

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK TAŞIYICI
MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ÇUHADAR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

TEMMUZ 2021

**PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK TAŞIYICI
MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Büşra ÇUHADAR
(509181306)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT

TEMMUZ 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 509181306 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Büşra ÇUHADAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. İbrahim ÖZÇEŞMECİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 11 Haziran 2021
Savunma Tarihi : 5 Temmuz 2021





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı tanıyan, her konuda yardım ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT'a;

Anabilim dalının tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜL'e, çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve her konuda destek olan Sayın Prof. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a; Sayın Prof. Dr. Zehra ALTUNTAŞ BAYIR'a, Sayın Prof. Dr. Makbule Burkut KOÇAK'a, Sayın Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN'a;

Üniversite hayatım boyunca benden bilgilerini esirgemeyen tüm öğretim üyesi ve araştırma görevlisi hocalarıma;

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve hayatımı kolaylaştıran değerli dostlarım Ayşegül ÖZDEMİR, Bilge ÖZBAY, Elif AKŞİT, Haka Fajriana Febda KURNİA, Özge Selen BULGU, Reva BAYRAKTAR, Reyhane MB, Sedef ALBAYRAK, Sevgi ÖZCAN, Sinem ABALI ve Yasemin YETİMOVA'ya;

Maddi ve manevi desteklerinin yanı sıra bana karşı her zaman sevgi ve anlayış gösteren annem Nazan ÇUHADAR, babam Orhan ÇUHADAR ve biricik kardeşim Burak ÇUHADAR'a;

İstanbul Teknik Üniversitesi ve Tübitak Projesi (218M110) kapsamında hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi için desteği nedeniyle TÜBİTAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2021

Büşra Çuhadar
(Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Enerji	3
2.2 Güneş Enerjisi	4
2.3 Fotovoltaik (PV)	5
2.4 Perovskit	7
2.4.1 Perovskit yapısı ve tarihçesi	7
2.4.2 Perovskitin optik ve elektronik özellikleri	8
2.5 Perovskit Güneş Hücreleri	10
2.5.1 Perovskit güneş hücrelerinde ilerleme	14
2.5.2 Perovskit güneş pillerinin cihaz yapısı	14
2.5.3 Perovskit güneş pillerinde yük aktarım mekanizması ve dinamik süreç ..	16
2.5.4 Perovskit güneş pillerinin üretimi	18
2.6 Boşluk Taşıma Malzemeleri (HTM'ler),	20
2.6.2 Organik HTM'ler	24
2.6.2.1 Küçük organik moleküller	25
2.6.2.2 Polimerler	27
2.6.2.3 Organometalik bileşikler	29
2.6.3 İnorganik HTM'ler	30
2.7 Ftalosiyaninler (Pc)	31
2.7.1 Ftalosiyaninlerin keşfi	31
2.7.2 Ftalosiyaninin yapısı ve özellikleri	34
2.7.3 Ftalosiyaninlerin fiziksel özellikleri	39
2.7.4 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri	40
2.7.5 Ftalosiyaninlerin çözünürlük ve agregasyon özellikleri	41
2.7.6 Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri	43
2.7.6.1 UV-VIS spektroskopisi	43
2.7.6.2 Infrared spektroskopisi	44
2.7.6.3 NMR spektroskopisi	44
2.7.7 Ftalosiyanin Sentezi	44
2.7.7.1 Ftalosiyaninlerin başlangıç maddeleri	44
2.7.7.2 Metalsiz ftalosiyanin (H ₂ Pc) sentezi	45
2.7.7.3 Metalli ftalosiyanin (MPc) sentezi	46

2.7.8 Ftalosiyenin kullanım alanları	48
2.7.9 Ftalosiyenin perovskit güneş hücrelerinde kullanımı.....	48
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	65
4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER	67
4.1 Kullanılan Cihazlar.....	67
4.2 Kullanılan Maddeler.....	67
5. DENEYSEL KISIM	69
5.1 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril sentezi (2)	69
5.2 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato çinko(II) (3)	69
5.3 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato bakır(II) (4).....	70
5.4 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato mangan(II) (5) klorür.....	71
5.5 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato kobalt(II) (6)	72
5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato oksotitanyum(IV) (7).....	73
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	81
EKLER	93
ÖZGEÇMİŞ.....	111

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
c-TiO₂	: Kompakt TiO ₂
CT	: Arayüz yük transferi
CuPc	: Bakır Ftalosiyanin
CV	: Döngüsel Voltametri
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
ETM	: Elektron Taşıyıcı Malzeme
ETL	: Elektron Taşıyıcı Tabaka
FA	: Formamidinyum
FF	: Dolum Faktörü
FT-IR	: Fourier Transform Kızıl Ötesi
GBL	: γ -Butilrolakton
H₂Pc	: Metalsiz Ftalosiyanin
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HTM	: Boşluk Taşıyıcı Malzeme
HTL	: Boşluk Taşıyıcı Tabaka
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
J_{sc}	: Kısa Devre Akımı
Li-TFSI	: Lityum bis(triflorometilsulfonil) imid
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
m-TiO₂	: Mezoporlu TiO ₂
MA	: Metilamonyum
MAPbI₃	: Metil Amonyum İyodür (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)
MPc	: Metal ftalosiyanin

NIR	: Yakın-Kızılötesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OSC	: Organik Güneş Hücreleri
P3HT	: Poli(3-hekziltiyofen)
PbCl₂	: Kurşun (II) Klorit
PbI₂	: Kurşun (II) İyodür
Pc	: Ftalosiyanin
PCBM	: [6,6]-Fenil-C61-butirik asit metil ester
PCE	: Güç Dönüşüm Verimi fotodinamik kanser tedavisi (PDT)
PDT	: Fotodinamik Kanser Tedavisi
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen):Polistiren sülfonat
PSCs	: Perovskit Güneş Pilleri
PTAA	: Politriarilamin
PV	: Fotovoltaik
RH	: Relatif Nem
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifloren
SVA	: Çözücü Buhar Tavlama Yöntemi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
V_{oc}	: Açık Devre Voltajı
VBM	: En yüksek değelik bandı
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin

SEMBOLLER

α	: Alfa
A	: Amper
Å	: Angström
β	: Beta
°C	: Celsius derecesi
eV	: Elektronvolt
γ	: Gama
η	: Güç Dönüşüm Verimi
J	: Joule
μm	: Mikrometre
μl	: Mikrolitre
meV	: Mili elektronvolt
ppm	: Milyonda bir
nm	: Nanometre
ns	: Nanosaniye
o-	: Orto
p-	: Para
V	: Voltaj



