerilimi (V_{mpp}) olarak ifade edilir.

$$P = V_a \cdot I \quad [mW] \quad (4.8)$$

$$MPP = V_{mpp} \cdot I_{mpp} \quad [mW] \quad (4.9)$$

Dolum Faktörü(FF): Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür ve maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranıdır.

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot I_{mpp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{MPP}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (4.10)$$

Güneş pilinin “iyi” olarak nitelendirilmesi için, dolum faktörünün (FF)=0,75-0,8 aralığında olması gerekmektedir. FF değeri, hem seri hem

paralel dirençler tarafından etkilenmektedir. Kullanılan malzemelerin ve elektrotlarla kontakların direncinden kaynaklanan iç direnç mümkün olduğu kadar küçük, paralel direnç olarak tanımlanan pilin kabuğuna ulaşma direnci ise mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır (Şekil 4.10).

Verim (η): Pilin verimi, η , güneş pilinin performansının ifadesidir ve elde edilen maksimum gücün (MPP), güneş pili yüzeyine gelen ışık şiddetine ($P_{ışık}$) oranıdır.

$$\eta = \frac{MPP}{P_{ışık}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{ışık}} \quad (4.11)$$

Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi (IPCE):

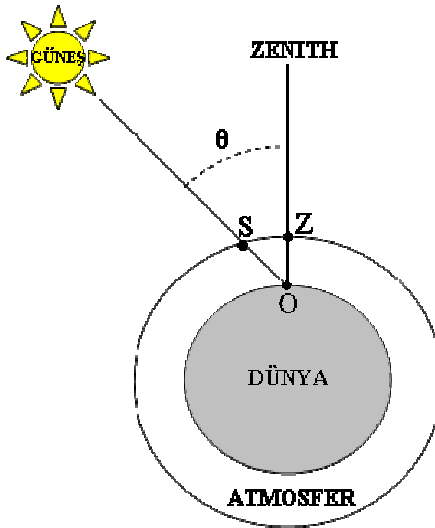
Monokromatik ışınım altında foto-akım ölçümü ile, gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) hesaplanabilmektedir. IPCE, belirli bir dalga boyunda (λ), güneş pilinin aktif yüzeyi üzerine gelen foton sayısına ($n_{foton}(\lambda)$) karşılık, oluşan elektron/boşluk çifti sayısı ($n_{elektron}(\lambda)$) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$IPCE(\lambda) = \frac{n_{elektron}(\lambda)}{n_{foton}(\lambda)} = \frac{\frac{I(\lambda)}{e}}{\frac{P_{ışık}(\lambda)}{h \cdot \nu}} = \frac{I(\lambda)}{\lambda \cdot P_{ışık}(\lambda)} \cdot \frac{hc}{\nu} \quad (4.12)$$

$I(\lambda)$, güneş pilinin, λ dalga boyundaki ışık altında vermiş olduğu akım, $P_{ışık}(\lambda)$ ise, λ dalga boyunda elde edilen güçtür. Genellikle, IPCE, kısa devre şartlarında ölçülmektedir.

Standart Şartlar: Dünyanın farklı yerlerindeki laboratuvarlarda üretilen ve karakterize edilen güneş pillerinin karşılaştırılabilmesi için, ölçümlerin tamamı standart test şartlarında yapılmalıdır. Bu şartlara göre ölçümü yapılan güneş pilinin sıcaklığı 25 °C, ölçüm alınan ışınımın şiddeti 1000 W/m² ve spektral dağılımı 1,5 AM olmalıdır. Hava Kütlesi (AM), güneş ışınlarının, güneş Zenith noktasına θ ° konumunda iken atmosferde aldığı yolu, ışınların güneş Zenith konumunda iken atmosferde aldığı yola oranıdır (Şekil 4.11). 1,5 AM hava kütlesi spektral dağılımı, standart test şartı olarak belirlenmiştir ve güneş ışınları $\theta=48^\circ$ açıyla gelirken sahip oldukları spektral güç dağılımıdır.

$$AM \approx \frac{1}{\cos \theta} = \frac{SO}{ZO} \quad (2.13)$$



Şekil 4.11. Hava Kütlesi (AM) kavramının şematik gösterimi.

Deney Düzenegi:

Güneş pillerinin akım – voltaj karakteristikleri, bilgisayar kontrollü potansiyostat (Keithley 2400 Source-Meter), Xenon lambaya sahip 1,5 AM filtreli güneş simülatörü ve LabView ile hazırlanmış veri işleme yazılımı kullanarak yapılmıştır. Işık şiddeti, Fraunhofer ISE tarafından kalibre edilmiş silisyum referans güneş pili kullanılarak ayarlanmıştır. IPCE ölçümleri, 300W Xenon lamba ve Gemini 180 monokromatör kullanılarak 1,5 AM ve 10 W/m² şiddetinde monokromatik ışık kullanılarak yapılmıştır. Gelen monokromatik ışık, ışın bölücü kullanarak eşit olarak ikiye bölünmüş ve eş zamanlı olarak biri örnek pil diğeri ise kalibre edilmiş silisyum güneş pili üzerine düşürülmüştür. Referans silisyum güneş pili, örnek pilin dalga boyunun fonksiyonu olarak bağlı spektral davranışını gözlemek amacıyla kullanılmaktadır.

4.5. Spektroskopik Yöntemler

UV-Vis Soğurma Spektroskopisi:

Örnekler üzerinde yapılan tüm UV-Vis soğurma spektroskopi ölçümleri, çift yollu Jasco V-530 UV-Vis spektro fotometre ile yapılmıştır. Tüm ölçümler hızlı tarama modunda ve 2nm aralıkla yapılmıştır. Film üzerinde alınan ölçümlerde, saf TiO₂ kaplı TCO camın spektrumu örneğin spektrumundan çıkarılmıştır.

Fluoresans Emisyon Spektroskopisi:

Örnekler üzerinde yapılan tüm floresans emisyonu ölçümleri PTI QM-1 Spektrofluorimetre ile yapılmıştır.

4.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler, bu tez çalışmasında çok önemli bir yere sahiptir. Organik boya esaslı güneş pillerinde kullanılacak boyaların (foto-sensörler) belirli şartları sağlaması gereklidir. Bu şartların en başında da bu boyaların HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin TiO_2 'in değerlik bandı (VB) ve iletkenlik bandı (CB) ile uyumlu olması gerekliliğidir. İşte bu LUMO ve HOMO enerji seviyeleri elektrokimyasal ölçümler ile tespit edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, üç elektrotlu sistemden meydana gelen potansiyostat ile yapılmıştır. Bu tezdeki elektrokimyasal ölçümler CH Instrument 660B model potansiyostat ile yapılmıştır.

Üç Elektrotlu Elektrokimyasal Hücre: Tüm elektrokimyasal incelemelerde üç elektrotlu hücre ile çalışılmıştır. Bu sistem, potansiyelin uygulandığı çalışma elektrotu, akımın toplandığı sayıcı elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır. Referans elektrot olarak genellikle Ag / AgCl elektrotu kullanılmakla beraber, bazı sistemlerde bir metal tel (platin, gümüş) referans olarak kullanılıp Ferrosen (Fc) iç referans olarak kullanılmıştır. Ferrosen/Ferrosenium ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)'un Normal Hidrojen Elektroda (NHE) karşı potansiyeli +0,77V olarak alınmıştır. NHE'un vakuma karşı potansiyeli ise 4,5V'tur. Literatürde, elektrokimyasal ölçümlerde potansiyeller genellikle doygun kalomel elektroda (SCE) göre verilmektedir. Ag/AgCl elektroda göre elde edilen veriler, SCE elektroda göre 0,040V düşürülerek dönüştürülebilir. Üç elektrotlu sistemde, çalışma elektrotunun potansiyeli, referans elektrotun potansiyeli esas alınarak ölçülürken, sayıcı elektrot da akımı

çekmektedir. Referans elektrotun potansiyeli bilindiği için, ölçülen potansiyeldeki her bir değişim, çalışma elektrotunda meydana geldiği anlamına gelmektedir. Bunun geçerli olması için, ohmik potansiyeldeki düşmenin mümkün olabildiğince düşük olması gerekmektedir. Bu, yüksek derişimde (en az 0,1M) elektrolit çözeltisi kullanılarak sağlanmaktadır. Bu kadar yüksek derişimdeki elektrolit çözeltisinde, iyonların hareketinden kaynaklanan potansiyeldeki düşme, inert elektrolitin derişiminin elektroaktif türlerin derişimine göre çok daha yüksek olması sebebi ile ihmal edilebilir. Ayrıca, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki mesafe azaltılarak, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrot tarafından çok daha doğru ölçülebilir.

Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri: Bu tez çalışmasında çözelti Fazı Döngüsel Voltammetri (CV) yöntemi kullanılmıştır.

Çözelti Fazı Döngüsel Voltammetri (CV):

Döngüsel voltammetri (CV), OGP’lerde kullanılacak boyaların temel hal redoks özelliklerini belirlemede en çok kullanılan elektrokimyasal yöntemdir. CV için yukarıda da bahsedildiği gibi cam hazne içerisine yerleştirilmiş platin tel sayıcı elektrot, gümüş veya platin disk çalışma elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotundan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. CV ’de kullanılan elektrolit sistemi çalışılan bölgede redoks aktif olmamalıdır. Bu tez çalışmasında kullanılan destek elektrolit, asetonitril içerisinde 0,1M TBA⁺PF₆⁻ çözeltisidir. Kullanılan boyalardan bazıları bu elektrolit sisteminde yetirince yüksek çözünürlüğe sahip olmadıkları için bu elektrolit çözeltisinin içerisine birkaç damla diklormetan (CH₂Cl₂) ilave edilmiştir. Her tarama öncesinde zeminin (background) çalışılacak

potansiyel aralığında hiçbir pik vermediği görülmüştür. Ayrıca yine her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 30 dakika süre ile Azot gazı (N_2) geçirilmiştir.

4.7. Morfoloji ve Mikroskopik Analiz Yöntemleri:

İnorganik ve organik filmlerin yüzey morfolojisini ve özelliklerini incelemek için iki farklı mikroskopik analiz yöntemi kullanılmıştır: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Jeol Superscope marka SEM kullanılmıştır. Örneklerin görüntüleri alınmadan önce yüzeyleri 10 nm kalınlığında altın ile kaplanmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): Digital Instruments Nanoscope III-A sistemi kullanılmıştır. Görüntüler “tapping mode” kullanarak alınmıştır.

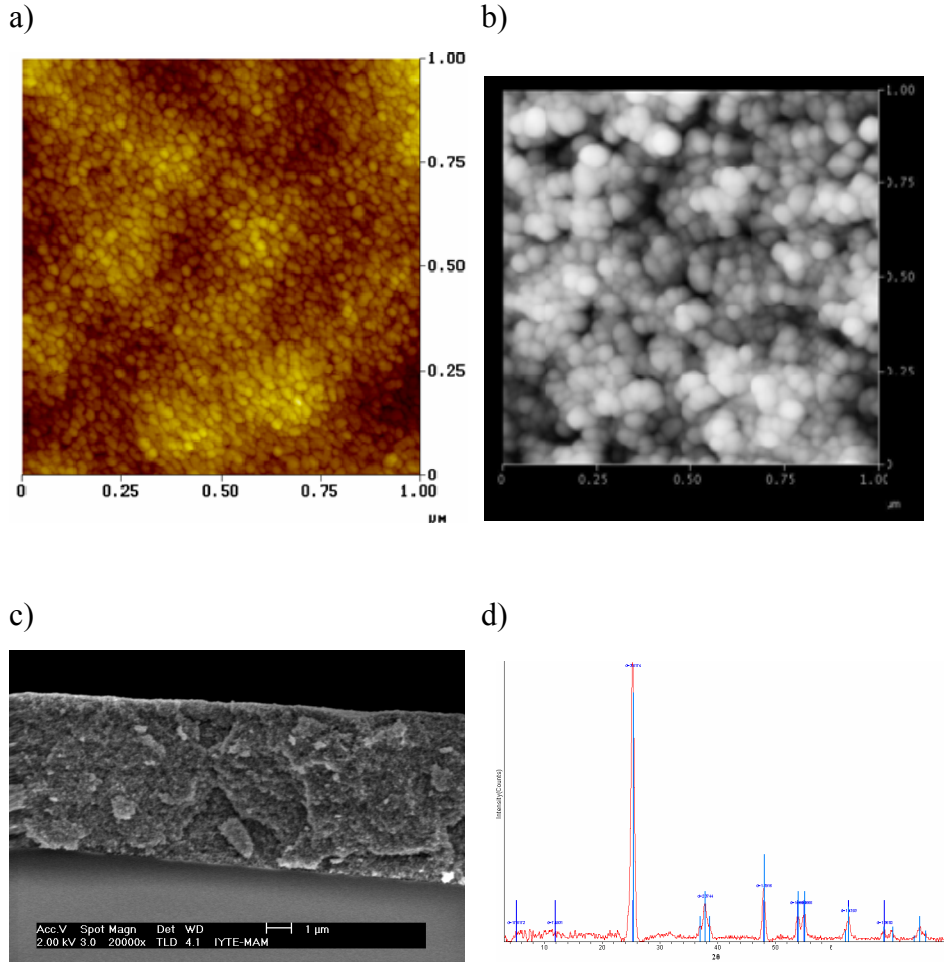
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER:

5.1. Organik Boya Esaslı Nano-Kristal Yapılı TiO₂ Güneş Pilleri

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan titanya çözeltisi kullanılarak elektrotlar daldırma yöntemi ile 30 cm/dakika çekme hızıyla kaplanmıştır. Yapılan kaplamalar 450°C’de 30 dakika sinterlendikten sonra elde edilen TiO₂ kaplamanın kalınlığı Tencor Alpha Step 500 profilometre ile ölçülmüş ve 30cm/dakika çekme hızı için ~100nm bulunmuştur. Kaplamaların geçirgenliği. Perkin Emler Lamda 900 UV-Vis Spektrofotometre ile ~%80 olarak belirlenmiştir. Kaplamalar AFM görüntülerinde gözeneksiz bir yapı gösterdikleri için BET analizleri yapılmamıştır. AFM görüntülerinden tanecik boyutu 5nm altında ve çok sıkı bir yapı görünmektedir (Şekil 5.1a)

Organik boya esaslı nano-kristal yapılı TiO₂ güneş pillerinde (OGP) kullanılan TiO₂ filmini gözeneksiz bariyer tabaka ve gözenekli tabaka olarak ikiye ayırmıştık. Gözenekli tabaka su bazlı ve organik bazlı olmak üzere iki farklı TiO₂ pasta ile hazırlanmıştır. AFM ve SEM görüntülerinden tanecik boyutunun 25–30 nm arasında olduğu görülmektedir. BET ölçümlerinden porozite (gözeneklilik) %68 olarak tespit edilmiştir. Organik bazlı TiO₂ pastanın serigrafı (ipek baskı) yöntemi ile yapılan kaplamalardan, 450 °C’de 30 dakika sinterleme işlemi ardından 25-30 nm büyüklüğünde tanecikli, %68 gözenekli, 8 µm kalınlığında şeffaf film elde edilmektedir (Şekil-5.1b-c).

Tüm TiO₂ filmlerin XRD analizleri yapılmış ve kristal yapının %100 anataz formda olduğu saptanmıştır (Şekil-5.1d).

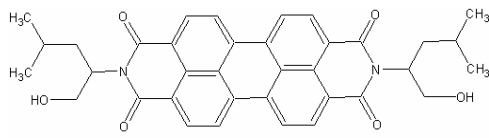
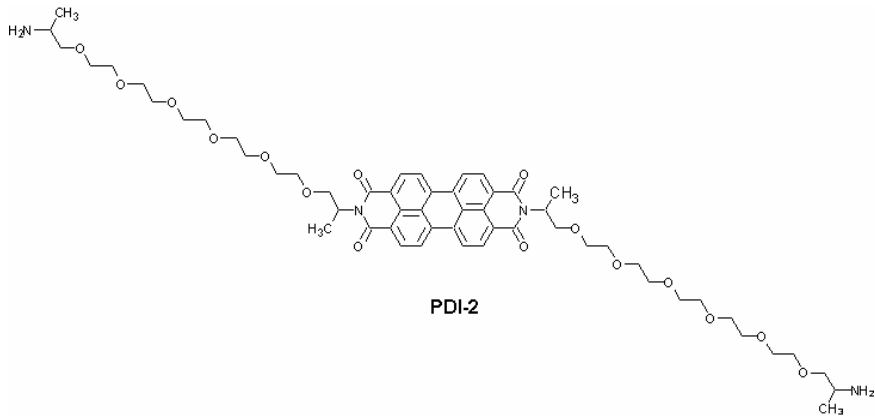
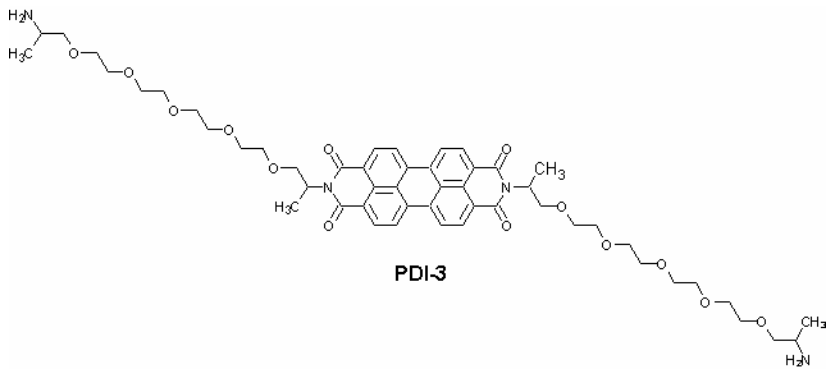
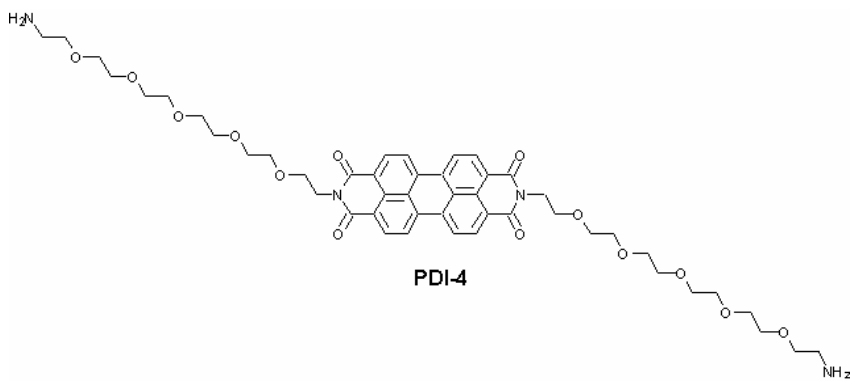


Şekil 5.1. a) 100nm kalınlığındaki gözeneksiz TiO_2 filminin AFM görüntüsü, b) $8\mu\text{m}$ kalınlığındaki gözenekli TiO_2 filminin AFM görüntüsü, c) $8\mu\text{m}$ kalınlığındaki gözenekli TiO_2 filminin SEM görüntüleri d) 450°C 'de 30 dakika sinterlenmiş olan gözenekli TiO_2 filminin XRD spektrumu.