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Geleneksel enerji kaynakları çeşitleri.....	3
Şekil 2.2 : Yenilenebilir enerji kaynakları çeşitleri.	4
Şekil 2.3 : Güneş hücresinin güneş ışınlarını elektriğe dönüştürmesi.	5
Şekil 2.4 : CdTe, CIGS ve silikon bazlı güneş hücresi yapısı.	6
Şekil 2.5 : (a) Perovskit minerali, (b) Gustav Rose ve (c) Count Lev Aleksevich von Perovski.	7
Şekil 2.6 : ABX_3 kübik metal halojenür perovskit formülünün kristal yapısı. İnorganik katyonlar veya organikler, yeşil A pozisyonunu yerleşebilirken, metal halojenürler ve katyonlar sırasıyla mor X konumu ve gri B konumlarına yerleşir.(a) perovskit kübik birim hücre yapısı, (b) $MAPbI_3$ yapısında kurşun iyonları etrafındaki oktahedral koordinasyon ve (c) $MAPbI_3$ yapısında organik iyon etrafındaki cuboctahedra koordinasyonu.	7
Şekil 2.7 : 1975 yılından günümüze kadar üretilmiş güneş hücrelerinin verimlilikleri.	10
Şekil 2.8 : 3D ve 2D perovskit yapılarının gösterimi.	12
Şekil 2.9 : Perovskit güneş pili yapısının şematik gösterimi.	13
Şekil 2.10 : Normal düzlemsel (n-i-p), ters düzlemsel (p-i-n) ve mesoporous (geleneksel) perovskit hücrelerinin genel yapıları.	15
Şekil 2.11 : (a) n-i-p ve (b) p-i-n PSC cihazlarında enerji seviyeleri ve yük transfer süreçleri.	16
Şekil 2.12 : (a) Mezogözenekli TiO_2 tabakasına sahip mezoskopik perovskit güneş pili ve (b) Mezogözenekli TiO_2 tabakası olmayan düzlemsel yapıda perovskit absorblayıcıdaki fotojenere elektronlar ve boşlukların ETM / HTM'ye aktarılması.	17
Şekil 2.13 : Perovskit güneş pillerinde enerji seviyelerinin ve elektron transfer süreçlerinin şematik gösterimi.	18
Şekil 2.14 : Üretilen PSC'lerin şematik yapısı, (a) mezoskopik hücreler ve (b) heterojunction düzlemsel hücreler.	19
Şekil 2.15 : Perovskit malzeme, TiO_2 (ETM) ve HTM'nin enerji seviyelerinin gösterimi.	21
Şekil 2.16 : Provskitler için uygun HTM'ler.	23
Şekil 2.17 : Spiro-OMETAD, PTAA ve P3HT kimyasal yapıları.	24
Şekil 2.18 : n-i-p PSC'ler için temsili küçük molekül katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde gösterilmiştir.	25
Şekil 2.19 : Spiro-OMETAD ve TPA kimyasal yapıları.	25
Şekil 2.20 : LiTFSI, FK209 ve tBP, 'nin kimyasal yapıları.	26
Şekil 2.21 : p-i-n PSC'ler için temsili küçük molekül katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.	27
Şekil 2.22 : PEDOT: PSS, P3HT ve PTAA kimyasal yapıları.	27
Şekil 2.23 : n-i-p PSC'ler için temsili katkısız polimerik HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.	28

Şekil 2.24 : p-i-n PSC'ler için temsili katkısız polimerik HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.	29
Şekil 2.25 : Parantez içinde verilen cihaz verimlilikleri ile temsili organometalik katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları.....	30
Şekil 2.26 : CuSCN, perovskit malzeme, TiO ₂ (ETM) ve çeşitli HTM'lerin enerji seviyelerinin gösterimi.	30
Şekil 2.27 : Porfirin ve Ftalosiyanin (X: 2H veya metal) yapıları.	32
Şekil 2.28 : Braun ve Techerniac tarafından kullanılan ftalosiyanin için sentez yöntemi.	32
Şekil 2.29 : Diesbach tarafından kullanılan ftalosiyanin sentez yöntemi.	33
Şekil 2.30 : Piro, Porfirin, Porfirazin, MPc, H ₂ Pc ve NPc yapıları.	34
Şekil 2.31 : (a) Ftalosiyaninlerin oktahedral; (b) sandviç; (c) süper ftalosiyanin ve (d) subftalosiyanin yapıları.	35
Şekil 2.32 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.	36
Şekil 2.33 : Ftalosiyaninlerin oluşturdukları polimerik zincirler.	36
Şekil 2.34 : Naftalen, antrasen ve fenantren hidrokarbonları.	36
Şekil 2.35 : Çeşitli olası oksidasyon durumlarında M'ye sahip PcM _m X _n genel formülüne sahip çeşitli komplekslerin moleküler yapıları [+1 (g); (a),(b)'de +2; (c),(h)'de +3; (c),(d),(e),(f),(i)'de +4; (c) ve (I)'de +5]. ...	37
Şekil 2.36 : Ftalosiyanin yapısının non-periferel ve periferel konumları.	38
Şekil 2.37 : Ftalosiyaninin periferel ve periferel olamayan konumları.	39
Şekil 2.38 : Merkezi boşluğa yerleştirilebilir atomlar.	39
Şekil 2.39 : α-MPc ve β-MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.	40
Şekil 2.40 : Ftalosiyaninde hidrofilik ve lipofilik gruplar.	41
Şekil 2.41 : H-tipi ve J-tipi agregasyon oluşumunun gösterimi.	41
Şekil 2.42 : H-tipi ve J-tipi agregasyon farkının şematik gösterimi.	42
Şekil 2.43 : Metalli ftalosiyanindeki enerji seviyeleri ve bantlara ait geçişlerin gösterimi.	43
Şekil 2.44 : Metalsiz ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (kesikli çizgi) ve metalli ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (düz çizgi).	44
Şekil 2.45 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.	45
Şekil 2.46 : o-siyano benamid kullanılarak metalsiz ftalosiyanin sentezi.	46
Şekil 2.47 : Diiminoizoidolin kullanılarak ftalosiyanin sentezi.	46
Şekil 2.48 : Ftalonitril kullanılarak ftalosiyanin sentezi.	46
Şekil 2.49 : Ftalonitrilin, metal veya metal tuzu ile reaksiyonunda ftalosiyanin sentezi.	46
Şekil 2.50 : Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.	47
Şekil 2.51 : ZnPc-BTBT ve ZnPc-(BTBT) ₄ moleküllerin kimyasal yapıları.	49
Şekil 2.52 : Perovskit güneş pili mezoskopik yapısı; (b) Test edilen güneş pili yapılarında yer alan malzemelerin enerji bandı diyagramının şematik gösterimi.	49
Şekil 2.53 : (a) Kobalt ftalosiyanin boşluk taşıma malzemelerinin yapısı; (b) Ftalosiyanin HTM'leri ile perovskit güneş pillerinin enerji seviyesi diyagramı.	50
Şekil 2.54 : (a) PdMe ₂ Pc ve (b) CuMe ₂ Pc' nin TA spektrumları gelişimi; (c) 680 nm'de (üst panel) PdMe ₂ Pc'nin ve 768 nm'de (alt panel) CuMe ₂ Pc'nin kinetik izleri; (d) 614 nm'de PdMe ₂ Pc ve 628 nm'de CuMe ₂ Pc'nin kinetik izleri. (f) ftalosiyanin (PdMe ₂ Pc) yapısı (e) incelenen PSC'lerin şematik cihaz mimarisi.	51

Şekil 2.55 : (a) MPrPc'nin kimyasal yapısı; (b) incelenen PSC'lerin konfigürasyonu; ve (c) çalışmada kullanılan malzemelerin şematik enerji bant diyagramı.	52
Şekil 2.56 : TBC bileşikleri için moleküler yapılar ve sentetik yol.....	52
Şekil 2.57 : (a) Cihaz yapısı ve (b) enerji seviyesi diyagramı.	53
Şekil 2.58 : (a) ZnTPPc'nin kimyasal yapısı; (b) cihaz yapısı; (c) ZnTPPc ile PSC'lerin enerji seviyesi şeması; ve (d) HTM olarak ZnTPPc ile cihaz için maksimum güç noktasında kararlı durum güç çıkışı.	54
Şekil 2.59 : (a) HTM'ler olarak MPc'ler ile PSC'lerin şema gösterimi; (b) MPc'lerin yapıları ve molekül içi elektrik alanın yönü; (c) MPc'li PSC'lerin en iyi J-V eğrileri; ve (d) Perovskit ve MPc'lerin enerji seviyeleri.	55
Şekil 2.60 : Tersine çevrilmiş (p-i-n) yapı PSC'lerinin konfigürasyon şeması; (b)-(d) en iyi sonuçların hem ileri (siyah çizgi) hem de geri (kırmızı noktalı çizgi) taramalarında J-V eğrileri (b) PEDOT:PSS; (c) Cu90; (d) Ni90.	56
Şekil 2.61 : (a) e-CuPC HTL ile PSC'nin kesitsel SEM görüntüsü; (b) İlgili cihazın şeması; ve (c) Her iki CuPC HTL'ye göre PSC cihazının bant diyagramı.	57
Şekil 2.62 : Bakır ftalosiyanın yapısı (CuPc).	57
Şekil 2.63 : (a) Şematik p-i-n cihaz yapısı; (b) üretim süreci; ve (c) tamamlanmış bir güneş pilinin fotoğrafı.....	58
Şekil 2.64 : (a) Cihaz imalatında kullanılan malzemeler için cihaz şeması ve enerji seviyesi diyagramı; (b) 100 mW/cm ² AM 1.5 G simüle edilmiş güneş aydınlatması altında 4000 rpm, 7000 rpm ve 10000 rpm hızlarında spin kaplama ile üretilen cihazların J-V özellikleri; ve (c) CuPc ve perovskit arasındaki enerji diyagramı ve yük transfer süreci.	59
Şekil 2.65 : (a) C ₅ PcH ₂ 'nin kimyasal yapısı; (b) cihaz mimarisi; (c) bu çalışmada kullanılan malzemelerin enerji diyagramları; (d) C ₅ PcH ₂ , perovskit ve perovskit/C ₅ PcH ₂ heteroeklemlerinin absorpsiyon spektrumları.	60
Şekil 2.66 : (a) NiPc-(OBu) ₈ 'in kimyasal yapısı; (b) Diklorometan (DCM) solüsyonunda ve bir FTO/kompakt TiO ₂ substratı üzerinde ince film şeklinde NiPc-(OBu) ₈ 'in UV-vis absorpsiyon spektrumları; ve (c) DCM çözeltisinde NiPc-(OBu) ₈ ve Spiro-OMeTAD'ın döngüsel voltametri, potansiyele karşı Fc/Fc ⁺	60
Şekil 2.67 : (a) CuPc-Bu ve (b) CuPc-OBu'nun moleküler yapıları.....	61
Şekil 2.68 : (a) PSC'lerde farklı bileşenlerin enerji seviyesi diyagramı; (b) incelenen PSC'lerin şematik cihaz mimarisi; (c) eksiksiz PSC cihazının kesitsel SEM görüntüsü; (d) HTM'ler olarak bozulmamış CuPc-Bu ve CuPc-OBu'ya dayalı PSC'lerin J-V özellikleri; (e) HTM'ler olarak saf CuPc-Bu ve CuPc-OBu'ya sahip PSC cihazlarının IPCE spektrumları; ve (f) Tam güneş ışığı altında 0,78 V (CuPc-Bu) ve 0,88 V (CuPc-OBu) maksimum güç noktası voltajlarına yakın ölçülen PSC'ler için zamanın bir fonksiyonu olarak stabilize PCE'ler.....	62
Şekil 2.69 : (a) P-SC ₆ -TiOPc (solda) ve NP-SC ₆ -TiOPc'nin (sağda) kimyasal yapıları; (b) PSC yapısının şeması; ve (c) Malzemelerin şematik enerji diyagramı.	63
Şekil 5.1 : 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi.....	69
Şekil 5.2 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato çinko(II) bileşiğinin sentezi.	70

Şekil 5.3 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (4) bileşiğinin sentezi.....	71
Şekil 5.4 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato mangan(II) klorür (5) bileşiğinin sentezi.	72
Şekil 5.5 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato kobalt(II) (6) bileşiğinin sentezi.	72
Şekil 5.6 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7) bileşiğinin sentezi.	73
Şekil 6.1 :	3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	75
Şekil 6.2 :	3, 4, 5, 6, 7 numaralı ftalosiyanimatların UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M, THF).....	78
Şekil 6.3 :	3 numaralı bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.	79
Şekil 6.4 :	Aseton, DCM, DMF, DMSO ve THF içerisinde 5 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu (1,4x10 ⁻⁵ M).....	79
Şekil A.1 :	3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin IR spektrumu.....	93
Şekil A.2 :	3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	94
Şekil A.3 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3) bileşiğinin IR spektrumu.	95
Şekil A.4 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3) ¹ H NMR spektrumu.....	96
Şekil A.5 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3) UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M).	97
Şekil A.6 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3) ESI kütle spektrumu.	98
Şekil A.7 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (4) bileşiğinin IR spektrumu.....	99
Şekil A.8 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (4) UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M).	100
Şekil A.9 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (4) MALDI-TOF kütle spektrumu.	101
Şekil A.10 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato mangan(II) klorür (5) bileşiğinin IR spektrumu.	102
Şekil A.11 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato mangan(II) klorür (5) UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M).....	103
Şekil A.12 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato mangan(II) klorür (5) MALDI-TOF kütle spektrumu.	104
Şekil A.13 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato kobalt(II) (6) bileşiğinin IR spektrumu.....	105
Şekil A.14 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato kobalt(II) (6) UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M).	106
Şekil A.15 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato kobalt(II) (6) ESI kütle spektrumu.....	107
Şekil A.16 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7) bileşiğinin IR spektrumu.	108
Şekil A.17 :	1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7) UV-Vis spektrumu (1,4× 10 ⁻⁵ M).....	109

PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Dünya nüfusunun hızlı büyümesi ve enerji tüketimindeki artış nedeniyle enerji ihtiyacı daha da önemli hale gelmiştir. Fosil yakıtlar gibi geleneksel enerji kaynakları sınırlı ve çevre kirliliğine neden olduğundan; alternatif enerji kaynaklarının kullanılması kritik öneme sahiptir. Güneş enerjisi, geleneksel enerji kaynaklarının aksine temiz, güvenilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi eldesi güneş pilleri ya da yarı iletkenlerin fotovoltaiik etkisi ile fotovoltaiik hücreler tarafından sağlanmaktadır. Son yıllarda, boyaya duyarlı güneş pilleri, yığın heteroeklem güneş pilleri, hibrit organik-inorganik güneş pilleri dahil olmak üzere çok çeşitli güneş pili teknolojileri araştırılmış ve geliştirilmiştir.