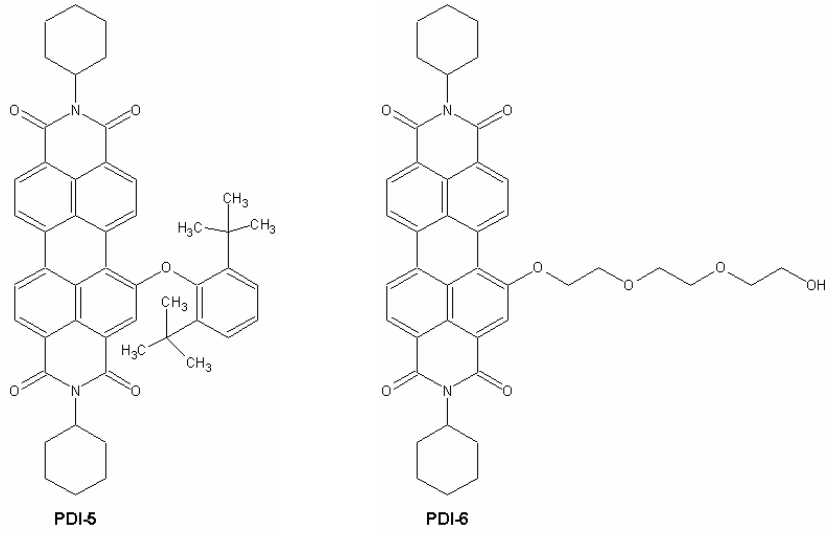
5.1.1. Perilendiimid (PDI) Esaslı OGP'ler

Bu tezdeki OGP çalışmaları, ilk olarak perilendiimid türevleri ile başlamıştır. Perilendiimidler literatürde, yüksek termal ve foto-fiziksel kararlılıkları ve yüksek molar soğurma katsayıları ile bilinmektedirler (Karapire et al. 2004). Bu özellikleri sayesinde de çok geniş uygulama alanları bulmaktadırlar. En çok uygulanan teknolojilerden bir de organik güneş pilleridir (Ditmer et al 1999; Petrich et al. 2000). Çünkü yukarıda sayılan özelliklerinin yanında perilendiimidler, yüksek elektron mobiliteleri, kuvvetli elektron akseptör ve elektron iletken malzeme ve sıvı kristal faz oluşturabilme özelliklerine sahiptir (Petrich, K. 2000) .

Organik boya esaslı nanokristal titanyum oksit güneş pillerinde ise PDI'ler ilk defa bu tez çalışmasında kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan perilendiimidlerden PDI-5 ve PDI-6 haricindekiler simetrik yapıdadır (Şekil 5.2) (Karapire et al 2004; Kuş et al. 2006; Biner,H. 2006). Simetrik PDI'lerin çözelti ortamındaki UV-Vis soğurma spektrumları incelendiğinde, $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan ve karakteristik olan üç soğurma bandı görülmektedir (Şekil 5.3). Simetrik PDI'lerde bu bantlar 458nm, 490nm ve 526nm'de gözlenmektedir (Karapire et al 2004). PDI'ler TiO_2 yüzeyine adsorplandığında ise karakteristik soğurma bantlarının şekli değişmekte ve en şiddetli soğurmanın olduğu 526nm'deki bant küçülerek 490nm'deki bant şiddetlenmektedir (Karapire et al. 2004). PDI'lere PDI-5 ve PDI-6'da olduğu gibi, aromatik halka sistemi üzerine farklı fonksiyonel gruplar bağlandığında soğurma bantlarında simetrik PDI'lere göre genişleme meydana gelmektedir ve bağlanan gruba göre 10-15nm kırmızı bölgeye kayma meydana gelmektedir.

**PDI-1****PDI-2****PDI-3****PDI-4**

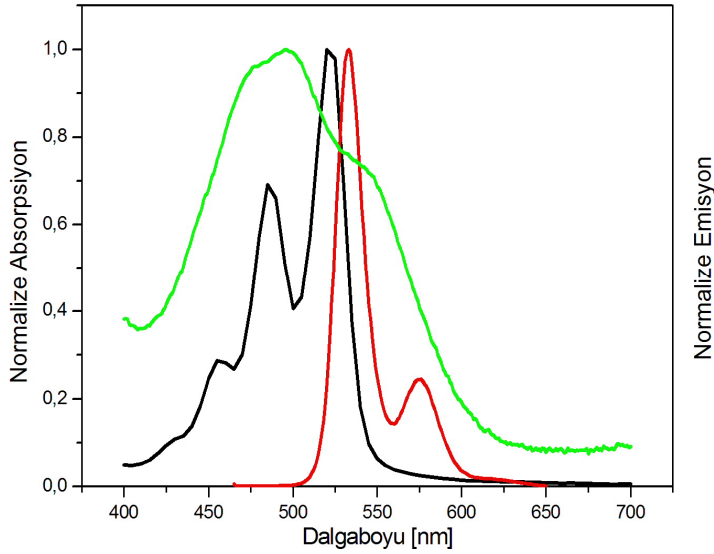
Şekil-5.2: OGP'lerde kullanılan PDI türevleri



Şekil-5.2 (Devam): OGP’lerde kullanılan PDI türevleri

Örneğin PDI-5’in soğurma spektrumunda 9 nm kırmızı bölgeye kayma meydana gelmektedir (Biner, H. 2005). Bu kayma, HOMO enerji düzeyi ile LUMO enerji düzeyi arasındaki bant aralığının azalması anlamına gelmektedir. Elektrokimyasal ölçümler de bu durumu doğrulamaktadır.

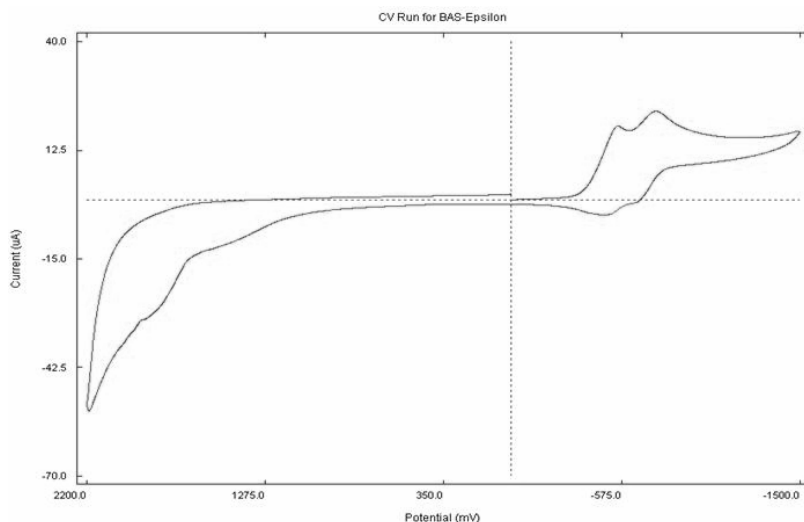
Simetrik PDI’lerin floresans emisyonu kuantum verimleri genellikle 1’dir(Karapire et al. 2004). Ancak bazı durumlarda floresans verimi çok azalmakta veya tamamen ortadan kalkabilmektedir. Örneğin, PDI-1’in asetonitril çözeltisinin 458nm uyarılma dalga boyundaki floresans kuantum verimi $\Phi_f=1$ iken (Şekil-5.3), PDI-5 ve PDI-6’nin ise $\Phi_f=0,02$ ’dir (Biner, H. 2006). Bunun sebebi elektron verici grupların floresansı sönmülemesidir.



Şekil 5.3: PDI-2'nin a) 5.10^{-5} M'lık asetonitril çözeltisinin ve $2\mu\text{m}$ kalınlığındaki nc-TiO₂ filmi üzerine adsorplanmış halinin normalize absorpsiyon spektrumu, b) 458nm uyarılma dalgaboyundaki fluoresans emisyon spektrumu.

Döngüsel voltammetri ölçümlerinde piklerin büküm noktaları esas alınarak HOMO ve LUMO enerji düzeyleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.1'de PDI 1-6'nın redoks potansiyelleri verilmiştir. HOMO ve LUMO enerji düzeyleri,

$E_{LUMO} (eV) = -[(E_{Ir} - E_{Fc}) + 4,8]$, $E_{HOMO} (eV) = E_{LUMO} - E_G$ eşitlikleri kullanılarak vakum düzeyine göre hesaplanmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, sayıcı elektrot olarak Pt tel, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Tarama hızı 50mV / s olarak sabit tutulmuştur ve destek elektroliti olarak tetrabutil amonyumhegzaflorofosfat'ın (TBA(PF₆)) 0,1 M asetonitril çözeltisi kullanılmıştır. PDI'lerin indirgenme bölgesinde ikili ardışık tersinir indirgenme pikleri karakteristiktir.



Şekil 5.4. PDI-2'ye ait düngüsel voltammogram. Referans Elektrot: Ag/AgCl , Sayıcı Elektrot: Pt tel, Çalışma Elektrodu: Camısı Karbon Elektrot (GCE), Tarama Hızı:50mV/s, Destek elektroliti: 0,1 M TBA(PF4)₆asetonitiril çözeltisi

Çizelge 5.1: PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4, PDI-5, PDI-6'nin redoks potansiyelleri.

Boya	E ₋₁ -E ₀ (Volt)	E ₋₁ -E ₋₂ (Volt)	E _{1/2} (Volt)	E _{Fc} (Volt)	E _{LUMO} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{Bant} (eV)
PDI-1	-0,50	-0,70	-0,60	0,4	-3,9	-6,15	2,25
PDI-2	-0,57	-0,72	-0,65	0,42	-3,81	-6,06	2,25
PDI-3	-0,64	-0,81	-0,73	0,40	-3,76	-6,0	2,24
PDI-4	-0,64	-0,82	-0,73	0,39	-3,77	-6,02	2,25
PDI-5	-0,59	-0,77	-0,68	0,40	-3,81	-5,8	2,0
PDI-6	-0,60	-0,75	-0,67	0,40	-3,80	-5,8	2,0

Yükseltgenme pikini gözlemek çoğu zaman mümkün olmamaktadır. Redoks potansiyellerine bakıldığında, PDI 1-4 hemen hemen aynı LUMO ve HOMO enerji düzeylerine sahiptirler. PDI 5-6'nin ise LUMO enerjilerinde bir farklılık olmazken HOMO enerjileri ~0,2eV yukarı kaymıştır. Bunun nedeni aromatik halka sistemine elektron verici

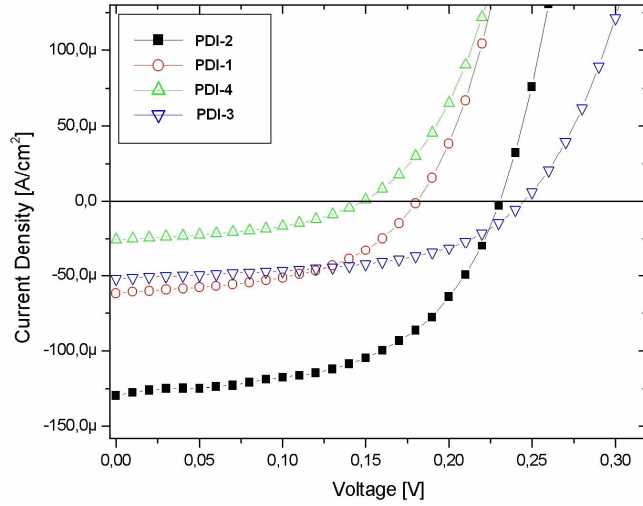
grupların bağlanması ile halkanın elektron yoğunluğu arttırılmakta ve dolayısı ile halka sisteminden elektron koparmak kolaylaşmaktadır.

PDI'ler ile hazırlanan pillerin fotovoltaiik inceleme sonuçları Şekil 5.5 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, en yüksek verim PDI-6 ile %0,025 olarak elde edilirken onu %0,018 verimle PDI-5 ve %0,016 verimle PDI-2 izlemektedir. Onu PDI-5 ve PDI-2 izlemektedir. Pil verimlerindeki bu sıralama aynı zamanda PDI'lerin LUMO enerjileri ile de paralellik göstermektedir. Diğerlerinde ise verim çok düşüktür. Bunun nedeni olarak, PDI-5 ve PDI-6'nın aromatik sistemde 2,6-di-tert-butil fenoksi ve trietilenglikol gruplarının bağlı olması aglomer oluşumunu önlemesi ve geri yük transferini azaltması gösterilebilir. PDI'ler TiO_2 yüzeyine karbonil grupları aracılığı ile yatay olarak tutunmakta bu da tek tabaka oluşumundan ziyade çoklu tabaka oluşumuna neden olmaktadır. Çünkü π - π etkileşimi ile bir başka PDI molekülü ikinci bir katman oluşturarak üst üste yapışmaktadır. Bu kümeleşmeyi uzun yan zincirler takarak önlemek mümkündür. PDI-2'nin yan zincirinin diğerlerine göre daha uzun olması, diğerlerine göre daha yüksek verimin sebebi olarak gösterilebilir.

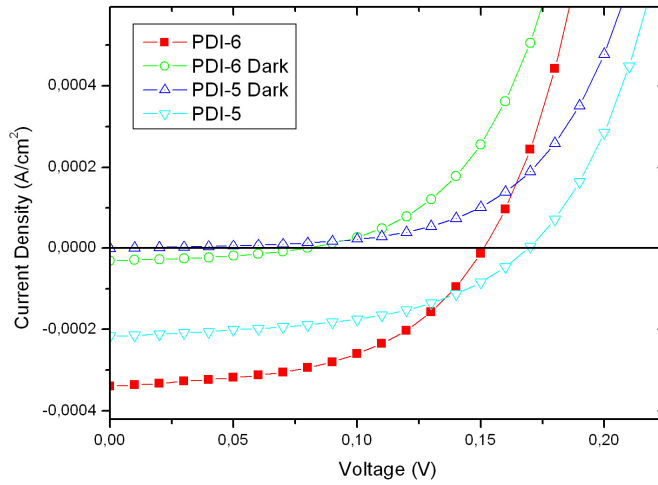
PDI'lerin, gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimleri (IPCE: Incident Photon to Current Conversion Efficiency) 525 nm'de %5 mertebelerindedir. Bu durum, TiO_2 'in iletkenlik bandına PDI'lerin LUMO düzeyinden yeterince elektron aktarımı yapılamadığı sonucunu göstermektedir. Daha iyi bir elektron aktarımı için asimetrik yapıda ve TiO_2 yüzeyi üzerine kovalent bağ ile bağlanabilecek karboksilik asit veya fosfonik asit gibi gruplar içeren yapılar gerekmektedir. Bu şekilde,

molekül TiO_2 yüzeyine dikey olarak bağlanarak elektron akışı TiO_2 yüzeyine doğru yönlendirilmiş olacaktır.

a)



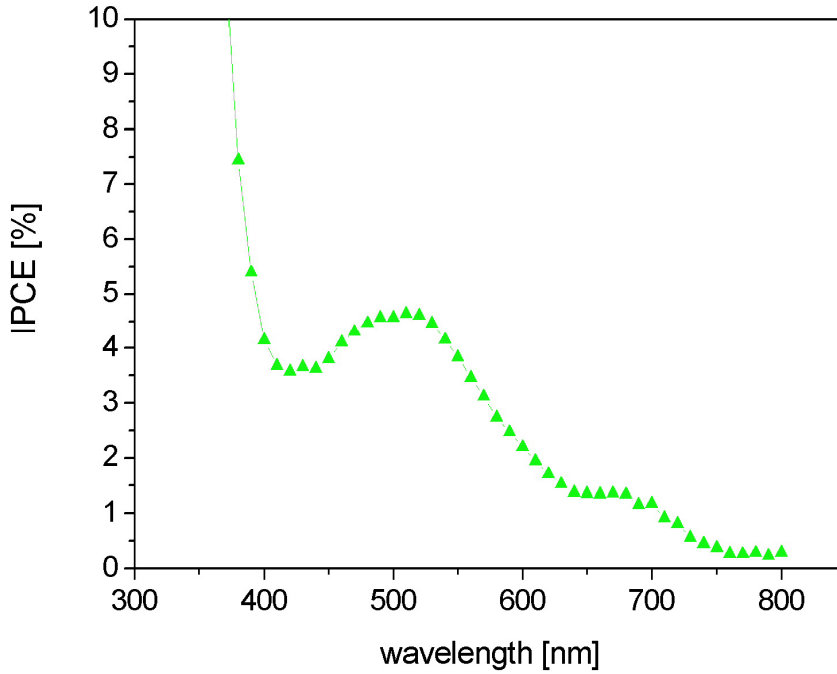
b)



Şekil 5.5. a) PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4 b) PDI-5 ve PDI-6 ile üretilmiş OGP'lerin 100 mW/cm² ışınlam ve AM 1.5 solar simülatör altındaki I-V grafikleri.

Çizelge 5.2: PDI-1, PDI-2, PDI-3, PDI-4 ile üretilmiş OGP'lerin 100 mW/cm² ışınım ve AM 1.5 solar simülör altındaki I-V ölçüm sonuçları ve verimleri.

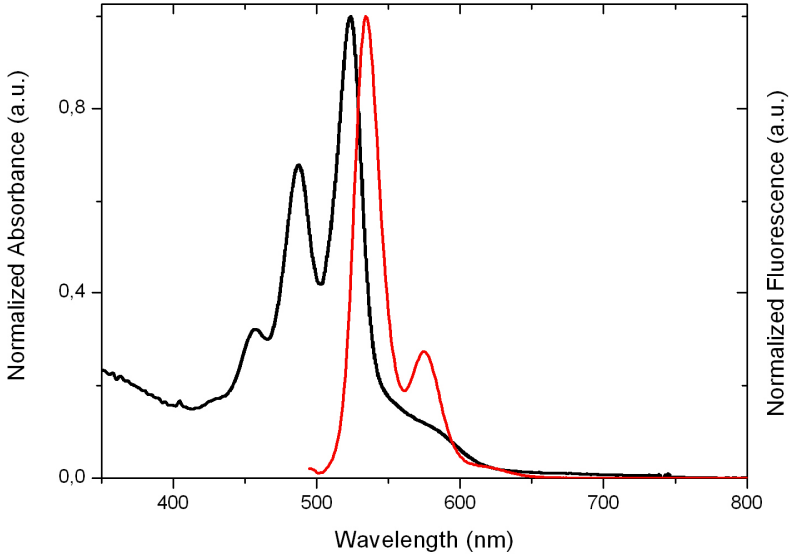
	PDI-1	PDI-2	PDI-3	PDI-4	PDI-5	PDI-6
Voc [V]	0,18	0,23	0,25	0,15	0,17	0,15
Isc [mA/cm²]	-0,06	-0,13	-0,052	-0,026	0,22	-0,345
Vmpp [V]	0,13	0,16	0,18	0,1	0,10	0,087
Impp [mA/cm²]	-0,043	-0,10	-0,037	-0,017	-0,17	-0,29
MPP [mW]	0,0056	0,016	0,0067	0,0017	0,018	0,025
FF	0,51	0,53	0,51	0,43	0,48	0,49
Verim[%]	0,0056	0,016	0,0067	0,0017	0,018	0,025



Şekil 5.6. PDI-1 ile üretilmiş OGP'nin IPCE spektrumu.