Son zamanlarda, perovskit güneş pilleri (PSC'ler), yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay imalat nedeniyle yeni nesil fotovoltaiik teknoloji için umut verici görünmektedir. İlk PSC'lerin düşük güç dönüşüm verimliliği (PCE) ve zayıf stabilitesine rağmen, bugün PCE'de %20'nin üzerinde bir artış sağlanmıştır. PCE'lerdeki bu hızlı artışın nedeni, yeni perovskit materyallerinin ve üretim tekniklerinin geliştirilmesidir. Perovskit güneş pilleri yüksek PCE'lere sahip olmalarına rağmen, neme ve ısıya maruz kaldıklarında hala bozulma eğilimindedirler. Bu nedenle, her bir tabaka PSC'lerin kararlılığını artırmak için detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu katmanlardan biri olan boşluk taşıma tabakası (HTM), yalnızca boşluk çıkarmakla kalmaz, aynı zamanda perovskit katmanını havadan korur ve cihazın kararlılığını artırır. 2, 2', 7, 7'-tetrakis-(N, N-di-4-metoksifenilamino)-9, 9'-spirobifloren (Spiro-OMeTAD), PCS'lerde en yaygın kullanılan HTM'dir. Spiro-OMeTAD'ın düşük hareketlilik, düşük yaşam döngüsü ve yüksek maliyet gibi dezavantajları nedeniyle, küçük organik moleküller, polimerik veya inorganik bileşikler gibi düşük maliyetli ve kararlı HTM'lere olan ilgi artmıştır. Bu yapılardan biri olan ftalosiyanınler (Pc'ler) yüksek hareket kabiliyetleri ve kararlılıkları nedeniyle çeşitli elektronik uygulamalar için geleneksel silikon transistörlere düşük maliyetli bir alternatif oluşturmaktadırlar. HTM olarak ftalosiyanınler birçok çalışmada kullanılmış ve ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

Ftalosiyanın (Pc) adı metal içermeyen ve metalli ftalosiyanınler ile türevlerinin organik bileşik sınıfını tanımlamak için Profesör Reginald S. Linstead tarafından ilk kez 1933' te kullanılmıştır. 1930-1950 yılları arasında, Pc'nin kimyasal yapısı tam olarak aydınlatılmış ve X-ışını spektrumları, absorpsiyon spektrumları, oksidasyonu ve indirgenmesi, katalitik özellikleri, manyetik özellikleri, fotoiletkenliği ve daha birçok fiziksel özelliği incelenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, Pc'lerin porfirinlere benzer oldukça renkli, düzlemsel 18 π -elektronlu aromatik halka sistemleri olduğu sonucuna varılmıştır.

Ftalosiyanınler, yapılarında alternatif bir nitrojen atom-karbon atom halkası içerdiğinden tetrapiröl makrosiklik sınıfına aittir. Doğal olarak oluşmayan önemli bir makrosiklik bileşik sınıfını oluştururlar. Ftalosiyanınler, insanın ve doğanın yaşam

pigmentlerinin, klorofil ve hemoglobin gibi porfirinlerin analoglarıdır. Merkezde iki hidrojen atomu olduğunda buna metal içermeyen ftalosiyanin (H_2Pc), merkezdeki hidrojen bir metal atomu ile değiştirildiğinde ise metalli ftalosiyanin (MPc) olarak adlandırılır. Tetra süstitüe ftalosiyaninler, makrosiklik yapıların süstitüentlerin konumuna göre β pozisyonunda kalan karbonlarına periferel ve α pozisyonunda kalan karbonlarına non-periferel olmak üzere ikiye ayrılır. Ftalosiyaninlerin benzenoid halkası üzerindeki periferel ve non-periferel konumlar, birçok molekül ile süstitüe edilebilir ve fiziksel özellikleri istenen bir teknolojik uygulamaya uyacak şekilde geliştirmek için yetmişin üzerinde farklı metal iyonu merkezi boşluğa dahil edilebilir.

Olağanüstü elektronik ve optik özellikleri sayesinde ftalosiyanin türevleri kimyasal sensörler, organik ince film transistörler (OTFT'ler), organik alan etkili transistörler (OFET'ler), fotodinamik terapi, hibrit fotovoltaiik boya yoğunlaştırılmış güneş pilleri (DSSC'ler), organik güneş pilleri ve daha yakın zamanda perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi birçok uygulamalı alanlarda kullanılmaktadır. Metal ftalosiyaninler (MPc 'ler) son derece termal, kimyasal ve foto karalı ve yakın kızılötesi bölgede yoğun absorbsiyon yapan yarı iletkenlerdir. Bunlar da onları PSC'ler için ilgi çekici bir HTM sınıfı haline getirir. Metal ftalosiyaninler (MPc 'ler), PSC'lerde HTM'ler olarak kullanılmıştır ve önemli ölçüde yüksek kararlılık ve ümit verici güç dönüştürme verimlilikleri elde edilmiştir.

Farklı metal atomlarının yanı sıra çeşitli periferel ve non-periferel süstitüentlerin dahil edilmesi ile MPc 'lerin optik ve elektriksel özelliklerini etkili bir şekilde ayarlanabilir ve yaygın çözücüler içinde çözünlüklerini geliştirilenebilir. Daha az oranda, non-periferel süstitüye edilmiş Pc tabanlı HTM'ler uygulanmış ve ayrıca α -octakis ve α -tetrakis ikameli versiyonları araştırılmıştır. Non-periferel süstitüentlerin Pc bileşğinin elektronik durumunu daha yoğun olarak etkileyebileceğı de iyi bilinmektedir. Buna dayanarak bu tez kapsamında 2,4-diklorobenzentiol grupları taşıyan yeni tip non-periferel tetra süstitüe metalli ftalosiyaninler (Zn, Cu, Co, Mn, Ti) (3-7) sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (1H NMR, IR, kütle ve UV-Vis) kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmanın ilk kısmında, başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere 3-((2,4-diklorofenil)tiyo) ftalonitril (2) sentezlenmiştir. 2 nolu bileşik, 3-nitroftalonitrilin (1) ve 2,4-diklorobenzentiol'ün kuru DMF içerisinde, susuz potasyum karbonat varlığında 70 °C'de azot atmosferinde 96 saat süren nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşğı kromatografik yöntemle saflaştırılmıştır. Hazırlanan ftalonitril bileşğinin (2) uygun metal tuzları ile 1-pentanol içerisinde DBU varlığındaki siklotetramerizasyonundan hedeflenen ftalosiyanin komplekslerine (3-6) geçilmiştir. Titanyum ftalosiyanin (7) sentezinde ise DBU yerine üre kullanılmıştır. Saf 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşğinden non-periferel tetra süstitüye çinko (3), bakır (4), mangan (5), kobalt (6) ve titanyum ftalosiyanin (7) türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyaninler THF, DMSO, DMF, diklorometan ve kloroform gibi çözücüler ile perovskit güneş pillerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan klorobenzende çözünmektedir. 2,4-diklorobenzentiol grubu hem ftalosiyanin halkasının klorobenende ki çözünlüğünü iyileştirmek hem de non-periferel konumdaki (2,4-diklorofenil)tiyo yapısının Pc 'nin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerine etkisini incelemek için tercih edilmiştir.