5.1.2. Perilenmonoimid (PMI) Esaslı OGP'ler

Perilendiimidlerden (PDI) beklenen verim ve performans elde edilememesi üzerine, TiO_2 yüzeyine kimyasal olarak tutunabileceği ve dolayısıyla daha verimli olabileceği düşünülen perilenmonoimidlerin (PMI) sentezi gerçekleştirilmiştir. PMI'deki anhidrit halkası TiO_2 yüzeyinde açılarak, hidroksil grupları ile kaplı olan yüzeye karboksilat şeklinde bağlanma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durumu, literatürde ilk defa PMI'leri organik boya esaslı nano-kristal TiO_2 güneş pillerinde kullanan Brian Gregg de rapor etmiştir (Ferrera, S. and Gregg, B.A. 2002). Gregg, bir seri perilenmonoimid ve perylenmonoanhidrit kullanarak ürettiği TiO_2 esaslı güneş pilini incelemiş ve bunların verim karşılaştırmasını yapmıştır (Ferrera, S. and Gregg, B.A. 2001). Bu tez çalışmasında da PMI'ler ile yapılan çalışmalar en önemli yere sahiptir. Çünkü en yüksek verimli güneş pilleri PMI'ler ile elde edilmiştir. PDI'lerin aksine PMI'ler, TiO_2 yüzeyine yatay değil dikey bir şekilde bağlanmakta ve elektron akışı TiO_2 üzerine doğru olmaktadır. Ayrıca PMI'lerin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri PDI'lerinkine kıyasla TiO_2 iletkenlik bandına elektron transferi ve boyanın tekrar rejenerasyonu için daha uygundur. Bu çalışmada, OGP verimi üzerinde imid azotuna bağlı alkil veya aril grubunun etkisi görülmeye çalışılmıştır. İncelenen gruplar, 2,6-diisopropilfenil, 2-etilhekzil, siklohekzil, pentaetoksi gruplarıdır (Zafer et al 2005; Zafer et al. 2005; Turkmen, G. 2005). OGP'lerde kullanılan PMI'lerin kimyasal yapıları Şekil 5.9.'da verilmiştir. PMI'lerin UV-Vis soğurma spektrumları PDI'lerin soğurma spektrumları ile hemen hemen aynıdır. PMI-3 için kloroform çözeltisinde $\lambda_1=456$ nm, $\lambda_2=486$ nm, $\lambda_3=522$ nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler diğer



Şekil 5.7. PMI-1'in 5.10^{-5} M asetonitril çözeltisinin normalize absorpsiyon ve 456nm uyarılma dalga boyunda fluoresans emisyon spektrumu.

PMI için de aynıdır.

Döngüsel voltammetri yöntemi ile yapılan elektrokimyasal inceleme sonuçları kullanılarak hesaplanan HOMO ve LUMO enerji düzeyleri Çizelge 5.3.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, PMI-1 ve PMI-2'nin indirgenme potansiyellerinin diğer PMI'lere göre $\sim 0,2$ V daha negatif olması dikkat çekmektedir. PDI'lerin indirgenme potansiyelleri ile karşılaştırıldığında PMI'lerin indirgenme potansiyellerinin daha pozitifte olması beklenmektedir. Çünkü, PMI'lerdeki oksijen atomu, PDI'lerdeki azot atomuna göre daha elektronegatifdir. Bu durumda oksijen atomu, indirgenmenin meydana geldiği karbonil oksijenleri üzerindeki elektron bulutunu kendi üzerine daha çok çekerek, karbonillerin indirgenmesini kolaylaştırmakta, dolayısıyla daha düşük potansiyelde indirgenmektedir (Lee et al. 1998).

Ancak, PMI-1 gibi imid azotu üzerine, (2,6-diisopropil)fenil gibi elektron verici bir grup bağlandığında indirgenme potansiyeli diğer N-alkil süstitüe türevlere göre $\sim 0,2$ V daha negatife kaymaktadır. Bu da LUMO düzeyinin daha yüksekte olması demektir. Daha yüksek LUMO düzeyi, TiO_2 'in iletkenlik bandına daha iyi elektron aktarımı ve daha yüksek pil verimi anlamına gelmektedir.

Aşağıda Şekil 5.10. – Şekil 5.14.'deki PMI'lerin akım-voltaj (I-V) ve IPCE grafikleri incelendiğinde durum daha kolay anlaşılmaktadır. En yüksek verim N-(2,6-diisopropil) perilen -3,4 dikarboksiimid-9,10-dikarboksi anhidrit (PMI-1) türevi ve N-(2-etil)hegzil (PMI-2) türevi ile elde edilmiştir. PMI-1 kullanarak FTO/ TiO_2 (10+4 μm)/ PMI-2/ $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ /Pt/ FTO sistemi ile $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 1,5 AM şartlarındaki ışınım altında $-4,1\text{ mA}/\text{cm}^2$ kısa devre akımı, 251 mV açık devre gerilimi, 0,58 dolum faktörü ve %0,6 verim elde edilmiştir. PMI-2 kullanılarak yine aynı sistem ve aynı şartlar altında $-8,78\text{ mA}/\text{cm}^2$ kısa devre akımı, 210 mV açık devre gerilimi, 0,35 dolum faktörü ve %0,65 verim elde edilmiştir. Bunu sırasıyla %0,37 verimle sikloheksil türevi (PMI-3), %0,21 verimle sikloheksil türevinin di potasyum tuzu (PMI-4) ve %0,03 verimle pentaetoksi türevi (PMI-5) takip etmektedir. PMI-5'in veriminin beklenenin aksine neden bu kadar düşük olduğu henüz tam olarak açıklanamamıştır. En muhtemel sebep olarak, PMI-5'teki pentaetoksi zincirinin TiO_2 'in Fermi Düzeyi (E_F) ve iletkenlik bandını (CB)yukarı çekerek boyadan iletkenlik bandına elektron transferini azalttığı düşünülmektedir. Polieter yapılar elektrokimyasal olarak inaktif olmalarına rağmen, nc- TiO_2 yüzeyine adsorplandığında TiO_2 'in

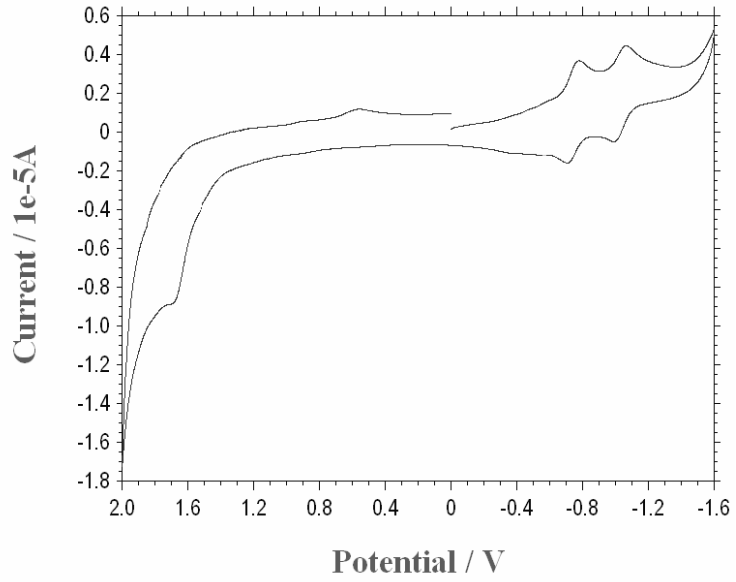
elektrokimyasal davranışını değiştirmektedir. TiO_2 'in kapasitansında oldukça belirgin değişim meydana gelmektedir.

Polietoksi yapılarının TiO_2 'in elektrokimyasal özelliklerini değiştirmesi yanında, bu yapıları içeren perilen molekülleri hidrojen bağları oluşturarak, moleküller arasında mükemmel bir düzenlenme meydana gelmektedir (Liu et al. 2002; Sui et al. 2002). Bu yüksek derecedeki düzenlenme moleküle sıvı kristal özelliği kazandırmaktadır. Sıvı kristal özelliği gösteren perilen türevlerindeki düzenlenme TiO_2 yüzeyinde de, yüzeye dikey değil yatay doğrultuda meydana gelmektedir. Perilen molekülleri düzlemsel yapıya sahip olduklarından çok katmanlı bir tabaka meydana getirmektedirler (Liu et al. 2002). Güneş pillerinde ise istenen monomoleküler bir tabaka oluşumudur. Çok katmanlı boya tabakası yük rekombinasyonunu arttırmakta verimde düşüşe sebep olmaktadır. Bu konuyu aydınlatmak için çalışmalara devam edilmektedir.

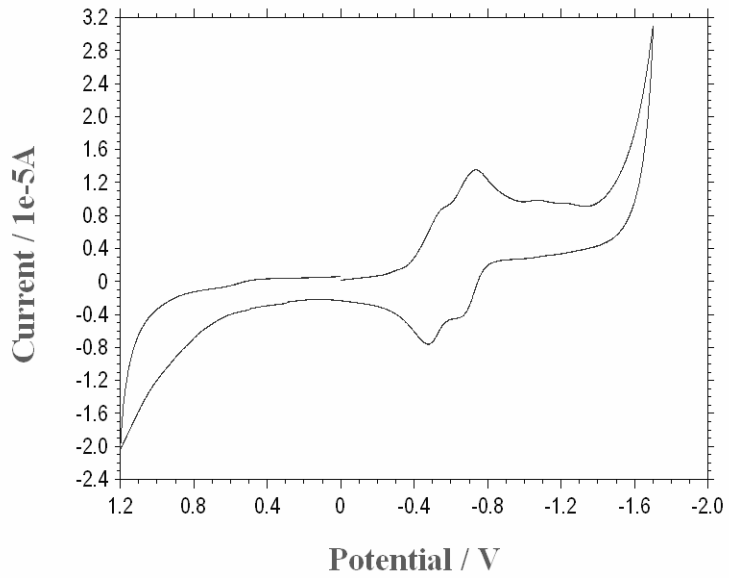
PMI-3 ile PMI-4 arasındaki verim farkı, çözelti pH'ındaki farklılık sebebi ile TiO_2 'in yüzeyine tutunma kapasiteleri farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sensörlerin TiO_2 yüzeyinde tutunmaları gözle görülür düzeyde farklıdır. Tuz formu yüzeyde daha az tutunmaktadır.

Çizelge 5.3'te verilen redoks potansiyelleri incelendiğinde LUMO enerji seviyesi en yüksekte olan PMI-2 yani en yüksek verim veren türevidir. Onu LUMO enerji seviyesi 0,02 eV daha düşük olan PMI-1 %0,6 verimle izlemekte ve diğer PMI'lerin verimlerinde ki sıralama LUMO enerji seviyeleri ile tam bir uyum içindedir. Bu durum TiO_2 'in iletkenlik bandına (CB) elektron transferi için sensörün LUMO enerji seviyesinin en etkili faktörlerden biri olduğunu ortaya koymaktadır.

a)



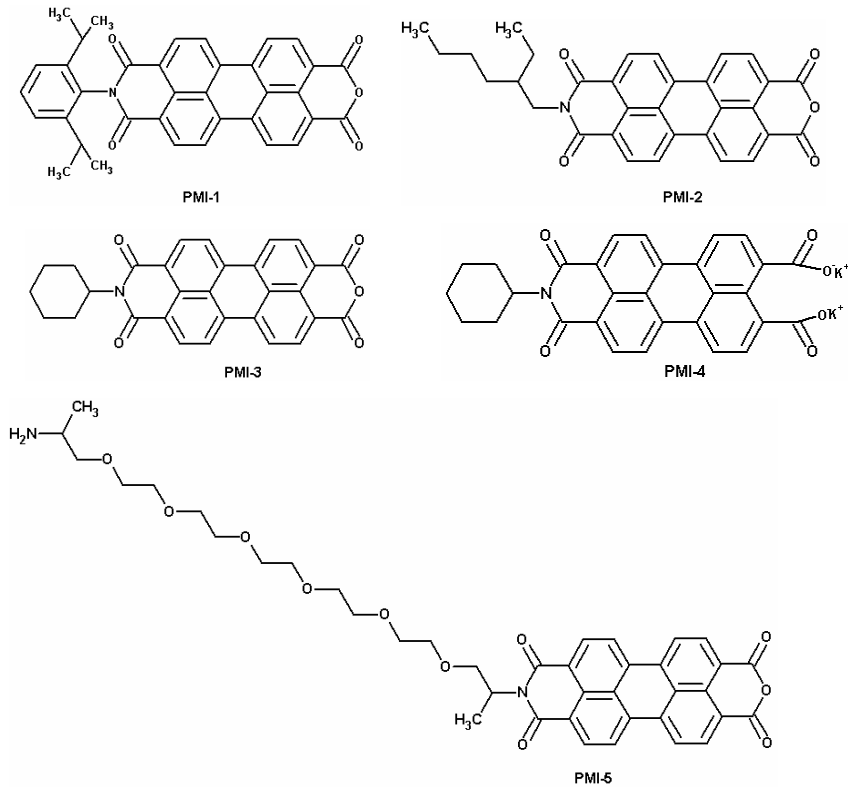
b)



Şekil 5.8. a)PMI-2 ve b)PMI-5'in döngüsel voltammogramları.

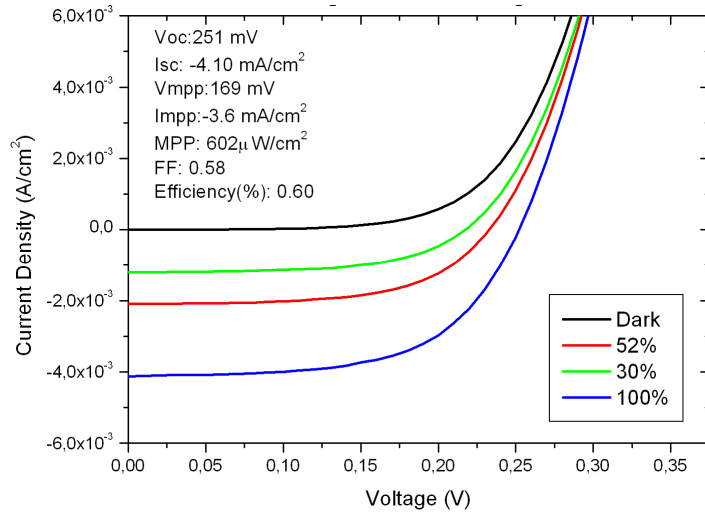
Çizelge 5.3. PMI'lerin redoks potansiyelleri.

Boya	$E_{-1}-E_0$ (V)	$E_{-1}-E_{-2}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	E_{Fc} (V)	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{Bant} (eV)
PMI-1	-0,73	-0,96	-0,85	0,41	-3,66	-5,91	2,25
PMI-2	-0,75	-1,0	-0,87	0,41	-3,64	-5,89	2,25
PMI-3	-0,52	-0,74	-0,63	0,44	-3,84	-6,08	2,24
PMI-4	-0,55	-	-	0,44	-3,81	-6,06	2,25
PMI-5	-0,50	-0,70	-0,60	0,41	-3,89	-6,13	2,24

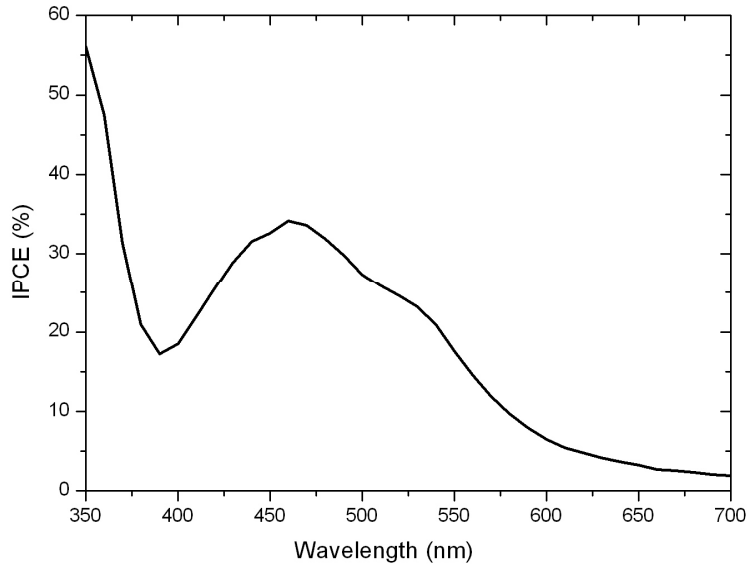


Şekil 5.9. OGP'lerde kullanılan PMI türevi boya ların kimyasal yapıları.

a)

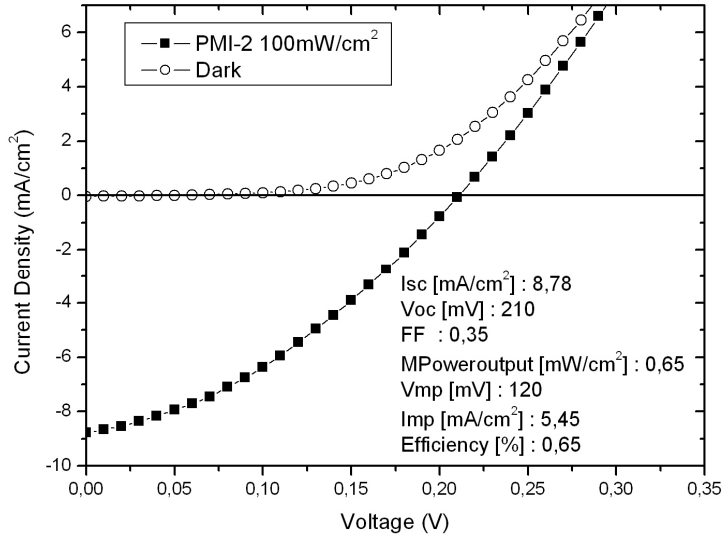


b)

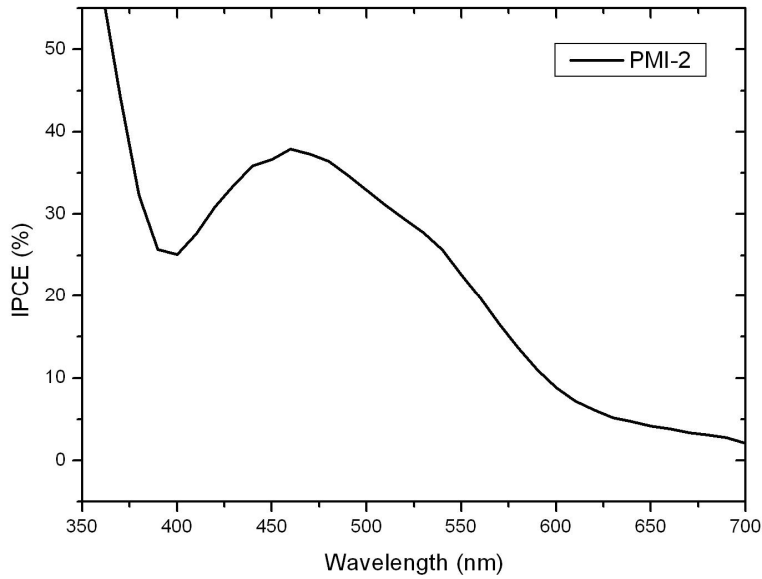


Şekil 5.10: FTO/TiO₂ (10+4) /PMI-1/LiI+I₂+MPN/ Pt/FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm², I_{sc} : 4,1 mA/cm², V_{oc} : 251 mV, FF : 0,58 , η (%): 0,6

a)



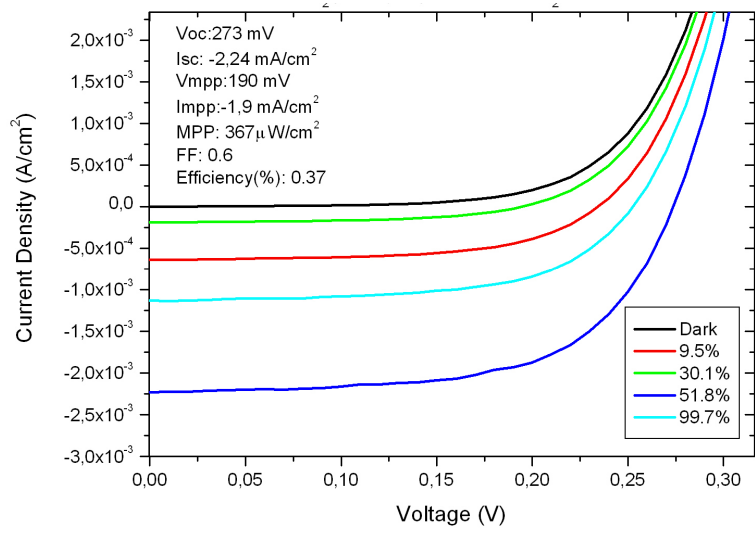
b)



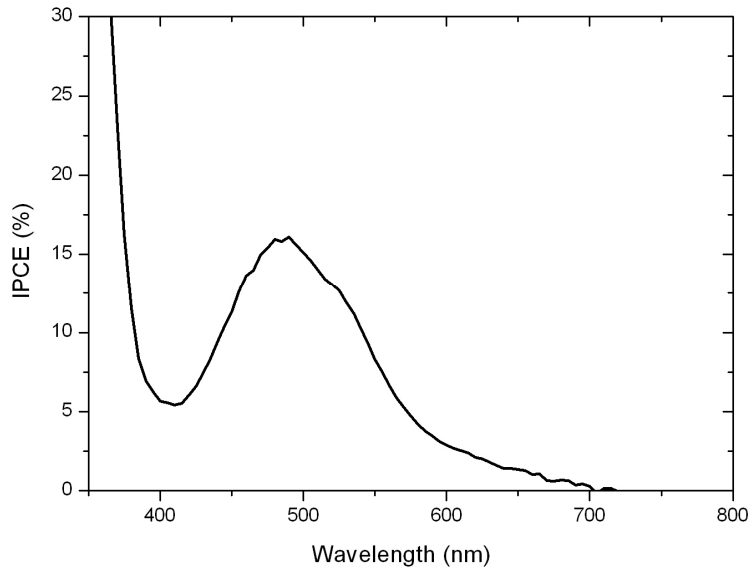
Şekil 5.11. FTO/TiO₂(10+4)/PMI-2/I⁻/I³⁻/Pt/FTO siteminin a)I-V grafiği b)IPCE grafiği.