2 bileşğinin IR spektrumunda $C\equiv N$, aromatik C-H, ve C-S-C gruplarına ait titreşim pikleri sırasıyla 2229, 3081, 812 cm^{-1} de tespit edilmiştir. 2 bileşğinin $CDCl_3$ içinde alınan 1H -NMR spektrumunda aromatik yapıya ait protonların kimyasal kayma

değerleri 7,64-7,22 ppm aralığında gözlenmiştir. 2 nolu bileşiğin IR spektrumunda 2229 cm^{-1} de gözlenen $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme titreşimine ait pik ftalosiyanimlerde (3-7) gözlenmemektedir. 3-7 bileşiklerine ait IR spektrumları birbirine benzemektedir. Çinko ftalosiyaninin (3) ^1H NMR spektrumu yapısını doğrulayacak niteliktedir. Çinko ftalosiyaninin (3) CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda aromatik protonlar, 7,48 ppm de gözlenir. Çinko (3), bakır (4), mangan (5), kobalt (6) ve titanyum ftalosiyanin (7) türevlerinin elektronik absorpsiyon spektrumlarında Q bandları sırasıyla 702, 704, 757, 685 ve 731 nm'de gözlenmektedir. Bu ftalosiyaninlerin B bantları ise 340, 335, 351 327 ve 335 nm'de gözlenmektedir. Bileşiklere ait kütle spektrumlarında moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z = 1285,77$ (3), $m/z = 1284,88$ (4) $m/z = 1276,12$ (5) ve $m/z = 1278,77$ (6)'de yapıyı destekler niteliktedir.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen ve literatürde yaygın olarak kullanılan boşluk taşıyıcı malzemeler göre daha karalı ve düşük maliyetli olan metalli ftalosiyaninler perovskit güneş pillerinin maliyet etkin üretiminde boşluk taşıyıcı malzeme olarak araştırılacaktır.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOLE TRANSPORTING MATERIALS FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS

SUMMARY

The need for energy has become even more important due to the rapid growth of the planet's population and the increase in energy consumption. Since traditional energy sources such as fossil fuels are limited and cause environmental pollution; alternative energy sources are critical. Solar energy stands out as a clean, reliable and renewable energy source, unlike traditional energy sources. Electricity generation from solar energy is provided by solar cells or photovoltaic cells with the photovoltaic effect of semiconductors. In recent years, a wide variety of solar cell technologies including dye sensitized solar cells, bulk heterojunction solar cells, hybrid organic-inorganic solar cells have been researched and developed.

Recently, perovskite solar cells (PSCs) appear to be promising new generation photovoltaic technology due to high efficiency, low cost and easy fabrication. Despite the low power conversion efficiency (PCE) and poor stability of the first PSCs, an increase of over 20% has been achieved in PCE today. The reason for this rapid increase in PCEs is the development of novel perovskite materials and manufacturing techniques. Although perovskite solar cells have high PCEs, they still tend to degrade when exposed to moisture and heat. Therefore, each layer has been investigated in detail to increase the stability of PSCs. One of these layers, the hole transport layer (HTM), not only extract holes, but also protects the perovskite layer from air and improves the stability of the device. 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) is the most widely used HTM in PSCs. Due to the disadvantages of Spiro-OMeTAD such as low mobility, low life cycle and high cost, interest in low cost and stable HTMs such as small organic molecules, polymeric or inorganic compounds has increased. One of these structures phthalocyanines (Pc's) are more attractive as a low cost alternative to traditional silicon transistors for various electronic applications because of their high mobility and stability. Phthalocyanines as HTM have been used in many studies and promising results have been obtained.

The phthalocyanine (Pc) was first used in 1933 by Professor Reginald S. Linstead to describe the class of organic compounds of metal-free and metallo phthalocyanines and their derivatives. Between the years 1930-1950, the exact elucidation of the chemical structure of Pc was determined and X-ray spectra, absorption spectra oxidation and reduction, catalytic properties, magnetic properties, photoconductivity and many other physical properties were investigated. As a result of these studies, it was concluded that Pcs are highly colored, planar 18 π -electron aromatic ring systems similar to porphyrins. Phthalocyanines belong to the tetrapyrrole macrocyclic class as their structure contains an alternative nitrogen atom-carbon atom ring. They form an important class of macrocyclic compounds that do not occur naturally. Phthalocyanines are analogs of the life pigments of human and nature, porphyrins such

as chlorophyll and hemoglobin. When there are two hydrogen atoms in the center, it is called metal-free phthalocyanine (H_2Pc), and when the central hydrogen is replaced by a metal atom, it is called metallo phthalocyanine (MPc). Tetra-substituted phthalocyanines are divided into two as peripheral carbons in the β position and non-peripheral carbons in the α position according to the position of the substituents in the macrocyclic structures. Peripheral and non-peripheral positions on the benzenoid ring of phthalocyanines can be substituted with many molecules and over seventy different metal ions can be introduced into the central cavity to improve physical properties to suit a desired technological application. Thanks to its outstanding electronic and optical properties, phthalocyanine derivatives can be used in chemical sensors, organic thin film transistors (OTFTs), organic field effect transistors (OFETs), photodynamic therapy, hybrid photovoltaic dye-condensed solar cells (DSSCs), organic solar cells and more recently it has been used in many applied fields such as perovskite solar cells (PSCs).

By incorporating various peripheral and non-peripheral substituents as well as different metal centers, the optical and electrical properties of MPcs can be effectively tuned and their solubility improved in common solvents. Less non-peripherally substituted Pc-based HTMs have been applied and also the α -octakis and α -tetrakis substituted versions have been investigated. It is also well known that non-peripheral substituents can affect the electronic state of the Pc compound more intensely. Based on this, new types of non-peripheral tetra substituted metallo phthalocyanines (Zn, Cu, Co, Mn, Ti) (3-7) carrying 2,4-dichlorobenzenethiol groups were synthesized within the scope of this thesis. The structures of all prepared compounds were elucidated using spectroscopic methods (1H NMR, IR, mass and UV-Vis).

In the first part of the thesis, 3-((2,4-dichlorophenyl)thio) phthalonitrile (2) was synthesized to be used as a starting material. Compound 2 was synthesized by the nucleophilic substitution reaction of 3-nitrophthalonitrile (1) and 2,4-dichlorobenzethiol in dry DMF in the presence of anhydrous potassium carbonate in a nitrogen atmosphere at 70 °C for 96 hours. Then, the obtained 3-((2,4-dichlorophenyl)thio)phthalonitrile compound was purified by chromatographic method. After the cyclotetramerization of the phthalonitrile compound (2) with appropriate metal salts in 1-pentanol in the presence of DBU, the targeted phthalocyanine complexes (3-6) were obtained. In the synthesis of titanium phthalocyanine (7), urea was used instead of DBU. Non-peripheral tetra-substituted zinc (3), copper (4), manganese (5), cobalt (6) and titanium phthalocyanine (7) derivatives were synthesized from the pure 3-((2,4-dichlorophenyl)thio)phthalonitrile compound. The 2,4-dichlorobenzethiol group was preferred both to increase the solubility of the phthalocyanine ring in chlorobenzene and to examine the effect of the non-peripheral (2,4-dichlorophenyl)thio structure on the photophysical and photochemical properties of Pcs.