Elektrolit 0,6MBMII+0,1 M LiI + 0,05 M I₂ çözücü MPN

a)

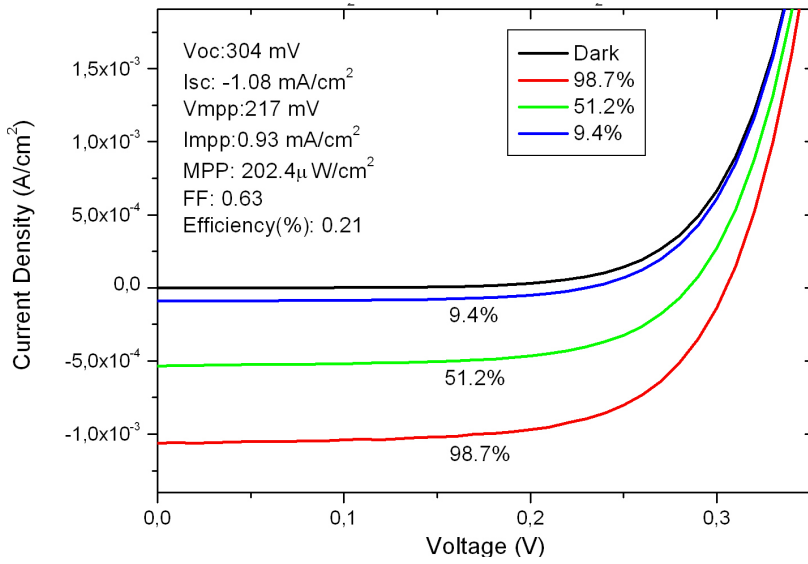


b)

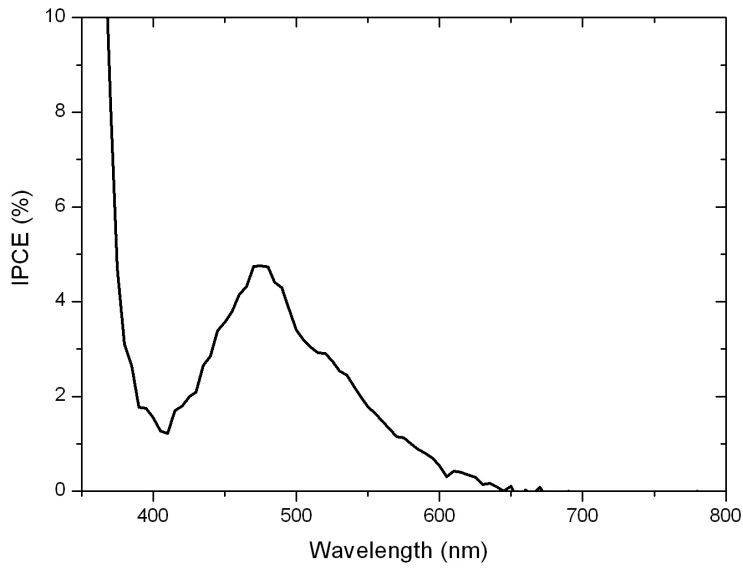


Şekil 5.12. FTO/TiO₂ (10+4)/PMI-3/LiI+I₂+MPN/Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm², I_{sc} : 2,24 mA/cm², V_{oc} : 272 mV, FF: 0,6 , η (%) : 0,37

a)

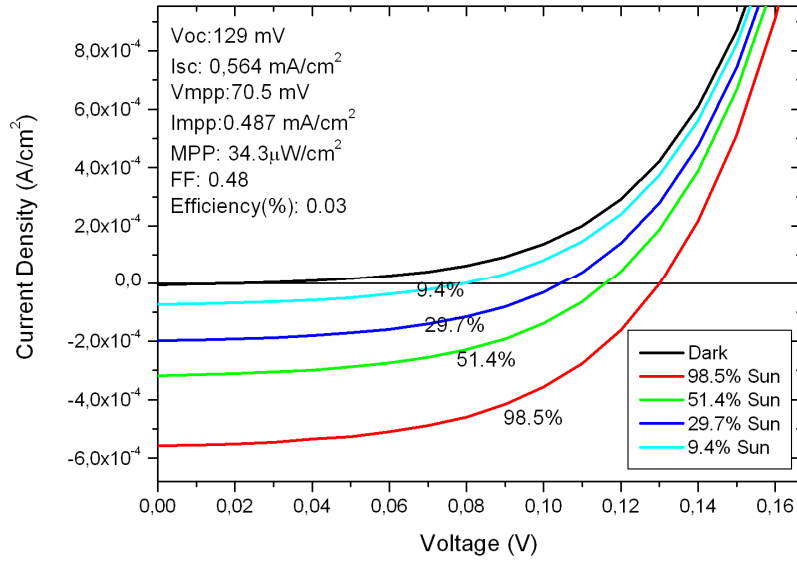


b)

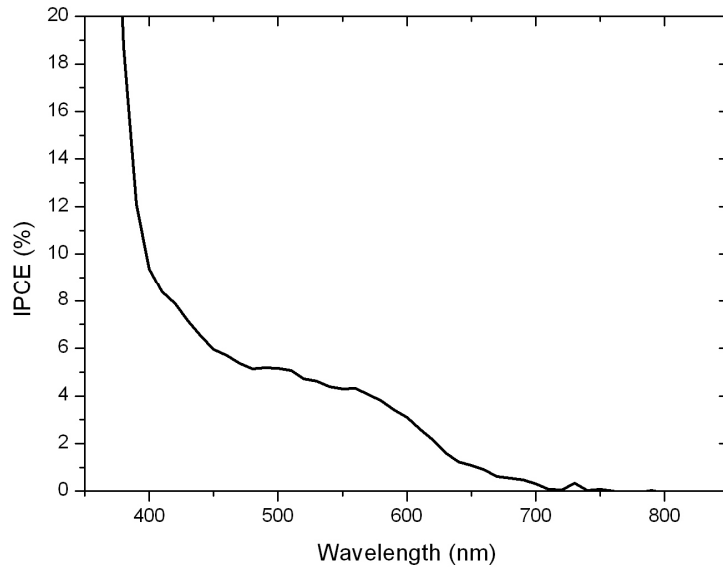


Şekil 5.13. FTO/TiO₂ (10+4) /PMI-4/LiI+I₂+MPN/Pt/FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: $0,157 \text{ cm}^2$, I_{sc} : $-1,08 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} : 217 mV, FF: 0,63, η (%) : 0,21

a)



b)



Şekil 5.14. FTO/TiO₂ (10+4)/PMI-5/LiI+I₂+MPN/Pt/FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm², I_{sc}: 0,156 mA/cm², V_{oc}: 129 mV, FF: 0,47 , η (%) : 0,03

Çizelge 5.4: PMI-1, PMI-2, PMI-3, PMI-4 VE PMI-5 ile üretilmiş OGP'lerin 100 mW/cm² ışınlam ve AM 1.5 solar simülör altındaki I-V ölçüm sonuçları ve verimleri.

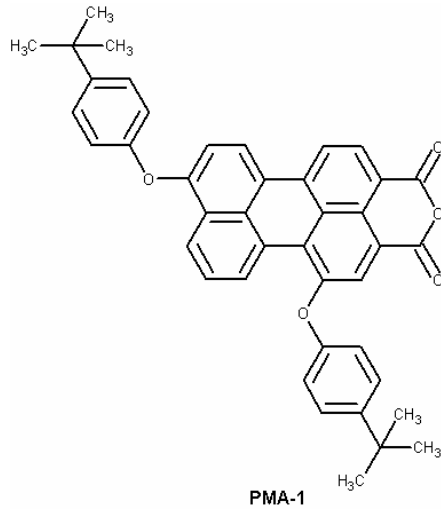
	PMI-1	PMI-2	PMI-3	PMI-4	PMI-5
V_{oc} [V]	0,251	0,21	0,273	0,304	-0,129
I_{sc} [mA/cm²]	-4,1	-8,78	-0,24	-1,08	0,564
V_{mpp} [V]	0,169	0,12	0,190	0,217	0,70
I_{mpp} [mA/cm²]	-3,6	5,45	-1,9	-0,93	-0,487
MPP [μW]	602	650	367	202	34,3
FF	0,58	0,35	0,6	0,63	0,48
Efficiency [%]	0,60	0,65	0,37	0,21	0,03

5.1.3. Perilenmonoanhidrit (PMA) Esaslı OGP'ler

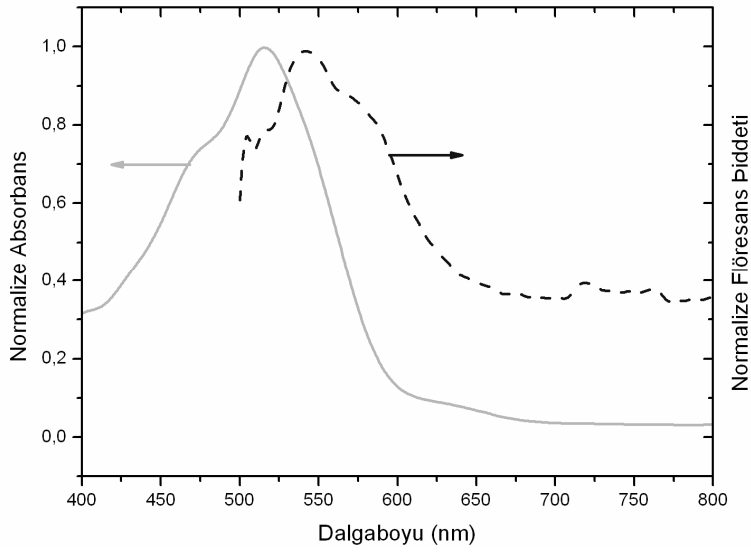
Perilenmonoimidler (PMI) beklenildiği gibi perilendiimidlere (PDI) göre çok daha yüksek verim vermiştir ancak hala istenen verim elde edilememiştir. Daha yüksek verim eldesi için hem LUMO enerji seviyesi TiO₂'in iletkenlik bandına elektron aktarımı için daha uygun hem de molekül üzerindeki elektron akış yönü TiO₂ yüzeyine doğru olan yeni molekül tasarımı yapıldı ve perilenmonoanhidrit (PMA) türevi olan PMA-1 sentezlendi. PMA-1, TiO₂ yüzeyine anhidrit halkasının açılarak karboksilat şeklinde dikey olarak bağlanmaktadır (Ferrera, S. And Gregg, B. 2002). Anhidrid halkasındaki bu açılma UV-Vis soğurma bandında ~100 nm'lik IR bölgeye bir kayma meydana gelmektedir. 4-tert-butil fenoksi grupları halka sistemine elektron pompalamakta bu da perilen halka sisteminin elektron donör özelliğini arttırmaktadır.

Perilenmonoimidlerdeki (PMI), imid halkasının karboksilleri, elektron akseptör özellikte oldukları için TiO_2 'in iletkenlik bandına elektron transferi daha zor meydana gelmektedir. PMA-1 ile yapılan pil denemesinde 100 mW/cm^2 1,5 AM şartlarında $-3,9 \text{ mA/cm}^2$ kısa devre akımı, 260 mV açık devre gerilimi, 0,40 dolum faktörü ve %0,40 verim elde edilmiştir. Benzer yapılar ile Gregg, B.A. da çalışmalar yapmış ve sonuçlarını rapor etmiştir. Gregg, PMA-1 benzeri bir perylen türevi ile ancak aromatik süstitüent yerine dallanmış alkil zinciri kullanarak, bir süre UV-ışığına maruz bıraktıktan sonra, %2 verim rapor etmiştir.

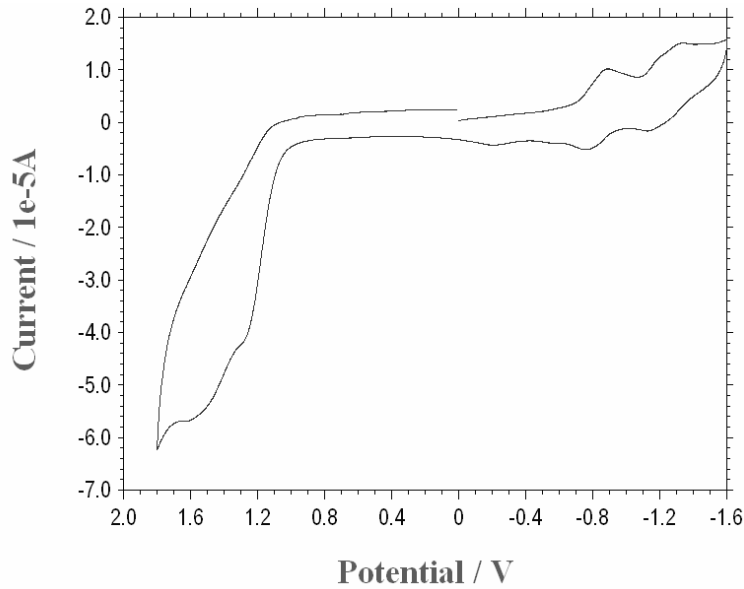
Şekil 5.17'de verilen CV grafiğinden PMA-1'in LUMO enerji seviyesi E_{LUMO} : -3,55 eV ve HOMO enerji seviyesi E_{HOMO} : 5,59 eV olarak belirlenmiştir.



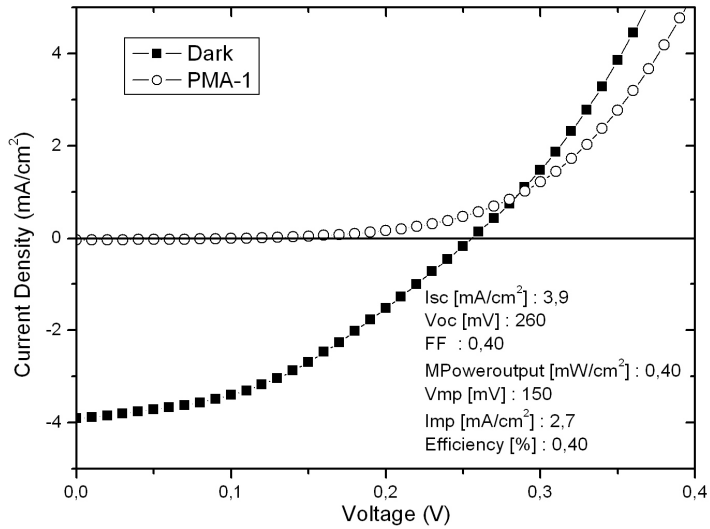
Şekil 5.15. OGP'lerde kullanılan PMA-1'in kimyasal yapısı.



Şekil 5.16. PMA-1'in kloroform çözeltisinin Uv-Görünür bölge soğurma spektrumu ve 480nm uyarılma dalga boyundaki flöresans emisyon spektrumu



Şekil 5.17. PMA-1'in döngüsel voltammogram. $E_{\text{red}} = -0,84\text{V}$, $E_{\text{ox}} = 1,20\text{V}$, $E_{\text{Fc}} = 0,41\text{V}$, Referans elektrot: Ag/AgCl.



Şekil 5.18: FTO/TiO₂(10+4)/PMA-1 / I-/I-3 / Pt/FTO sisteminin I-V grafiği. Elektrolit 0,6MBMII+0,1MLiI+0,05M I₂ çözgen MPN

5.1.4. Rutenyum kompleksi Esaslı OGP'ler

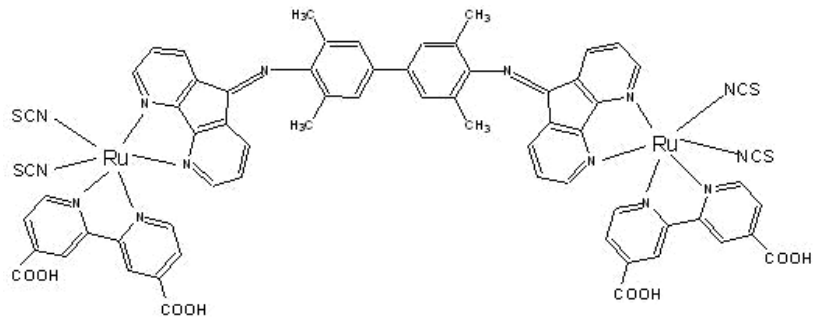
Bu tez çalışması sadece perilen türevleri ile yapılan çalışmalardan ibaret değildir. Organik perilen türevi boyalar ile yapılan çalışmalara paralel olarak organometalik rutenyum bipiridil kompleksleri ile de çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan en başarılı olan, dimerik rutenyum bipiridil kompleksi olan KO-20 molekülü ile yapılanlardır.

Gratzel ve grubu tarafından EPFL de sentezlenen ve yapıları Şekil-5.22'de verilmiş olan N-719 ve amfifilik Z-907, hala şu andaki en yüksek verimli OGP sensörleridir (Nazeeruddin et al. 1998; Zakeeruddin, S. M. et al. 2002) . Ancak bu moleküllerin de bazı sorunları mevcuttur. Molar absorpsiyon sabitlerinin düşük olması, redoks çevrim sayılarının düşük olması gibi. Bu sorunları gidermek amacıyla moleküler yapısı aşağıda

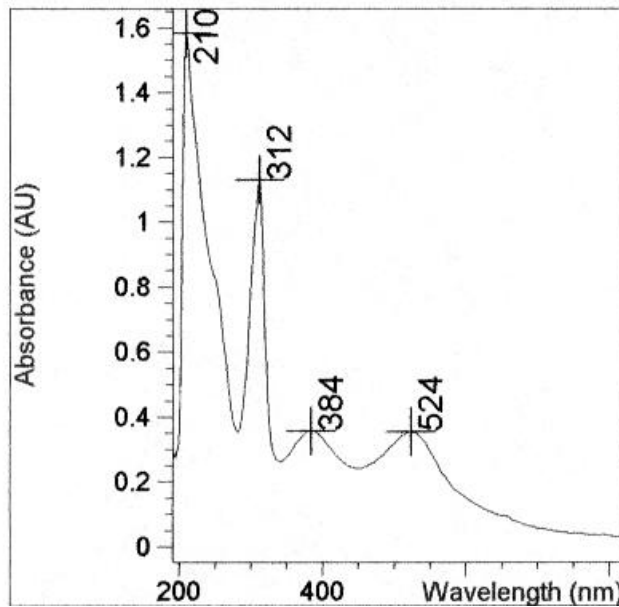
verilen KO-20 molekülü sentezlenmiştir (Şekil 5.19) (Ocakoğlu,K. 2006). Bu yapı geleneksel moleküler yapıların aksine bir dimerdir. Beklendiği üzere yapılan ölçümler sonucunda, N-719 ve Z-907 bileşiklerinin molar absorpsiyon katsayıları (ϵ) sırasıyla $14000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ iken KO-20 bileşiğinininki $22000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.20)

Yapılan elektrokimyasal ölçümler (döngüsel voltammetri-CV) sonucunda KO-20'nin HOMO enerjisi düzeyi -5,71 eV ve LUMO enerji seviyesi -3,82 eV olarak tespit edilmiştir. Bu değerler TiO_2 'in iletkenlik bandına elektron transferi için idealdir (Şekil 5.21).

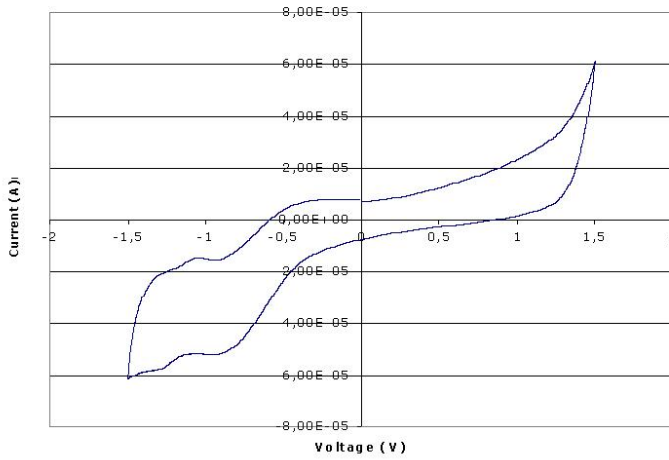
KO-20 ile üretilen OGP'lerin I-V ve IPCE ölçümleri aşağıda verilmiştir. Z-907 ile %8,5 verimin elde edildiği 0,6 M PMII+0,1 M I_2 +0,5 M TBP +MeCN elektrolit sistemi ile %6,58 verim elde edilmiştir. (PMII: propil metil imidazolium iodyür, TBP: tert-bütil piridin, MeCN: 1-metoksi asetonitril). Aradaki %2 lik fark da çok büyük olasılıkla, KO-20'nin çok iyi bir şekilde safsızlaştırılamaması sebebi ile içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar bilinen rutenyum kompleksleri dışında farklı bileşiklerle elde edilen en yüksek verimlerdir. IPCE verimi ise 520 nm'de %70'dir (Zafer et al. 2005).



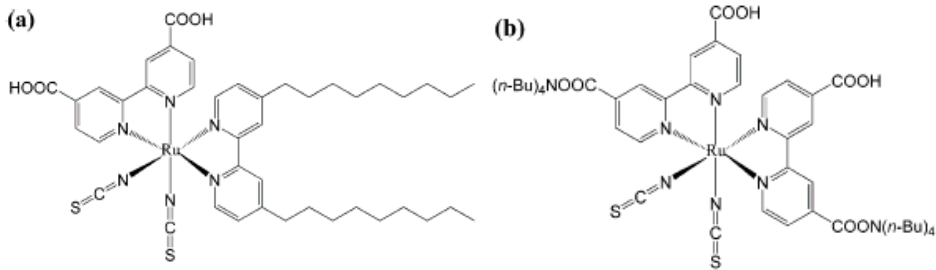
Şekil 5.19: Yeni dimer rutenyum kompleksi KO-20.



Şekil 5.20: KO-20'nin etanoldeki UV-Vis soğurma spektrumu.

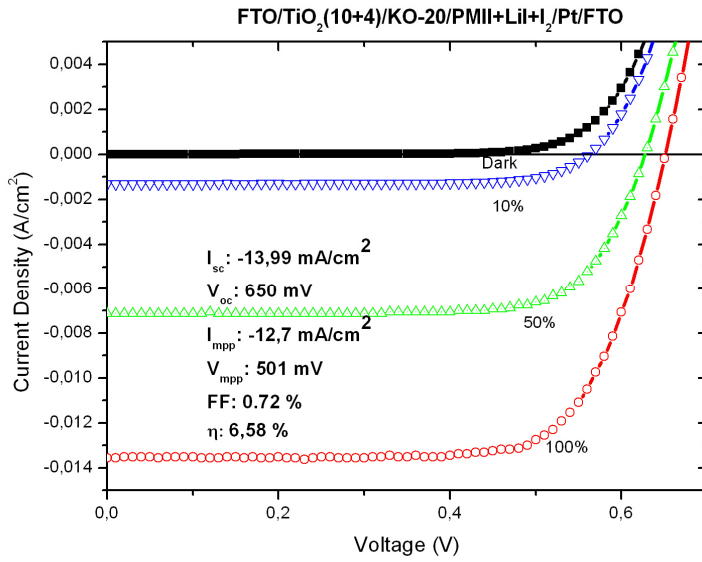


Şekil 5.21. KO-20'nin döngüsel ve diferansiyel puls voltammogramları. Sayıcı Elektrot: Ag tel, Çalışma Elektrodu: Pt disk, Referans Elektrot: Ag disk, Elektrolit: 0,1M $\text{TBA}^+ \text{PF}_6^-$ çözücü MeCN, Tarama hızı: 0,1 V/s

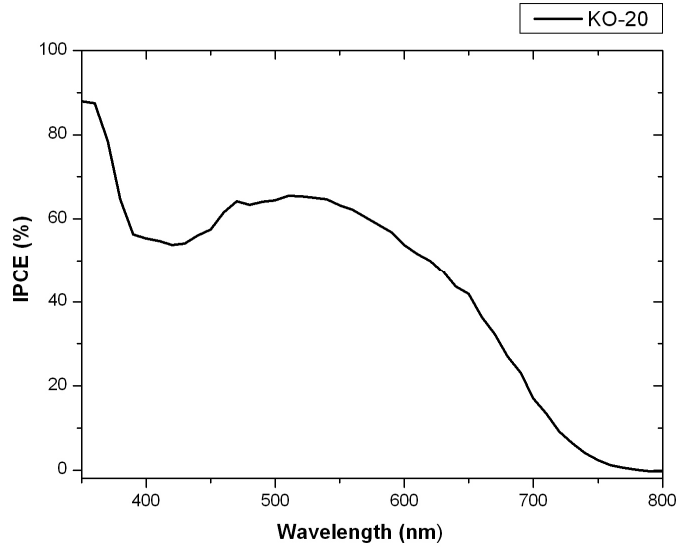


Şekil 5.22. EPFL de Prof. Grätzel ve grubu tarafından sentezlenen OGP'lerde en yüksek verimle çalışan rutenyum kompleksleri a) Z-907 b) N-719

a)



b)



Şekil 5.23. FTO/ TiO₂ (10+4) /KO-20 / 0.6M PMII+0.1M I₂+0.5M TBP +MeCN / Pt/ FTO sisteminin a)I-V grafiği b) IPCE grafiği. Aktif alan: 0,157 cm², I_{sc}: 14 mA/cm², V_{oc}: 650 mV, FF: 0,72, η : %6,58. IPCE : %70 (520nm)

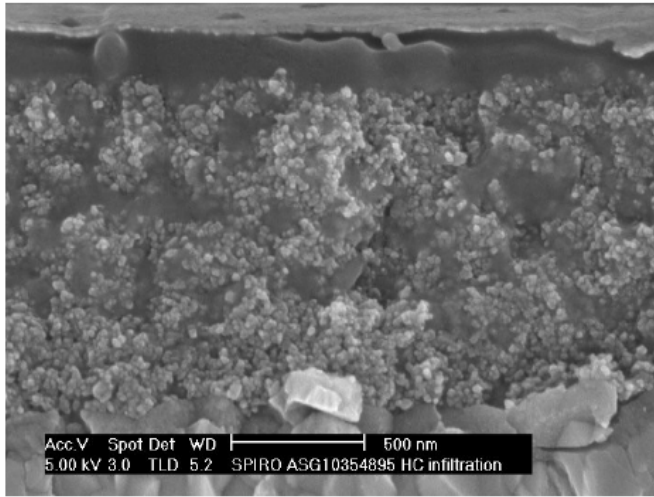
5.2. Katı Hal Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı TiO_2 Güneş Pilleri (Katı Hal OGP)

5.2.1. Moleküler Boşluk İletken Malzemeli Katı Hal Organik Boya esaslı nanokristal TiO_2 güneş pilleri

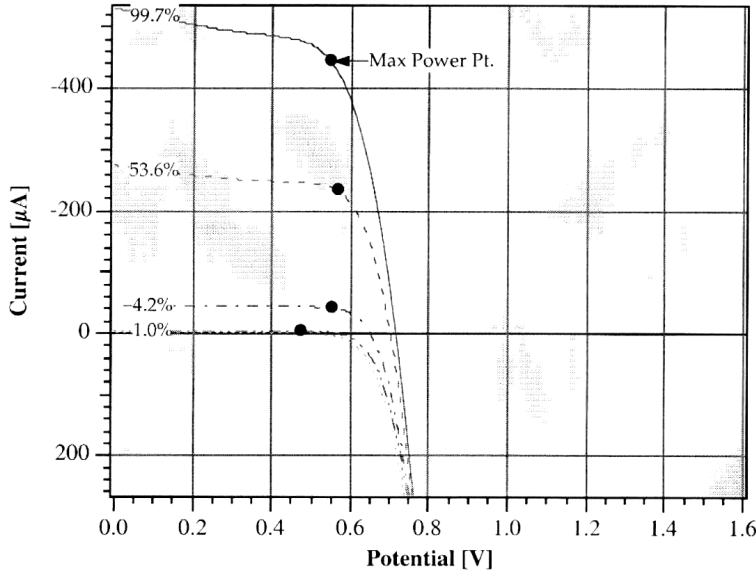
Bir önceki bölümde KO-20'nin sıvı elektrolitli OGP sistemlerinde denemeleri ve sonuçları hakkında bilgi verildi. Sıvı elektrolitli OGP sistemlerinde başarılı sonuçlar veren KO-20, bir de sıvı elektrolitin katı boşluk iletken malzeme (hole transporter material, HTM) ile yer değiştirdiği, uygulama açısından daha uygun sistemlerde test edildi. Bilindiği üzere sıvı elektrolitli sistemlerde elektrolitin, uçuculuğu bağl olarak yüksek organik çözenlerden ve genellikle nitril bileşiklerinden oluşması sebebi ile teknolojik uygulamalar, üretim ve en önemlisi uzun ömür açısından sorunlar doğurmaktadır.

Son yıllarda bu konuda çalışan tüm gruplar bu elektroliti katı veya katı benzeri jel elektrolit sistemleri ile değiştirmek için çok büyük çabalar sarf etmektedirler. Bu amaç doğrultusunda şu anda en yüksek verimin elde edildiği HTM, ilk olarak Udo Bach, EPFL tarafından denenen Spiro-OMeTAD'dir (Bach et al. 1998). Bu molekülü diğer maddelere göre üstün kılan özelliği, amorf olması ve Şekil 5.24'deki SEM fotoğrafında da görüldüğü gibi TiO_2 in gözeneklerini neredeyse tam olarak doldurarak TiO_2 ile arasında çok iyi bir elektron transferi ve akışı sağlamasıdır. Ayrıca, elektron mobilitesi, μ_e , diğer alternatif maddelere kıyasla daha yüksektir. Ancak Spiro-OMeTAD, tek başına yeterli yük ayırımı ve elektron iletkenliğini sağlayamamaktadır. Yapı üzerinde katyon radikal oluşturan bir foto-dopant kullanılmaktadır (Bach et al. 1998).

Şekil 5.25'te verilen I-V grafiğinde de görüldüğü üzere, KO-20 ile yapılan denemeler sonucunda oldukça iyi verimler elde edilmiştir (Zafer et al 2005). Elde edilen veriler, I_{sc} : 4,57 mA/cm², V_{oc} : 717 mV, **FF**: 0,63, **η (%)** : 2,1. %10 Sun'da ($I=10\text{mW/cm}^2$) verim %4'e kadar yükselmektedir. Bu değerler, referans olarak kullanılan ve şu anda en yüksek verimin elde edildiği Z-907 ile hemen hemen aynıdır. Aynı sistemde referans olarak Z-907 ile yapılan pilden I_{sc} : 3,43 mA/cm², V_{oc} : 817 mV, **FF**: 0,71, **η (%)** : 2 verim elde edilmiştir. Yine daha önceki bölümde belirtildiği gibi, KO-20 ile üretilen sıvı elektrolitli sistemlerde olduğu gibi, maddenin daha iyi saflaştırılması sonucunda verimde %1-2 lik artmanın meydana gelebilir. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir.



Şekil-5.24. Boşluk iletken madde olarak spiro-OMeTAD'ın kullanıldığı Katı-hal OGP kesitinin SEM görüntüsü.



Şekil-5.25. FTO/ CL TiO₂/nc-TiO₂/KO-20/Spiro-OMeTAD/Au sisteminin I-V grafiği. Aktif alan: 0,116 cm², I_{sc}: 4,57 mA/cm², V_{oc}: 717 mV, FF: 0,63, η (%) : 2,1

5.2.2. Polimer Boşluk İletken Maddeli Katı Hal Organik Boya Esaslı Nanokristal TiO₂ Güneş Pilleri

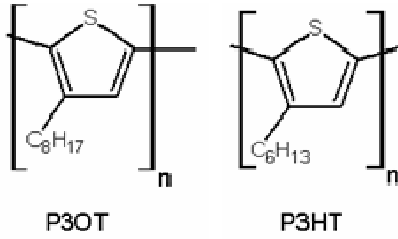
Sensör olarak N, N'-bis-2-(1-hidroksi-4-metilpentil)-3,4,9,10-perilen bis (dikarboksimid) (PDI-1) ve boşluk iletken malzeme olarak iki farklı konjuge polimer (PT), poli(3-oktil tiyofen) (P3OT) ve poli (3-hegzil tiyofen) (P3HT) kullanarak katı hal organik boya esaslı nc-TiO₂ yapılı güneş pili üretilmiş ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir (Zafer et al 2005). PDI-1, TiO₂ yüzeyine çok hızlı bir şekilde tutunmaktadır. PDI-1'e ait spektroskopi verileri Çizelge 5.5'de verilmiştir. Yine PDI-1'e ait elektrokimyasal redoks potansiyelleri, bölüm 5.1.1'de Çizelge 5.1'de verilmiştir. PDI-1'in LUMO enerji düzeyi E_{LUMO}:-3,7 eV, P3OT ve P3HT'nin LUMO enerji düzeyi E_{LUMO}:-3 eV, HOMO enerji düzeyi

E_{HOMO} : -5 eV'tur. Alüminyum elektrotun iş fonksiyonu $\Phi_{\text{Al}} = -4,3$ eV, altın elektrotun iş fonksiyonu ise $\Phi_{\text{Au}} = -5,1$ eV'tur. Pil sisteminin enerji diyagramı şekil 5.27'de gösterilmektedir. Enerji diyagramına göre, pil sisteminde elektron aktarımı istemli görülmektedir. Pillerin fotovoltaiik inceleme sonuçları çizelge 5.6'de verilmiştir. Alüminyum (Al) arka elektrot yerine altın (Au) kullanıldığında kısa devre akımında bir artış meydana gelirken açık devre geriliminde büyük bir düşüş meydana gelmekte ve toplam verim düşmektedir.

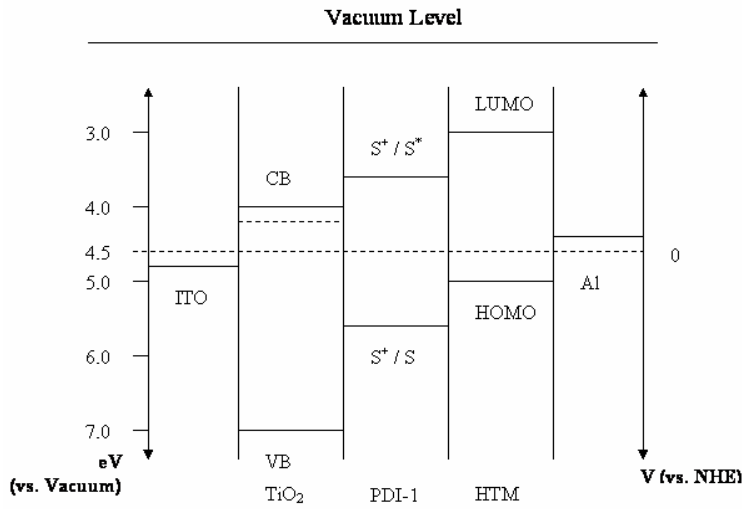
Boşluk iletken madde olarak P3HT veya P3OT kullanmak pil verimi ve pilin fotovoltaiik özellikleri üzerinde büyük bir farklılık getirmemektedir. ITO/nc-TiO₂/PDI-1/P3HT (veya P3OT)/Al sistemi ile %0,02 elde edilirken elektrot olarak Al yerine Au kullanıldığında ise verim %0,0015'e düşmektedir. Karşılaştırma yapmak amacıyla sensör olarak PDI-1 yerine standart rutenyum kompleksi olan N-719 kullanıldığında ise ITO/TiO₂/N-719/P3HT(veya P3OT)/Al sistemi ile %0,019 verim elde edilmektedir. Aynı sistemde Al elektrot yerine Au elektrot kullanıldığında ise verim %0,017 olmaktadır. Görüldüğü gibi, sensör olarak PDI-1 kullanılan sistemde arka elektrod olarak alüminyum yerine altın kullanılması ile verimde büyük bir düşüş meydana gelirken, sensör olarak N-719 kullanıldığında elektrot değişiminin çok büyük bir etkisi olmamaktadır.

Verimin çok düşük olması, iki nedenle açıklanabilir. Birincisi, boşluk iletken madde (P3OT ve P3HT) gözenekli TiO₂ tabakasının gözeneklerini tam olarak doldurulamaması nedeni ile düşük temas alanına sebep oluyor. İkincisi, PDI-1 iyi bir TiO₂ sensörü değildir. TiO₂

ile PDI-1 arasında elektron aktarım kapasitesi düşük veya geri yük aktarım oranı yüksektir.