Vibration peaks of $C\equiv N$, aromatic C-H, and C-S-C groups in the IR spectrum of compound 2 were detected at 2229, 3081, 812 cm^{-1} , respectively. In the 1H -NMR spectrum of compound 2 taken in $CDCl_3$, the chemical shift values of the protons belonging to the aromatic structure were observed in the range of 7.64-7.22 ppm. The peak of $C\equiv N$ stretching vibration observed at 2229 cm^{-1} in the IR spectrum of compound 2 is not observed in phthalocyanines (3-7). The IR spectra of compounds 3 and 7 are similar. The 1H NMR spectrum of zinc phthalocyanine (3) is capable of confirming its structure. In the 1H NMR spectrum of zinc phthalocyanine (3) taken in $CDCl_3$, aromatic protons are observed at 7.48 ppm. In the

electronic absorption spectra of zinc (3), copper (4), manganese (5), cobalt (6) and titanium phthalocyanine (7) derivatives, Q bands are observed at 702, 704, 757, 685 and 731 nm, respectively. The B bands of these phthalocyanines are observed at 340, 335, 351, 327 and 335 nm. In the mass spectra of the compounds, the molecular ion peaks at $m/z = 1285.77$ (3), $m/z = 1284.88$ (4), $m/z = 1276.12$ (5), and $m/z = 1278.77$ (6), respectively, support the structure.

Metallic phthalocyanines, which are more stable and cost-effective than the hole transport materials commonly used in the literature and synthesized within the scope of the thesis, will be investigated as a hole transport materials in the cost-effective production of perovskite solar cells.





1. GİRİŞ

Ftalosiyanın, ilk olarak 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından elde edilen dört nitrojen köprülü izoindolden oluşan aromatik bir heterosiklidir (Zheng ve diğ, 2021). 18- π elektronlu makrosiklik konjuge yapıya sahip ftalosiyanınlar (Pc'ler), yüksek kimyasal ve termal stabiliteye ve mükemmel fotofizik, fotokimyasal ve redoks özelliklerine sahiptir (Guo ve diğ, 2016). Bu yüksek düzeyde konjuge sistemler, verimli π - π^* geçişleri nedeniyle doğal olarak ftalosiyanine NIR bölgesinde (yani en çok 670 ve 850 nm arasında merkezlenmiş Q-bandı) güçlü bir absorpsiyon sağlar. Ayrıca, ftalosiyanınların çeşitli optik özellikleri, merkezi metal, non-periferel (α konumu) sübdtitüentler, periferel (β konumu) sübdtitüentler ve eksenel sübdtitüentlerin dahil edilmesi gibi basit kimyasal modifikasyonlarla amaca göre değıştirilebilmektedir (Zheng ve diğ, 2021).

Ftalosiyanınlar (Pc'ler), çok yönlölükleri nedeniyle bilim camiasının ilgisini çeken düzlemsel, aromatik moleküllerdir. Olağanüstü elektronik ve optik özellikleri sayesinde malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında uygulama bulmuşlardır. Son 30 yılda ftalosiyanınlar, temel araştırmalara ek olarak, kimyasal sensörler, organik ince film transistörler (OTFT'ler), organik alan etkili transistörler (OFET'ler), fotodinamik terapi, hibrit fotovoltaiik, boya duyarlaştıırılmış güneş pilleri (DSSC'ler), organik güneş pilleri ve daha yakın zamanda perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi uygulamalı alanlarda da kullanılmıştır (Zanotti ve diğ, 2020).

Tipik PSC cihazları, perovskit absorblayıcı, HTM, elektron taşıma malzemesi (ETM) ve elektrotlardan oluşur. Bir PSC aydınlatma altındayken, perovskit absorblayıcıdaki fotojenere elektronlar/boşluklar ETM/HTM'ye aktarılır ve seçici olarak anot/katot tarafından toplanır (Yin ve diğ, 2020). Son teknoloji ürünü PSC'lerde, perovskit malzemelerden fotojenere edilmiş boşlukların arka elektrotlara hem çıkarılmasında hem de taşınmasında önemli bir rolü olan boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) kullanılmaktadır, böylece arayüzlerde istenmeyen yük rekombinasyon kayıpları en aza indirilmektedir.

HTM' olarak kullanılan malzemelerden biri düşük üretim maliyeti, nispeten yüksek boşluk hareketliliği ve yüksek hidrofobikliğin yanı sıra mükemmel kimyasal, termal ve foto kararlılık ile ilgili sentez kolaylığı gibi bazı benzersiz özelliklerinden dolayı, ince film transistörlerde ve organik güneş pillerinde p-tipi yarı iletkenler olarak yoğun bir şekilde kullanılan metal ftalosiyanimlerdir (Cheng ve diğ, 2017). Ftalosiyanimlerin yakın kızılötesi (yakın kızılötesi) ve kızılötesi (IR) bölgesinde absorpsiyonu ve uygun HOMO-LUMO enerji seviyeleri, perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı malzemeler olarak kullanımlarında aranılan önemli özelliklerdir.

Bu tezin amacı; fosil yakıtlar gibi geleneksel enerji kaynaklarının sınırlı olması ve çevre kirliliğine neden olması nedeniyle; daha az CO₂ emisyonu üreten alternatif enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanan perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilecek yeni ftalosiyanim türevlerinin geliştirilmesidir.

Ftalosiyanimlerin geniş π -konjuge sistemleri düzlemsel halkaların üst üste yığılmasıyla agregasyonuna ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde düşük çözünürlüklerine neden olur. Bununla birlikte, bu problem, ftalosiyanim halkasının periferik veya non-periferik konumlarına süstitüent ilave edilerek veya merkezi metal iyonu değiştirilerek kolaylıkla çözülebilir. Ftalosiyanimlerin çözünürlüğünü arttırmak, uygun absorpsiyon bandını oluşturmak ve uygulanmasını kolaylaştırmak kullanılacağı hücre verim ve kararlılığı açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle tez kapsamında, süstitüe metal ftalosiyanimler (MPc) ftalosiyanim halkasının çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünü artıran ve özelliklerinin modifiye edilmesini sağlayan non-periferik konumlarında diklorobenzeniyool grupları ile sentezlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Enerji

Nüfusun hızla artması, enerji tüketiminde bir artışa ve giderek artan bir talebe neden olmaktadır (Kumar ve diğ, 2015). Dünyanın sınırlı enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükeneceğine dair ciddi endişeler vardır. Çünkü dünya özellikle gelişmekte olan ülkelerde nüfus ve ekonomide sürekli bir büyüme ile karşı karşıyadır (Tunç ve diğ, 2019). Günümüzde kullanılan enerjinin %85'inden fazlası petrol, kömür ve doğalgazdan (Şekil 2.1) karşılanır. Bu fosil bazlı teknolojilerin sınırlamalarını aşmak, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji teknolojileri arayışını gerektirir (Sharmoukh ve diğ, 2020).



Şekil 2.1 : Geleneksel enerji kaynakları çeşitleri.