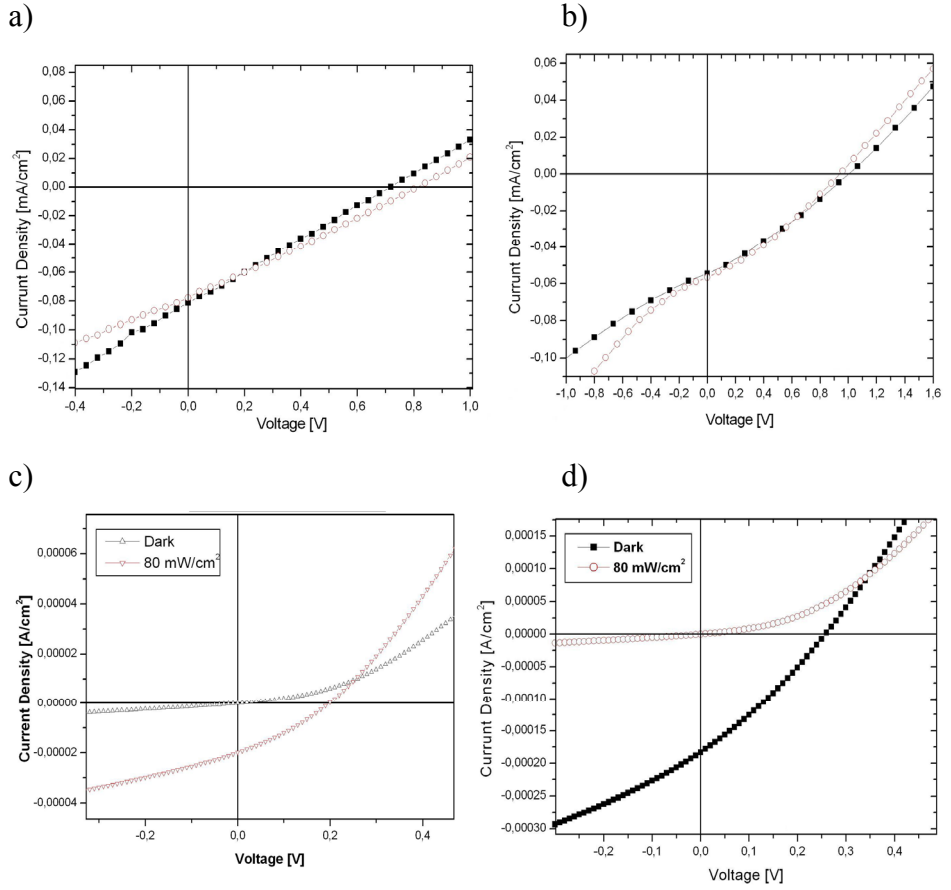
Şekil 5.26. Boşluk iletken malzemeler P3OT ve P3HT'nin kimyasal yapıları.



Şekil 5.27. ITO/TiO₂/PDI/HTM/Al sisteminin enerji diyagramı

Çizelge 5.5. PDI-1'in spektroskopi verileri. λ (nm), ϵ (mol⁻¹cm⁻¹).

Çözücü	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_3	ϵ_3	Φ_f
AcCN	524	97200	489	67638	457	24800	0.96
TiO ₂	541	112009	489	154096	480	145855	0.76



Şekil 5.28. a) ITO/TiO₂/PDI-1/PT/Al b) ITO/TiO₂/N-719/PT/Al c) ITO/TiO₂/PDI/P3HT/LiF/Au d) ITO/TiO₂/ N-719/ P3HT/LiF/Au sistemlerinin akım-voltaj (I-V) grafikleri

Çizelge 5.6. Katı hal OGP'lerin 80 mW/cm² AM 1.5 ışınım şiddetinde fotovoltaiik özellikleri.

	Al elektrot				Au elektrot	
Boya	PDI-1		N-719		PDI-1	N-719
HTM	P3OT	P3HT	P3OT	P3HT	P3HT	
V _{oc} [V]	0,82	0,7	0,88	0,93	0,20	0,26
I _{sc} [mA/cm ²]	-0,076	-0,082	-0,056	-0,054	-0,02	-0,182
V _{mpp} [V]	0,44	0,36	0,48	0,53	0,12	0,14
I _{mpp} [mA/cm ²]	-0,038	-0,04	-0,039	-0,03	-0,01	-0,098
MPP [μW]	16,72	14,4	18,72	15,9	1,2	13,72
FF	0,26	0,26	0,37	0,31	0,30	0,29
Efficiency [%]	0,02	0,02	0,019	0,019	0,0015	0,017

5.3. Organik Güneş Pilleri (Plastik Güneş Pilleri)

İlk olarak Tang (Tang et al. 1986), N,N'-dimetil-3,4,9,10-tetrakarboksilik perilendiimid (PDI) türevini çinko ftalosiyanın (ZnPc) ile birlikte ITO/ PDI/ ZnPc/ Au çift tabaka organik güneş pilinde kullanmış ve 1,5 AM 890 W/m² ışınım altında 2,44 mA/cm² kısa devre akımı, 411 mV açık devre gerilimi ve %0,47 verim rapor etmiştir. Perilen diimidler, kuvvetli π - π etkileşimi ile aromatik halka sistemleri birbirlerine yapışarak diskotik-kolon yapılı sıvı kristal fazı oluşturmaktadır. Literatürde çok fazla sıvı kristal malzeme sentezi konusunda çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Cornier, Würtner ve Langhals sıvı kristal özellikteki ilk perilendiimidleri sentezlemiş ve incelemiştir. Bazı PDI türevleri oda sıcaklığında bile sıvı kristal özellik göstermektedirler (Liu et al. 2002). Struijk ve arkadaşları, bazı N-alkil sübstitüe perilendiimid türevlerini analiz etmişlerdir. PDI'lere ait çoklu faz geçişleri gözlemlenmiştir. Bunların bazısı kristal bazısı ise sıvı kristal fazlarıdır. PDI'lara ait yük taşıma mobiliteleri “kesikli ışınlamalı zamana bağlı mikrodalga iletkenliği (puls radiolysis time-resolved microwave conductivity)” yöntemi ile ölçülmüş ve sıvı kristal fazında 0,1 cm²V⁻¹s⁻¹, kristal fazda ise 0,2 cm²V⁻¹s⁻¹ olarak bulunmuştur.

Tang'tan sonra, PDI'ler, birçok kişi tarafından vakum buharlaştırma yöntemi kullanılarak çift tabaka organik güneş pillerinde elektron akseptör olarak kullanılmış ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. Dittmer ve Friend, PDI'leri boya-polimer karışımı güneş pillerinde elektron akseptör olarak kullanmıştır (Dittmer et al. 1999).

5.3.1. FTO / TiO₂/ Aktif Tabaka /Au Sistemi:

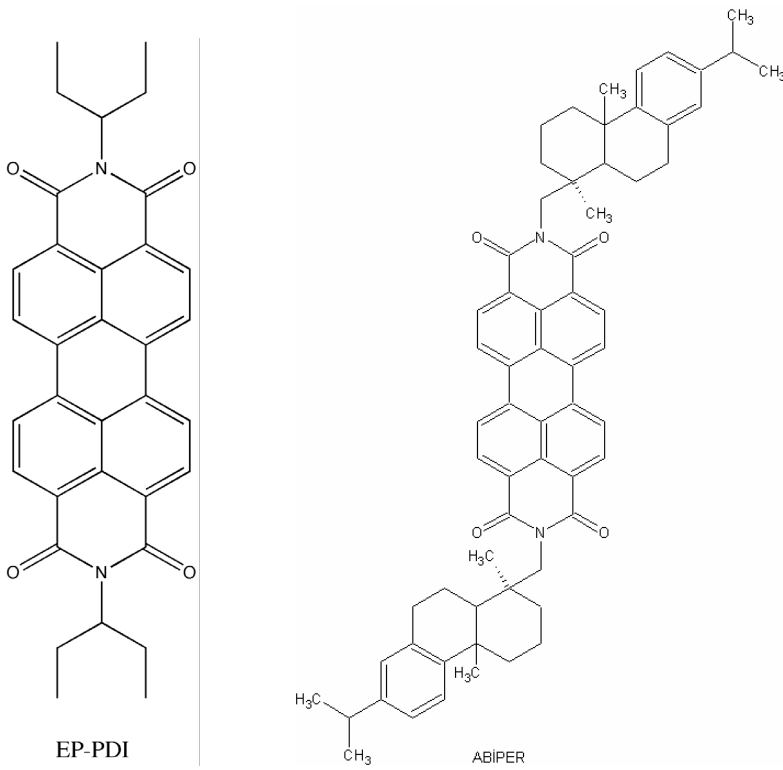
Aşağıdaki akım-voltaj (I-V) grafiklerinden de görüldüğü gibi, çalışılan sistemler arasında en yüksek verimi ticari olarak satın alınan EP-PDI türevi akseptör ile P3HT türevi donörün 80:20 oranındaki karışımı vermiştir. Buna en yakın verimi ise grubumuzda sentezlenen Abiper ile P3HT'nin (20:80) oranındaki karışımı vermiştir. Bu sistemlerde en önemli nokta, kullanılan malzemelerin çözünürlüklerinin ve saflıklarının çok yüksek olmasıdır. Çözünürlüğün en az 15 mg/ml ve saflığın >98% olması gerekmektedir. Bu çalışmada donör malzeme olarak trifenil amin, polifenilenvinilen, polifluoren, ftalosiyanın ve politiyofen türevleri test edilmiş ve en başarılı ve stabil olarak P3HT bulunmuştur. Dolayısıyla P3HT oranı sabit tutularak farklı akseptör PDI molekülleri denemiştir.

Kompakt TiO₂ tabakası, sistemde pilin kısa devre olmasını önleyen “boşluk engelleyici tabaka (hole blocking layer)” olarak görev yapmaktadır. Bu tabakanın tamamen gözeneksiz ve kalınlığını 100 nm civarında olması gerekmektedir.

Bu sistemde çok önemli olan nokta, pil sistemi üretildikten sonra hemen I-V ve IPCE ölçümü alınmayıp, pil 1 saat süre ile 100 °C de ısıtılıp bir gece beklemeye bırakılmaktadır. Bunun iki nedeni vardır. Birincisi, hemen altın elektrotun vakum altında buharlaştırılmasından sonra polimer-altın ara yüzeyindeki temas çok iyi değildir. Bu temas yüzeyi zamanla artmaktadır. İkinci sebebi ise, ısıtma işleminden sonra polimer ve PDI molekülleri kendi aralarında düzenlenerek kristal yapı oluşturmakta, bu da eksiton difüzyon mesafesini arttırmakta, dolayısıyla verim gözle görülür şekilde yükselmektedir.

Abiper ile üretilen FTO/CL TiO₂/Abiper:P3HT (20:80)/Au sistemi ile standart şartlar altında ve 0,15 cm² aktif alana sahip pil ile I_{sc}: 0,53 mA/cm², V_{oc}: 266 mV, FF: 0,42, η (%) : 0,06 verim elde edilirken, ticari olarak satın alınan EP-PDI ile üretilen FTO/CL TiO₂/EP-PDI:P3HT (80:20)/Au sistemi ile yine standart şartlar altında 0,14 cm² aktif alana sahip pil ile I_{sc}: 1,07 mA/cm², V_{oc}: 0,65 V, FF: 0,35 , η (%) : 0,16 (100% Sun), 0,41 (5% Sun) verim elde edilmiştir. Abiper:P3HT (20:80) sisteminin 500 nm'deki IPCE verimi %4,6 iken EP-PDI:P3HT (80:20) sisteminin 480 nm'deki IPCE verimi %15'tir.

Bu çalışmada elde edilen verilerden çıkarılan sonuç, simetrik PDI lerde, N-süstitüentler büyüüp dallandıkça, moleküllerin kendi aralarında düzenlenmesi zorlaşmakta ve elektron alıcı-verici etkileşimi yeterli olmamaktadır. Bu nedenden dolayı, ticari EP-PDI ile en yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 5.29: EP-PDI ve Abiper bileşiklerinin kimyasal yapıları.

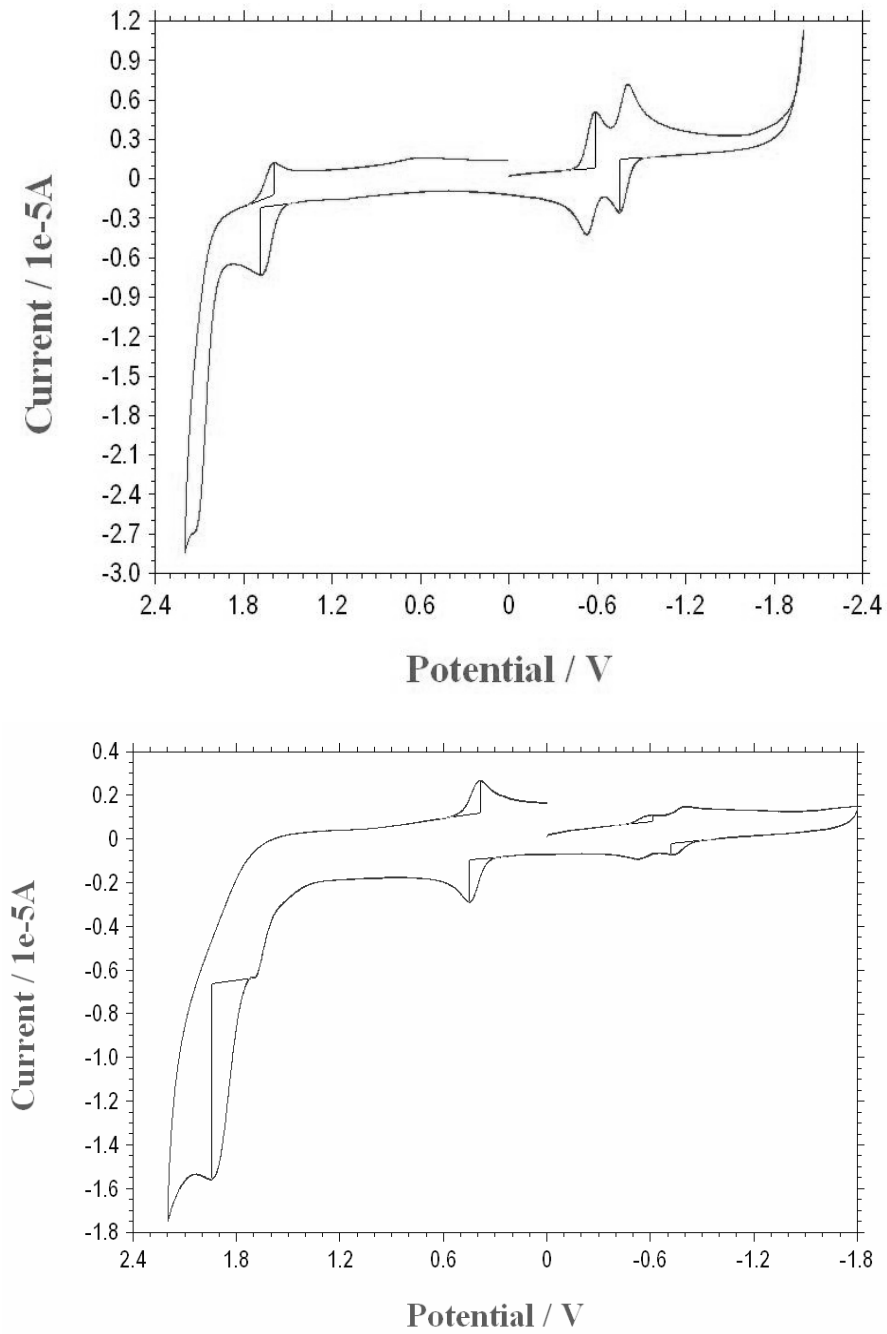
Çizelge-5.7: Organik güneş pillerinde kullanılan PDI türevlerinin redoks potansiyelleri.

Boya	E_{ox} (V)	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)	E_{Fc} (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
ABİPER	1,67	-0,56	-0,76	0,41	-3,83	-6,06
EP-PDI	1,63	-0,56	-,78	0,41	-3,83	-6,02
PDI-7*	1,63	-0,55	-0,78	0,41	-3,82	-6,02

$$E_{LUMO} = (E_{red1} - E_{Fc}) + 4,8$$

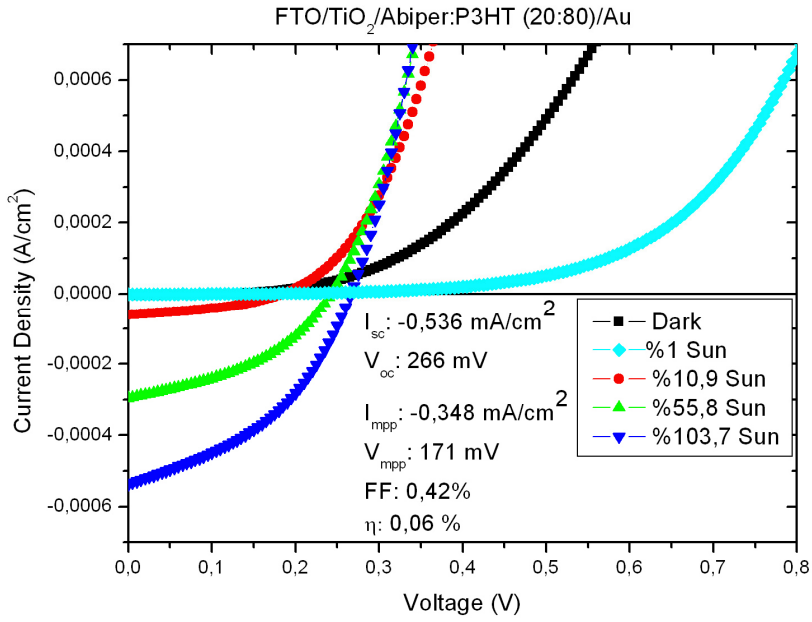
$$E_{HOMO} = (E_{ox} - E_{Fc}) + 4,8$$

* Türkmen, G. 2006

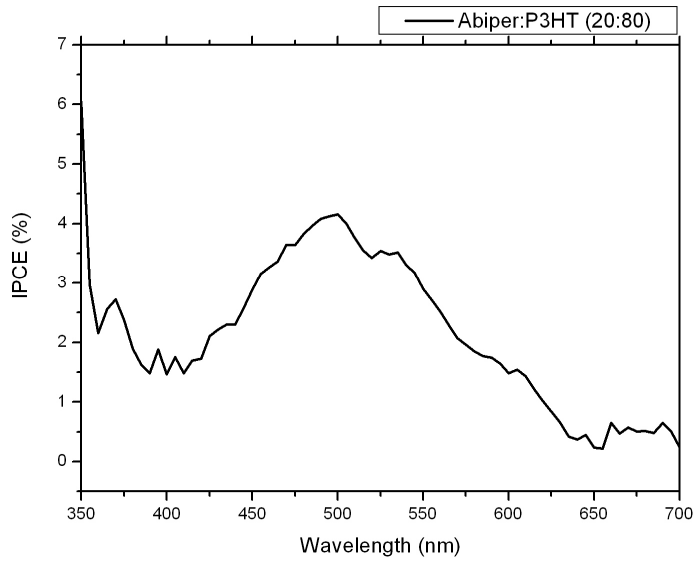


Şekil 5.30. EP-PDI ve Abiper bileşiklerinin döngüsel voltammogramları.

a)

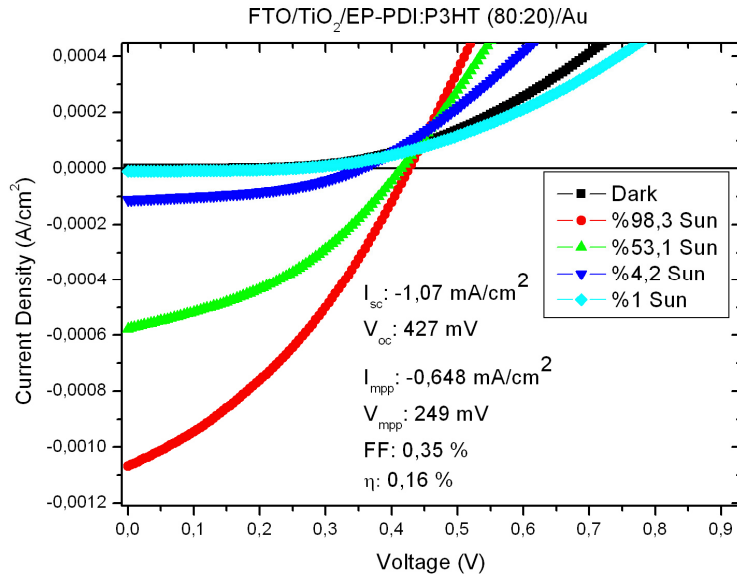


b)