Enerji taleplerini karşılamak için artan fosil yakıt tüketimi, sera etkisinin ve küresel ısınmanın ana nedeni olarak kabul edilmektedir (Kumar ve diğ, 2015). Küresel ısınmayı öngörülen 2,78 °C altında tutmak ve CO₂ emisyonu olabildiğince azaltmak ancak kullanılan enerji kaynaklarındaki yenilenebilir enerjinin payını artırarak sağlanabilir. Artan enerji tüketimi talebi ve geleneksel fosil yakıtların azalması nedeniyle, güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, dalga gelgit ve hidroelektrik gibi

yenilenebilir kaynakların (Şekil 2.2) kullanımı gezegenimizin sürdürülebilirliği için hayati öneme sahiptir (Calió ve diğ, 2016).



Şekil 2.2 : Yenilenebilir enerji kaynakları çeşitleri.

2040 yılına kadar küresel enerji talebinin yaklaşık %50 artması öngörüldürken, geleneksel sera gazı temelli enerji üretiminden güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru geçilmesi zorunludur (Schloemer et al., 2019). Bu şartlar altında güneş enerjisi, tüm kullanılabilir biçimleriyle gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır (Kumar ve diğ, 2015).

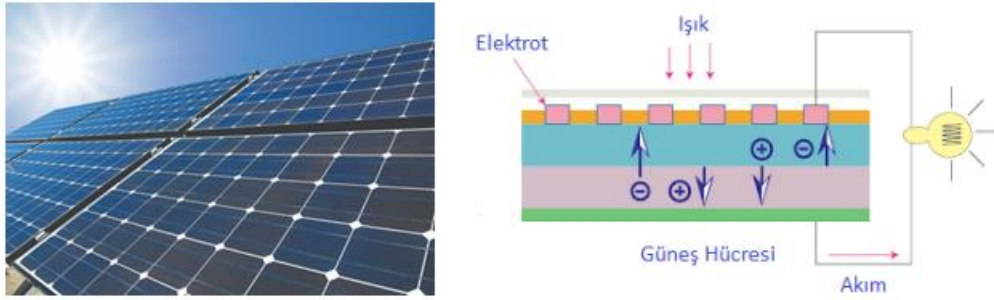
2.2 Güneş Enerjisi

Günümüzün artan enerji tüketimi, sınırlı miktarları ve fosil yakıtlar kullanmanın çevresel etkileri, bol, kararlı, güvenilir ve temiz bir alternatif enerji kaynağı olarak güneş enerjisinin önemini vurgulamaktadır (Hu ve diğ, 2019). Diğer enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında güneş enerjisi, tüm kullanılabilir biçimleriyle gelecek için en umut verici enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Wu ve diğ, 2016).

Güneş enerjisi temiz, güvenilir ve yenilenebilirdir ve bir saatte yeryüzüne çarpan güneş enerjisi miktarı dünya çapında bir yıldaki enerji tüketimini karşılamaya yettiğinden gelecekteki taleplere cevap verebilir (Kumar ve diğ, 2015). Önemli doğal kaynaklardan biri olan güneş enerjisi yenilenebilir enerji alanında yaygın olarak incelenmektedir. Güneş enerjisinin en etkili uygulamalarından biri, güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesidir (Guo ve diğ, 2020). Dünya tarafından absorblanan güneş

radasyonunun %0.1'inden daha azı dünya nüfusunun tüm enerji ihtiyacını karşılayabilir (Hu, ve diğ, 2019). Güneşin sadece 1,5 günde sağladığı enerji, dünyanın tüm fosil yakıt kaynaklarına eşdeğerdir (Matsuo ve diğ, 2020).

Güneş pilleri, hücreler güneş ışığına maruz kaldığında güneş ışınlarını doğrudan elektriğe dönüştüren cihazlar olarak tanımlanır (Şekil 2.3). Güneşten gelen enerjiden yararlanmak için, silikon bazlı güneş pilleri, organik fotovoltaiik hücreler (OPV'ler), boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler) ve perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi çok çeşitli güneş pilleri güneş enerjisini elektriğe dönüştürmek için geliştirilmiştir (Wu ve diğ, 2016). Silikon güneş pilleri, piyasada en yaygın kullanılan fotovoltaiik cihazlardır. Diğer güneş pilleri türlerinden daha yüksek güç dönüştürme verimliliği (PCE'ler) sergilemelerine rağmen, silikon tabanlı fotovoltaiiklerin üretiminin karmaşıklığı ve yüksek üretim maliyetleri, seri üretimlerini engellemektedir (Sharmoukh ve diğ, 2020).



Şekil 2.3 : Güneş hücresinin güneş ışınlarını elektriğe dönüştürmesi.

Şu anda piyasada bulunan silikon bazlı güneş pillerine ek olarak, son on yılda artan güneş enerjisi dönüşüm verimliliği, geliştirilmiş cihaz dayanıklılığı ve daha düşük maliyetle çeşitli fotovoltaiikler geliştirilmiştir (Hu, ve diğ, 2019). Fotovoltaiik güneş pilleri olarak boya duyarlı güneş pilleri, heteroeklem güneş pilleri ve hibrit organik-inorganik katı hal güneş pillerini içeren çok çeşitli güneş pili teknolojileri araştırılmaktadır (Kumar ve diğ, 2015).

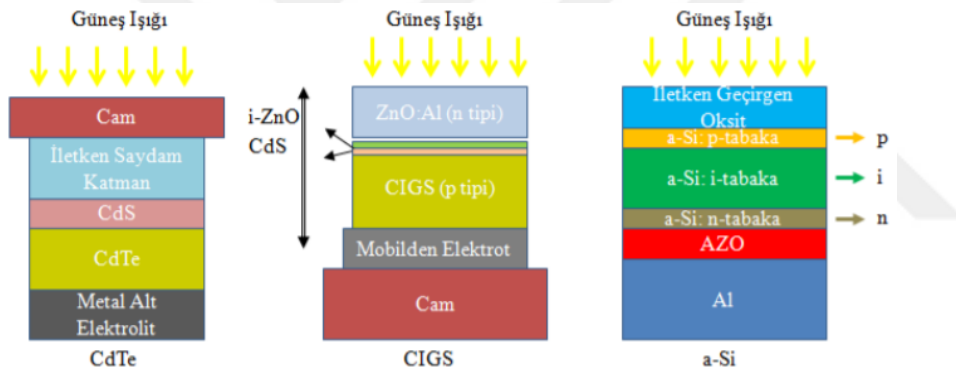
2.3 Fotovoltaiik (PV)

Fotovoltaiik teknolojisi, tüm yenilenebilir enerji teknolojileri arasında en uygun güneş enerjisi kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir (Sharmoukh ve diğ, 2020). Fotovoltaiik (PV), bir elektron vericisi (n-tipi) ve elektron alıcısı (p-tipi) malzemelerin yardımıyla güneş ışınlarının elektriğe dönüştürülebildiği ideal bir enerji kaynağıdır. Fotovoltaiik cihazlar (PV) tek seferlik bir yatırım gerektirir ve neredeyse hiç bakım

gerektirmez. Şu anda PV teknolojisi arasında en büyük pay, halihazırda seri üretime ulaşmış ve rutin olarak uygulanmakta olan silikon tabanlı teknolojinindir (%91) (Calió ve diğ, 2016).