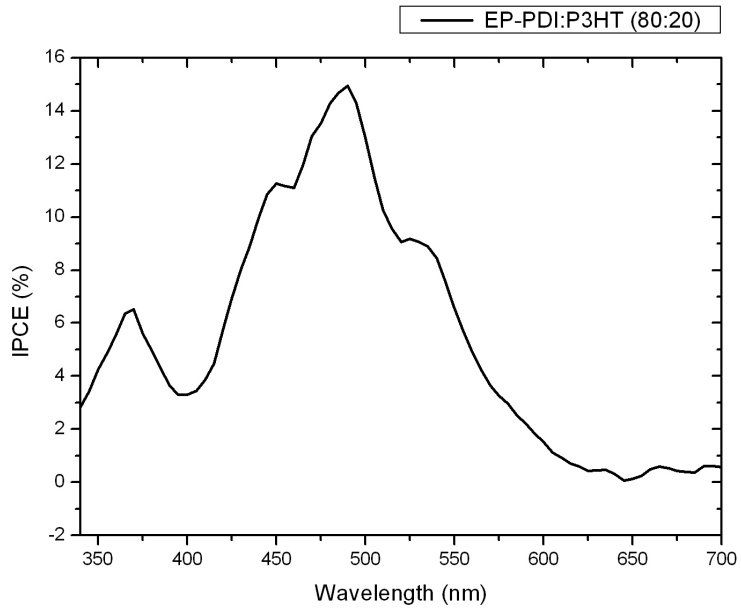


Şekil-5.31. FTO/CL TiO₂/Abiper:P3HT (20:80)/Au sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği.

a)



b)



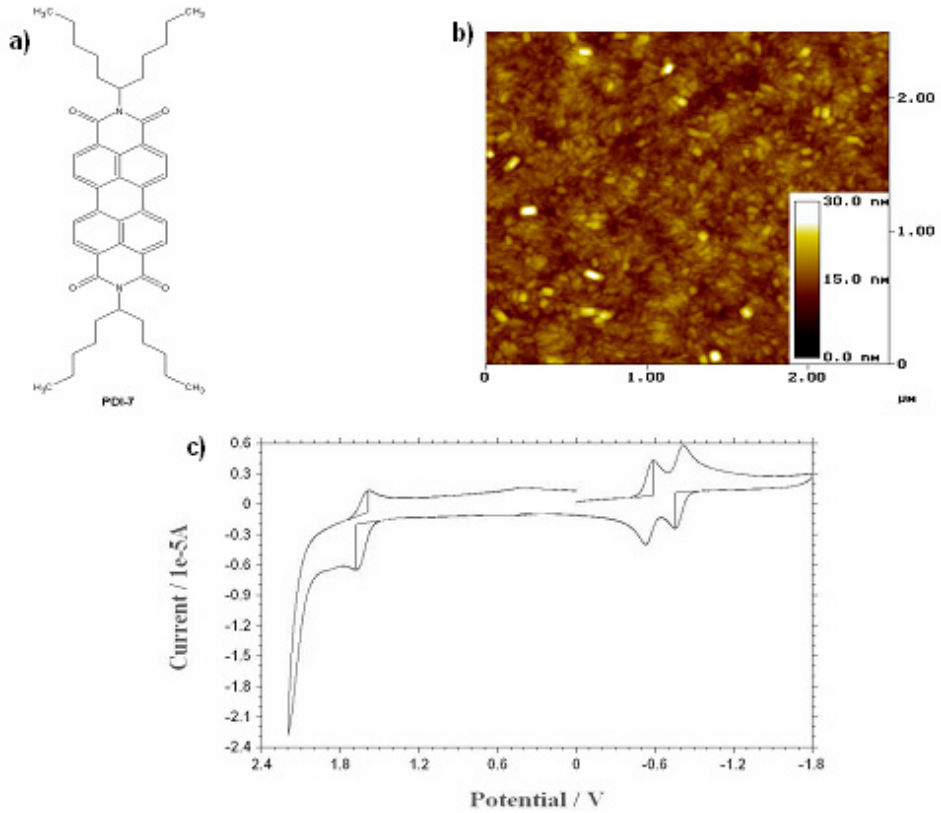
Şekil 5.32. FTO/CL TiO₂/EP-PDI:P3HT (80:20)/Au sisteminin a) I-V grafiği b) IPCE grafiği.

5.3.2. ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al Sistemi

Pil sisteminde kütle/kütle 1:4 oranında P3HT:PDI-7'nin klorobenzen içerisindeki karışımı aktif tabaka olarak kullanılmıştır. Pilin tüm fotovoltaiik özelliklerinin ölçümleri argon atmosferinde yapılmıştır. Pilin fotovoltaiik ölçümleri hem üretiminden hemen sonra hem de 100 °C'de 10 dakikalık ısıtmadan sonra alınmıştır. ITO/PEDOT/P3HT:PDI-7 (1:4)/LiF/Al organik pil sisteminin ısıtma işleminden önce 100 mW/cm² 1,5 AM ışınım altında kısa devre akımı I_{sc} : 1,02mA/cm², açık devre gerilimi Voc: 550 mV, dolum faktörü FF: 0,38 ve verimi η : %0,22'dir. Isıtma işleminden sonra I_{sc} : 1,63mA/cm², açık devre gerilimi Voc: 500 mV, dolum faktörü FF: 0,43 ve verimi η : %0,35'dir. Bu değerler karşılaştırıldığında, ısıtma işleminden sonra verimde %50'den fazla bir artış meydana geldiği görülmektedir. IPCE verimindeki artış ise %75 olmuştur. Isıtma işleminden sonra pil yüzeyinin AFM görüntüsü alınmış ve küçük kristal yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Kristal yapı oluşumu eksiton difüzyon mesafesini ve mobilitayı arttırmaktadır. Ayrıca tuzak sayısını da azaltmaktadır.

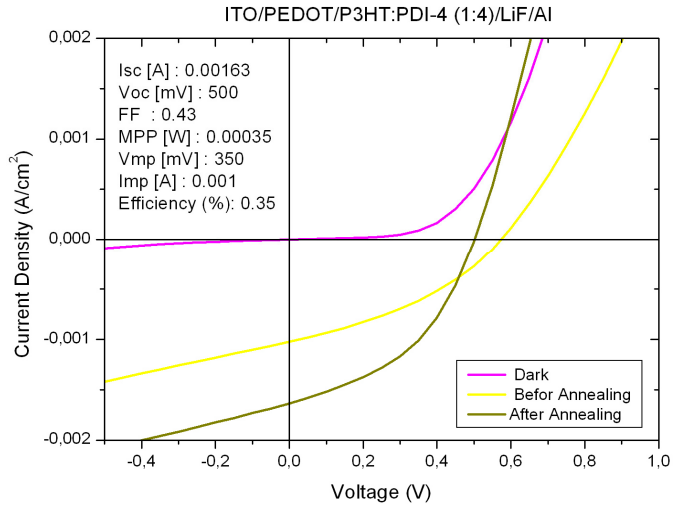
Benzer pil sistemi ile bir çalışma Dittmer et al. tarafından EP-PDI:P3HT (80:20) karışımı yapılmıştır (Dittmer et al. 2000). Dittmer'e göre, yük ayrışması ve yüklerin elektrotlara taşınması iki faktör tarafından sınırlandırılmaktadır: kısa eksiton difüzyon mesafesi ve düşük yük taşıyıcı mobilitesi. Bu çalışmada boşluk iletken madde olarak P3HT ve elektron iletken madde olarak da bir PDI seçilmesinin nedeni, P3HT'nin yüksek boşluk mobilitesine sahip olması ve kimyasal olarak kararlı olması ile EP-PDI'in yüksek elektron mobilitesine ve uzun eksiton difüzyon mesafesine (~2,5 μ m) sahip olmasıdır. EP-PDI'in

elektron mobilitesi konjuge polimerlerin boşluk mobilitesinden birkaç yüz kat daha yüksektir. Bu durumda bu sistemde EP-PDI'in elektron mobilitesi sınırlayıcı faktör değildir. Yine Dittmer'e göre EP-PDI:P3HT (80:20) karışımında EP-PDI'in fotolüminesansı saf olduğu durumdakine göre 10^3 kat daha fazla sönümleniyor. Bu da çok etkili enerji transferini işaret etmektedir.

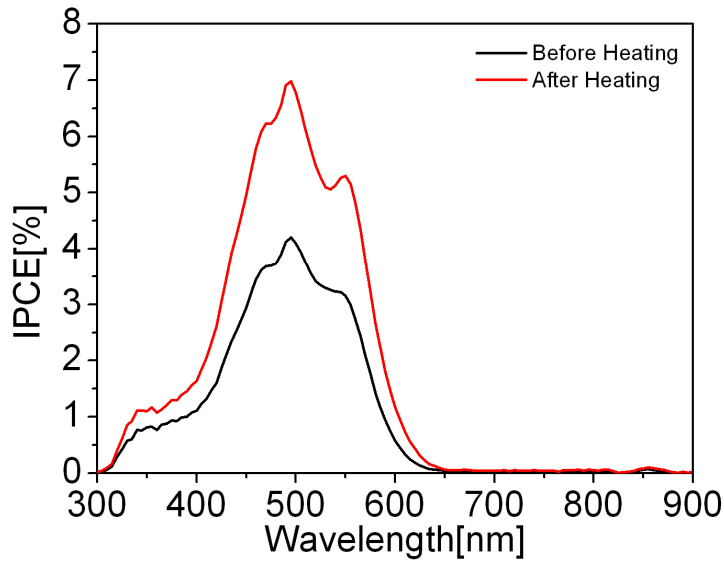


Şekil 5.33. a) PDI-7'nin kimyasal yapısı, b) ITO/PEDOT/P3HT:PDI-7(1:4)/LiF/Al organik pil sisteminin 100 °C de 10 dakika ısıtıldıktan sonra AFM görüntüsü, c) Döngüsel voltammogramı.

a)



b)



Şekil 5.34. ITO/PEDOT/P3HT:PDI-4(1:4)/LiF/Al organik pil sisteminin 100 °C de 10 dakika ısıtıldıktan sonrası ve öncesinde a) I-V ve b) IPCE grafikleri.

6. SONUÇLAR

Bu tezde amaçlanan organik boya esaslı nano kristal yapılı incefilm güneş pillerinde ve organik (plastik) güneş pillerinde kullanılabilecek yeni perilen türevi organik boyaların ve rutenyum bipiridil türevi organometalik boyaların elektrokimyasal ve fotovoltaiik incelemelerinin yapılmasıdır.

Bu tez çalışmasında, farklı özelliklerdeki fotoaktif boyaların fotovoltaiik özellikleri incelenmiştir. İncelenen boyalar dört ana sınıfta değerlendirilmiştir: perilendiimidler (PDI), perilenmonoimidler (PMI), perilenmonoanhidritler (PMA) ve rutenyum bipiridil kompleksleridir. Ayrıca incelenen güneş pili sistemleri de üç sınıfa ayrılmıştır: Organik boya esaslı nano-kristal yapılı TiO_2 güneş pilleri (OGP), Katı hal organik boya esaslı nano-kristal yapılı TiO_2 güneş pilleri (katı hal OGP) ve organik güneş pilleridir (plastik güneş pilleri).

Bu incelemeler yapılırken, organik boya esaslı nano kristal yapılı incefilm güneş pillerinde EPFL'den Prof.Dr. Michael Grätzel tarafından rapor edilen %10 verimli N-719 ve %11 verimli Z-907 kodlu rutenyum bipiridil türevi organometalik boyalar referans alınmıştır. Organik (plastik) güneş pillerinde ise LIOS'tan Prof.Dr. N.Serdar Sarıçiftçi tarafından rapor edilen %3,5 verimli fulleren türevi elektron alıcı PCBM referans alınmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir:

- Perilendiimidler (PDI) ile üretilen OGP'lerin akım gerilim (I-V) eğrileri incelendiğinde, aromatik halka sistemi üzerine elektron verici grup bağlanmış olan PDI-5 ve PDI-6 ile üretilmiş pillşerden en yüksek verim elde edilmiştir. PDI-5, 0,17V açık devre gerilimi ve 0,022 mA/cm²

kısa devre akımı ile %0,018 verim elde edilirken, PDI-6 dan 0,15V açık devre gerilimi ve 0,345 mA/cm² akımı ile %0,025 verim elde edilmiştir.

Simetrik yapıda olan PDI' lerden bu verimlerden 10 kat daha düşük verim elde edilmiştir. PDI'lerin monokromatik foton-akım dönüşüm verimleri (IPCE) %5 dir.

• PMI'lerde imid azotuna bağlanan grubun elektron verici özelliğine paralel olarak pil verimleri de artmaktadır. Elektron verici molekülden halka sistemine elektron pompalanması boyadan TiO₂ üzerine yapılacak olan elektron transferini de arttırmakta buda pil verimini arttırmaktadır. Aynı zamanda yine imid azotuna bağlı olan alkil zincirinin uzunluğunun artması TiO₂ den elektrolite geri yük transferini (yük rekombinasyonunu) azaltacağı için verim yine artmaktadır. 2,6-diisopropil türevi PMI-1'den AM1,5 ve 100 mW/cm² ışınım altında 0,251V açık devre gerilimi ve 4,1mA/cm² kısa devre akım ile %0,6 verim elde edilirken, 2-etil hekzil türevi PMI-2' den 0,21V açık devre gerilimi ve 8,78mA/cm² kısa devre gerilimi ile %0,65 verim elde edilmektedir.

• LUMO enerji seviyesi en yüksek olan ve birbirlerine çok yakın olan PMI-1 ve PMI-2 den en yüksek verim elde edilmiştir. Bu LUMO enerji seviyesinin TiO₂'in iletkenlik bandının üzerinde olma gerekliliğini ortaya koymaktadır.

• PMI-3 ve PMI-4 ile üretilen pillerin verimleri arasındaki fark bu boyaların TiO₂'in yüzeyine tutunma kapasiteleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. PMI-4'ün tutunma kapasitesi daha düşüktür.

• PMI-5 ile üretilen pillerin verimlerinin diğerlerine göre daha düşük olmasının nedeni, poli eter zincirinin TiO₂ yüzeyi ile etkileşerek

TiO₂'nin iletkenlik bandına elektron transferini zorlaştırması ve geri yük transferini (yük rekombinasyonunu) arttırması olduğu düşünülmektedir.

- PMA-1 kullanılarak üretilen organik boya esaslı OGP'lerden standart şartlar altında, 3,9mA/cm² kısa devre akımı ve %0,40 pil verimi elde edilmiştir. PMA-1'in elektrokimyasal ölçümler ile LUMO enerji seviyesi -3,55 eV olarak ölçülmüş olup, bu çalışmada incelenen boyalar arasında TiO₂'in iletkenlik bandına elektron transferi için en uygun boya olduğu düşünülmektedir.

- Yeni dimer rutenyum bipiridil kompleksi KO-20 ile üretilen OGP'lerin I-V ve IPCE ölçümleri aşağıda verilmiştir. Z-907 ile %8,5 verimin elde edildiği 0,6M PMII+0,1M I₂+0,5M TBP+MeCN elektrolit sistemi ile %6,58 verim elde edilmiştir. (PMII: proil metil imidazolium iodür, TBP: tert-bütül piridin, MeCN: 1-metoksi asetonitril).IPCE verimi ise 520nm'de %70'dir.

- Boya olarak KO-20 ve boşluk iletken malzeme olarak Spiro-OMETAD kullanarak üretilen katı hal organik boya esaslı nanokristal yapılı TiO₂ güneş pilinde(Katı Hal OGP) standart şartlar altında % 2,1 verim, 10mW/cm² ışınım altında ise %4 verim elde edilmiştir. Aynı sistemde referans olarak Z-907 ile yapılan pilden %2 verim elde edilmiştir.

- Boya olarak PDI-1 ve boşluk iletken madde olarak politiyofen (P3HT ve P3OT) kullanarak üretilen katı hal organik boya esaslı nanokristal yapılı TiO₂ güneş pilinde(Katı Hal OGP) 80 mW/cm² ışınım ve 1,5AM altında %0,02 verim elde edilmiştir. Refereans olarak yine aynı sistemde ve aynı şartlarda boya olarak PDI-1 yerine N-719 kullanıldığında %0,019 verim elde edilmiştir.

- Organik (Plastik) güneş pili üretiminde PDI:P3HT elektron alıcı ve verici karışımı aktif tabaka olarak iki farklı sistemde incelenmiştir: FTO / TiO₂/ Aktif Tabaka /Au Sistemi ve ITO/PEDOT/Aktif Tabaka/Al Sistemi. Elektron alıcı olarak Abiper, EP-PDI ve PDI-7 kullanılan sistemlerden standart şartlarda elde edilen verimler sırasıyla %0,06, %0,16 ve %0,35'dir. Aynı sistemlerin 480nm'deki IPCE verimleri sırayla %4,5, %15 ve %7'dir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, üzerinde çalışılan boyalardan başta perilenmonoimidler (PMI) olmak üzere ve perilenmonoanhidritler (PMA), perilendiimidlere göre OGP ve Katı hal OGP'ler için daha idealdir. Plastik güneş pillerinde ise perilendiimidler (PDI) daha başarılıdır. Moleküler yapılar üzerinde gerekli düzenlemeler yapılarak verimlerde artış sağlanabileceği açıktır.

KAYNAKLAR

Adams, W.G. and Day, R. E., “On the action of light on selenium”

Proceedings of the Royal Society of London **1876**, 25, 113-117

Anderson et al, “Chemical modification of a titanium (IV) oxide electrode to give stable dye sensitisation without a supersensitiser”

Nature **1979**, 280, 571-573

Argazzi et al, “Remote interfacial electron transfer from supramolecular sensitisers” Inorg. Chem. **1997**, 36, 2-3

Asbury et al, “Femtosecond IR study of excited-state relaxation and electron-injection, dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in solution and on nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ thin films” J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 3110-3119

Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissörtel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H., Grätzel, M., “Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies” Nature, 395, (1998) 583-585

KAYNAKLAR (Devam)

Barbé et al, “Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications” J. Am. Ceram. Soc. **1997**, 80(12), 3157-3171

Becquerél E., “Mémoire sure les effets électriques produits ous l’influence des rayons solaires” Comptes Rendues **1839**, 6, 561

Benkö et al, “Photoinduced ultrafast dye-to-semiconductor electron injection from nonthermalized and thermalized donor states” J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124(3), 489-493

Biner, H. “Moleküler elektronik sistemlerde kullanılacak organik fotosensörlerin sentezleri ve spektrofotometrik incelemeleri” Doktora Tezi, İzmir, 2006

Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. and Hummelen, J.C. “Plastic Solar Cells” Adv. Funct. Mater. **2001**, 11,15-26

Brabec, C. J., Sariciftci, S. N., 2001c, Conjugated Polymer Based Plastic Solar Cells, in: Semiconducting Polymers, ed. Hadziioannou, G., van Hutten, P. F., WILEY-VHC Verlag Gmbh, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany)

KAYNAKLAR (Devam)

Chapin et al, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power” J. Appl. Phys. **1954**, 25, 676-677

Cherian et al, “Adsorption and photoactivity of tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) on nanoparticulate TiO₂” J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 3624-3629

Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirikawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C. and Mac-Diarmid, A. G., Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977) .

Chiang, C. K., Gau, S. C., Fincher, C. R., Park, Y. W., Mac-Diarmid and A. Heeger, A. J. Appl. Phys. Lett. 33, 18 (1978)

Demmig, S. and Langhals, H. ”Leichtloesliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe.” Chem.Ber. 121, 225-230 (1988)

Dittmer, J. J. , Marseglia, E.A. and Friend, R.H. “Electron Trapping in Dye/Polymer Blend Photovoltaic Cells” Advance Materials, 12, 2000, 1270–1274

KAYNAKLAR (Devam)

Dittmer, J.J., Lazzaroni, R., Leclerc, Ph., Moretti, P., Granstro, M., Petritsch, K., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Bredas, J.L., Rost, H., Holmes, A.B. “Crystal network formation in organic solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 53-61

Dittmer, J. J., Petrich, K., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Rost, H., Holmes, A. B. “Photovoltaic Properties of MEH-PPV/PPEI blend devices” *Synthetic Metals* 102 (1999) 879-880

Ferrere, S. and Gregg, B. A. “New perylenes for dye sensitization of TiO₂” *New J.Chem.*,2002, 26, 1155-1160

Ferrere, S. and Gregg, B. A. “Large Increases in photocurrents and solar conversion efficiencies by UV illumination of dye sensitized solar cells” *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 7602-7605

Fujihira et al, “Photocell using covalently-bound dyes on semiconductor surfaces” *Nature* **1977**, 268, 226-228

KAYNAKLAR (Devam)

Gerischer, H. Physical Chemistry, **1970.** New York / London, Academic Press

Grätzel, M., “Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells” Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) **1995**, 107(6), 607-619

Greenham, N. C., Moratti, S. C., Bradley, D. D. C., Friend, R. H. and Holmes, A. B. ”Efficient light emitting diodes based on polymers with high electron affinities.” Nature 365, 628 (1993)

Halls, J. J. M. ”Photoconductive properties of conjugated polymers” PhD thesis, Cambridge (1997)

Hanack, M., Beck, A. and Lehmann, H. ”Syntheses of liquid crystalline phthalocyanines.” Communications 703- 705 (1987)

Hanack, M. and Lang M. ”Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds.” Adv.Mat. 6, 819-833 (1994)

KAYNAKLAR (Devam)

Hanack, M., Duerr, K., Lange, A., Osio Barcina, J., Pohmer, J. and Witke, E. "Synthesis of low band gap polymers - a challenge for organic chemists." *Synth.Met.* 71, 2275-2278 (1995)

Haque et al, "Parameters influencing charge recombination kinetics in dye-sensitised nanocrystalline titanium dioxide films" *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 538-547

Hara et al, "A coumarine-derivative dye sensitised nanocrystalline TiO_2 solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%" *Chem. Commun.* **2001**, 569-570

Hara et al, "Design of new coumarine dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitised solar cells" *New J. Chem.* **2003**, 27, 783-785

Hagfeldt A., Grätzel M., 1995, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem.Rev.*, 95, 49-68

Heimer et al, "Electron injection, recombination and halide oxidation dynamics at dye sensitised metal oxide interfaces" *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4256-4262

KAYNAKLAR (Devam)

Heinze, J. "Cyclovoltametry - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers
" Angewandte Chemie 96, 823 (1984)

Heinze, J., Mortensen, J., Mullen, K. and Schenk, R. "The charge
storage mechanism of conducting polymers: A voltammetric study
on defined soluble oligomers on the phenylenevinylene type. " J.
Chem. Soc., Chem. Commun 701-703 (1987)

Heinze, J., Stoerzbach, M., Mortensen, J. "Electrical and theoretical
studies on the redox properties of conducting polymers. " Ber.
Bunsenges. Phys. Chem. 91, 960-967 (1987)

Islam et al, "Molecular design of ruthenium(II) polypyridal
photosensitisers for efficient nanocrystalline TiO₂ solar cells" J.
Photchem. Photobiol. A **2003**, 158, 131-138

Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., Applications of functionalized
transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices,
Coordination Chemistry Reviews, 1998, 177, 347-414

KAYNAKLAR (Devam)

Karapire, C., Zafer, C., İçli, S. “Studies on photophysical and electrochemical properties of synthesized hydroxy perylenediimides in nanostructured titania thin films” *Synthetic Metals* 145 (2004) 51–60

M. Katayose, S. Tai, K. Kamijima, H. Hagiwara and N. Hayashi “Novel silicon naphthalocyanines: Synthesis and molecular arrangement in thin films.” *J.Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 403-409 (1992)

Kavan, L. And Grätzel, M.” Highly Efficient Semiconducting TiO₂ Photoelectrodes Prepared by Aerosol Pyrolysis” *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 643-652

Kay et al, “Artificial photosynthesis 1: Photosensitisation of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins” *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272-6277

Kebede et al, “Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I₂ to generate I₃⁻, and its implication in dye sensitised solar cells” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, 57, 259-275

KAYNAKLAR (Devam)

Komori et al, "Dye-sensitised solar cell with the near-infrared sensitisation of aluminum phthalocyanine" J. Porphyrins Phthalocyanines **2003**, 7(2), 131-136

Komori et al, "Near-infrared sensitisation solar cell with the electrode of aluminum phthalocyanine absorbed on nanocrystalline titanium dioxide film" J. Porphyrins Phthalocyanines **2002**, 6(3), 211-216

Kus,M., Hakli, O., Zafer, C., Varlikli, C., Demic, S., Icli, S., "Electrochemical and Spectroscopic Properties of Polyether Derivatives of Perylene Diimides Adsorbed on Nanocrystalline Metaloxide films" Submitted to Langmuir, 2006

K. Y. Law "Organic photoconductive materials: Recent trends and developments. "Chem.Rev. 93, 449- 486 (1993)

K. Y. Law "Organic photo conductive materials for xerographic photo receptors." Handbook Org.Cond.Mol.Polym. 1, 488-545 (1997)

Lee, S. K., Zu, Y., Herrmann, A. , Geerts, Y., Mullen, K. And Bard, A. J." Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenenerated Chemiluminescence of Perylene, Terrylene, and Quaterylene Diimides in Aprotic Solution" J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3513-3520

KAYNAKLAR (Devam)

- Liu, S., G. Sui, Cormier, R. A., Leblanc, R. M., and Gregg, B. A.**” Self-Organizing Liquid Crystal Perylene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity and Molecular Orientation” J. Phys. Chem. B 2002, 106, 1307-1315
- Lux, A. B. Holmes, R. Cervini, J. E. Davies, S. C. Moratti, J. Gruener, F. Cacialli and R. H. Friend** ”New CF₃ substituted PPV type oligomers and polymers for use as hole blocking layers in LEDs ” Synth.Met. (1997)
- Minh, L. Q., Chot, T., Dinh, N. N., Xuan, N. N., Binh, N. T., Phuoc, D. M. and Binh, N. T.** ”A new organic photoconductor in the near infrared region of diode lasers” Phys.Stat.Sol.(a) 101, K143 (1987)
- Montanari et al,** “Iodide electron transfer kinetics in dye-sensitised nanocrystalline TiO₂ films” J. Phys. Chem. B **2002**, 106(47), 12203-12210
- Moser, J.,** “Notiz über die Verstärkung photoelectrischer Ströme durch optische sensibilisierung” Monatsh. Chem. **1887**, 8, 373

KAYNAKLAR (Devam)

Nasr et al, “Role of iodide in photoelectrochemical solar cells. Electron transfer between iodide ions and ruthenium polypyridyl complex anchored on nanocrystalline SiO₂ and SnO₂ films” J. Phys. Chem. B **1998**, 102, 4944-4951

Nazeeruddin et al, “Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2, 2'-bipyridal-4, 4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes” J. Am. Chem. Soc. **1993**, 115, 6382-6390

Nazeeruddin et al, “Efficient near-IR sensitisation of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines” Chem. Commun. **1998**, 719-720

Nazeeruddin et al, “Efficient near-IR sensitisation of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines” J. Porphyrins Phthalocyanines **1999**, 3, 230-237

Nazeeruddin et al, “Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂ – based solar cells” J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 1613 – 1624

KAYNAKLAR (Devam)

Nelson et al, “Trap-limited recombination in dye-sensitised nanocrystalline metal oxide electrodes”, *Phys. Rev. B*, **2001**, 205321/1 – 205321/9

Ocakoğlu, K. “Organometalik Fotosensörlerin Sentezi ve Fotoorganik Kimyasal Çalışmalar” Doktora tezi, 2006

Ohl, R.S., “Light-sensitive electric device” **1941**, U.S. Patent No. 2,402,662

O’ Regan et al, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised colloidal TiO₂ films” *Nature* **1991**, 353, 737-740

O’Regan et al “Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation” *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8720-8726

Petritsch, K., Dittmer, J.J., Marseglia, E.A., Friend, R.H., Lux, A., Rozenberg, G.G., Moratti, S.C., Holmes, A.B. “Dye-based donor/acceptor solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 63-72

Petritsch, K. “Organic Solar Cell Architectures” Cambridge and Graz, 2000

KAYNAKLAR (Devam)

Quante, H., Schlichting, P., Rohr, U., Geerts, Y. and Muellen, K.
"Novel perylene-containing polymers. " *Macromol. Chem.Phys.*
197, 4029-4044 (1996)

Renouard et al, "Novel ruthenium sensitisers containing functionalised
hybrid tetradentate ligands: synthesis, characterisation and INDO /
S analysis" *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 367-378

Rensmo et al, "High light-to-energy conversion efficiencies for solar
cells based on nanostructured ZnO electrodes" *J. Phys. Chem. B*
1997, 101(14), 2598-2601

Rossier, N. "Solid hybrid dye-sensitized solar cells: new organic
materials, charge recombination and stability" EPFL, Lausanne,
Doktora Tezi, 2005.

**Rothberg, L. J., Yan, M., Son, S., Galvin, M. E., Kwock, E. W.,
Miller, T. M., Katz, H. E., Haddon, R. C. and
Papadimitrakopoulos, F.** "Intrinsic and extrinsic constraints on
PPV electroluminescence." *Synth.Met.* 78, 231-236 (1996)

KAYNAKLAR (Devam)

Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. and Wudl, F.”

Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene” *Science* **258**, 1474-1476 (1992)

Shaheen, S. E., et al., 2001a, 2.5% efficient organic plastic solar cells,

Applied Physics Letters, 78, 6, 841-3

Shaheen, S. E., et al., 2001b, Fabrication of bulk heterojunction plastic

solar cells by screen printing, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 18, 2996-8

Stergiopoulos et al, “Photoelectrochemistry at SnO₂ particulate fractal

electrodes sensitised by a ruthenium complex solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte” *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, 155, 163-170

Sui, G., Orbulescu, J., Mabrouki, M., Micic, M., Leblanc, R. M., Liu,

S., Cormier, R. A. and Gregg, B. A. “Self-Assembly of Liquid Crystal Semiconductor Molecules at the Air/Water Interface” *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9335-9340

KAYNAKLAR (Devam)

Tachibana et al, “Subpicosecond interfacial charge separation in dye sensitised nanocrystalline titanium dioxide films” J. Phys. Chem. **1996**, 100(51) 20056-20062

Tachibana et al, “Modulation of the rate of electron injection in dye sensitised nanocrystalline TiO₂ films by externally applied bias” J. Phys. Chem. B **2001**, 105, 7424-7431

Tang, C. W. ”Two-layer organic photovoltaic cell” Applied Physics Letters 48, 183, **1986**

Türkmen, G. Doktora tezi, **2006**

Wallace G.G., et al., 2000, Conjugated polymers: New materials for photovoltaics, chemical innovation, 30, 1, 14-22

Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Baker, R. H. and Graetzel, M. “Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO₂ Nanocrystals” J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 14336-14341

West, W., “First hundred years of spectral sensitisation” Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng. **1974**, 18, 35-48

KAYNAKLAR (Devam)

- Whitlock, J. B., Panayotas, P., Sharma, G. D., Cox, M. D., Sauers, R. R. and Bird, G. R.** "Investigations of materials and device structures for organic semiconductor solar cells." Optical Engineering 32, 1921-1933 (1993)
- Woehrle, D. and Meissner, D.** "Organic solar cells" Adv.Mat. 3, 129 (1991)
- Wöhrle, D., Meissner, D.,** 1991, Organic Solar Cells, Adv. Mater., 3, 3, 129
- Wöhrle, D., et al.,** 1995, Investigation of n/p-Junction Photovoltaic Cells of Perylenetetracarboxylic Acid Diimides and Phtalocyanines, J. Mater. Chem., 5, 11, 1819-29
- Yoshino, K., et al.,** 1997, Novel Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems, IEEE Transaction on Electron Devices, 44, 8, 1315-1324
- Zafer, C., Karapire, C., Sariciftci, N.S., Icli, S.** "Characterization of N, N0-bis-2-(1-hydroxy-4-methylpentyl)-3, 4, 9, 10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells with polythiophene hole conductors", Solar Energy Materials & Solar Cells, 88 (2005) 11-21

KAYNAKLAR (Devam)

Zafer, C., Dincalp, H., Turkmen, G., Kus, M., Demic, S., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Icli, S. “New Perylene Derivative Dyes For Dye Sensitized Solar Cells” European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells, ECHOS’06, June 28-30, 2006 - Paris, France

Zafer, C., Dinçalp, H., Türkmen, G., Biner, H., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., İçli, S. “Asimetrik Perilen Monoimid Bileşiklerinin Organik Boya Esaslı Güneş Pillerinde Uygulamaları” Poster, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim 2005

Zafer, C., Ocakoğlu, K., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., İçli, S. “Yeni Dimerik Rutenyum Komplekslerinin Organik Boya Esaslı Güneş Pillerinde Uygulamaları” Poster, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim 2005

Zakeeruddin, S. M. et al. “Design, synthesis, and application of amphiphilic ruthenium polypyridyl photosensitizers in solar cells based on nanocrystalline TiO₂ films” *Langmuir* 18, 952–954 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Düzenleme Tarihi : Mayıs 2006

Adı Soyadı: CEYLAN ZAFER

Ünvanı: Araştırma Görevlisi

Doğum Yılı: 1978

Yazışma Adresi : Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü

İzmir/Türkiye

Telefon : 232-3884000/1245, 3886023

Faks : 232-3886027

e-posta : ceylan.zafer@ege.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, (1996–2000)

Yüksek Lisans: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü (2000–2002)

Doktora: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü (2002–2006)

TEZLER :

Lisans: Fotodehidrojenasyon Reaksiyonları

Yüksek Lisans: Solar Fotooksidasyon Reaksiyonları ve İnce Film Teknolojisi Çalışmaları

Doktora: Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi

Akademik Deneyimi:

Araştırma Görevlisi, Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü (2001-)

UZMANLIK ALANLARI

Boya ve boyarmaddeler kimyası , elektrokimya , organik bileşiklerin fotokimyası , spektroskopi , sıvı kristaller ve sıvı kristal polimerler (lcp) , yüzey kimyası , iletken polimerler, organik güneş pilleri, titanyum dioksit, nanokristal elektrotlar, organik yarıiletken, inorganik yarıiletken, güneş enerjisi.

YAYINLARI

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

Canan KARAPIRE, Ceylan ZAFER, Sidik ICLI, “Synthesis, spectroscopic characteristics and photophysical properties of four new perylenediimide dyes and TiO₂ coatings”, Synthetic Metals, 145 (2004) 51-60

Ceylan Zafer, Canan Karapire, N. Serdar Sariciftci, Siddik Icli, "Characterization of N, N0-bis-2-(1-hydroxy-4-methylpentyl)-3, 4, 9, 10-perylene bis (dicarboximide) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells with polythiophene hole conductors", Solar Energy Materials & Solar Cells, 88 (2005) 11-21

Hakemli konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

Ceylan Zafer, Kasım Ocakoğlu, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Michael Grätzel, Sıddık İçli “Yeni Dimerik Rutenyum Komplekslerinin Organik Boya Esaslı Güneş Pillerinde Uygulamaları” Poster, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim 2005

Ceylan Zafer, Haluk Dinçalp, Gülşah Türkmen, Hanife Biner, Shaik Mohammed Zakeeruddin, Michael Grätzel, Sıddık İçli “Asimetrik Perilen Monoimid Bileşiklerinin Organik Boya Esaslı Güneş Pillerinde Uygulamaları” Poster, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim2005

Ceylan Zafer ,Siddik İçli “Organic Photoelectronic Technologies: OSC, OLED, OFET”, International Alexander von Humboldt Conference, Sofia, 14-16 October 2005

Ceylan Zafer , Canan Karapire , Mahmut Kuş , Baha Kuban ,Yıldırım Teoman, Siddik İçli “PDI Esaslı Boya Sensörlü Nanokristal TiO₂ Güneş Pilleri”18. Ulusal Kimya Kongresi, Kafkas Üniversitesi,Kars, 5-9 Temmuz 2004

Ceylan ZAFER, Canan KARAPIRE, Siddik ICLI, “ Soluble Perylene Dimide (PDI) Based Dye Sensitized Solara Cells”, Science Bazaar, Johannes Kepler University, Linz, Austria, (25-26 September 2003)

Ceylan ZAFER, Siddik ICLI "Dört Yeni Perilendiimid Türevinin Sol-Jel Matris İçerisindeki Fotokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi" 17.Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul , 08 - 11 Eylül 2003

Ceylan ZAFER, Canan KARAPIRE, Siddik ICLI, “Characterization of Photovoltaic Devices Based on Soluble Perylene Diimide Dye ”Organic Solar Cell Symposium, Solar Energy Institute, Ege University, 35100-Bornova, Izmir, Turkey, (24-26 June 2003)

Ceylan ZAFER, Canan KARAPIRE, Refika OKTEKİN, Volkan GUNAY, Baha KUBAN, Siddik ICLI, “Sol-Jel Yöntemi ile Üretilmiş TiO₂ ve TiO₂ / Organik Boya İnce Filmlerin Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özellikleri" 16.Ulusal Kimya Kongresi , Selçuk Üniversitesi, Konya (10 - 13 Eylül 2002)

Diğer yayınlar

European Patent : (EP1471585) “Organic Dye Solar Cells”, Ceylan ZAFER, Siddik ICLI, European Patent Office, 27.10.2004

European Patent Application: ”Low Temperature Dye Attached Mesoporous TiO₂-Dye Thin Films For Photovoltaic Applications” Ceylan Zafer, Kasım Ocakoğlu, Canan Karapire, Siddik İçli, Baha Kuban, Yıldırım Teoman

GÖREV ALINAN PROJELER :

Proje Adı: Organik Boya Esaslı Güneş Pili Üretimi

Destekleyen Kurum: TUBITAK/Şişecam

Görevi: Araştırmacı Bilim Adamı

Proje Adı: MOLLYCELL

Destekleyen Kurum: Avrupa Birliği 6.Çerçeve Programı,

Görevi : Araştırmacı Bilim Adamı

Proje Adı: Solar Fotooksidasyon Reaksiyonları ve İnce Film Teknolojisi Çalışmaları

Destekleyen Kurum: Ege Üniversitesi Araştırma Fonu

Proje No ve Tarihi : 2001/GEE/010, Tamamlandı

Görevi: Proje Yöneticisi

Proje Adı: Güneş Pilleri, Solara Fotosentez, Elektrik Üretimi, Biogaz Üretimi, Vakumlu Termal Solar Toplayıcı Üretimi, Güneş Evi, Solar Jeotermal Isı Pompaları

Destekleyen Kurum: Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)

Görevi : Araştırmacı Bilim Adamı