PV cihazının performansı, esas olarak, aktif katmanın ışık toplama özellikleri, eksiton üretimi, eksiton difüzyonu ve ayırma, taşıma ve hücre elektrotları tarafından verimli toplama gibi çeşitli parametrelere bağlı olan güç dönüştürme verimliliği (PCE) ile tanımlanır (Kadem ve diğ, 2019).

Güneş pillerinin fotovoltaik cihazları, iletken kontaklara elektrik iletimi ışık absorbalayıcı bir malzemedeki elektronların ve boşlukların yük ayrılmasını sağlayan fotoelektrik tabakaya dayanır (Suzuki ve diğ, 2016). Fotovoltaik ve yapay fotosentez çok istenen teknolojilerdir çünkü güneşten gelen temiz güneş enerjisi büyük ölçüde tükenmezdir. Güneş enerjisini elektrige çeviren güneş pilleri bu nedenle iyi bir alternatiftir (Tunç ve diğ, 2019).



Şekil 2.4 : CdTe, CIGS ve silikon bazlı güneş hücresi yapısı.

Kristal silikon tabanlı güneş pilleri, %26,7'ye varan yüksek güç dönüştürme verimliliği (PCE) ile halihazırda ticarileştirilmiş olan ilk nesil PV'lerdir. Bununla birlikte, silikon bazlı PV teknolojileri hala yüksek üretim maliyetine, yüksek enerji tüketimine sahiptir ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Son yirmi yılda, kadmiyum telürür (CdTe), bakır indiyum galyum selenür (CIGS) (Şekil 2.4), boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), organik fotovoltaikler (OPV'ler), kuantum nokta güneş pilleri ve perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi çeşitli alternatif düşük maliyetli PV teknolojileri hızla geliştirilmiştir (Yin ve diğ, 2020).

ABX_3 genel formülü ile gösterilen perovskitler, $CaTiO_3$ ile aynı kristal yapıya sahiptirler. Perovskit, B katyonunun genellikle merkezde ve X anyonunun köşelerde bulunduğu BX_6 şeklinde köşe paylaşımlı (oktahedralden oluşan) kübik bir kristal yapıya sahiptir. A katyonu üç boyutlu yapıdaki sekiz bitişik sekizyüzlünün oluşturduğu ara boşlukta bulunur ve kübik simetriye sahiptir. Katyon çok büyükse, kristal yapı bozulabilir. Kristal yapı iyonik boyuta bağlıdır ve kübik yapıdan farklı olabilir. Daha düşük sıcaklıklarda bu perovskitler BX_6 sekizyüzlüsünün bozulmasının bir sonucu olarak tetragonal veya ortorombik gibi daha az simetrik yapılar oluşturabilir, yüksek sıcaklıkta bir faz geçişine uğrarlar ve kübik yapıya dönüşürler. Metil amonyum kurşun triiyodür ($CH_3NH_3PbI_3$) güneş pillerinde iyi performans gösteren ve en çok çalışılan bileşiktir (Calió ve diğ, 2016).

$CH_3NH_3PbX_3$ kristal yapısının morfolojik yapısı $X = I, Br$ için eşkenar dörtgen, altıgen veya onikiyüzlü şeklinde olan kristalit, $X = Cl$ için küp benzeridir (Suzuki ve diğ, 2017). Metil amonyum kurşun (II) iyodürden ($MAPbI_3$) oluşan perovskit absorblayıcı katman, metilamonyum katyon salınımı nedeniyle yüksek sıcaklıkta yapısı gereği kararsızdır (Urbani ve diğ, 2019).

ABX_3 perovskitlerinin optik ve elektriksel özellikleri A, B ve X iyonlarını değiştirerek ayarlanabilir. Son zamanlarda, organik katyonlar, $CH_3NH_3^+$ (metilamonyum, MA) ve $(NH_2)_2CH^+$ (formamidinyum, FA) ve Cl^- ve Br^- anyonları ve metal kurşun katyonu içeren karışık perovskitler, güneş pillerinde en iyi performansı göstermiş ve en yüksek verime ve kararlılığa ulaşmıştır (Calió ve diğ, 2016).

2.4.2 Perovskitin optik ve elektronik özellikleri

ABX_3 (A: formamidinyum [FA], metilamonyum [MA], Cs B: Pb, Sn, X: I^- , Br^- , Cl^-) kristal yapısına sahip perovskit malzemeler, fotovoltaik (PV) cihazların üretimi için uygun optoelektronik özellikler gösterirler (Tavakoli ve diğ, 2021).

Metal halojenür perovskitler, yalnızca güçlü ışık absorpsiyonu sergilemekle kalmayan, aynı zamanda uygun maliyetli bir fiyatla toplanabilen aydınlatma altında yükler üreten ve taşıyan pigmentlerdir. Perovskit, 800 nm'ye kadar geniş absorpsiyon spektrumu, 550 nm'de $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon katsayısı, yaklaşık $66 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ yük taşıyıcı hareketliliği, 10 meV' den düşük eksiton bağlanma enerjisi ve 1 mm'ye kadar uzun elektron ve boşluk difüzyon uzunluğu gibi mükemmel optoelektrik özelliklere sahiptir (Calió ve diğ, 2016).

Perovskit malzemeleri, düşük maliyetleri, güneş spektrumunun görünür ve yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde mükemmel soğurma yapımları, yük aktarım özellikleri ve uygun bant aralıkları ile fotovoltaik cihazlar için oldukça uygundurlar (Hu ve diğ, 2019). Perovskit malzemelerinin bant aralığı, farklı organik katyonların ve halojenür anyonlarının uygun şekilde seçilmesiyle ayrıca ayarlanabilmektedir (Calió ve diğ, 2016).

Metal halojenür perovskitlerin yüksek absorpsiyon katsayısı, uzun taşıyıcı difüzyon aralığı ve çift kutuplu yük taşıma özelliği bu malzemeleri ışığı toplayıp depolama için uygun hale getirmektedir. Örneğin en çok çalışılan metilamonyum kurşun trihalojenür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$) perovskit absorblayıcı, 1,5 ile 2,3 eV arasında bir bant aralığına sahiptir (Sharmoukh ve diğ, 2020). Bu nedenle, perovskit bileşimi, tolerans faktörü, kusur pasivasyonu ve cihaz yapıları optimize edilmeye çalışılmaktadır (Guo ve diğ, 2020). Bununla birlikte, formamid kurşun trihalojenür ($\text{H}_2\text{NCHNH}_2\text{PbX}_3$), %22,7'ye yaklaşan muhteşem bir verimlilikle sonuçlanan bir bant (1,5-2,2 eV) aralığına sahiptir.

İletkenlerden yalıtkanlara kadar çok çeşitli perovskitler mevcuttur, ancak güneş pilleri ve diğer optoelektrik uygulamalar için kullanılanlar genellikle yarı iletken hibrit inorganik-organik perovskitlerdir (Calió ve diğ, 2016). Yarı iletken nanokristaller ve organik-inorganik perovskitler, üstün elektro-optik özellikleri, düşük maliyetli ve çözeltiye dayalı süreçler kullanılarak yapılan cihaz imalatı nedeniyle yeni nesil güneş pilleri için ideal ışık absorbalayıcılar olarak kabul edilmektedirler (Kim ve diğ, 2017; Sfyri ve diğ, 2016).

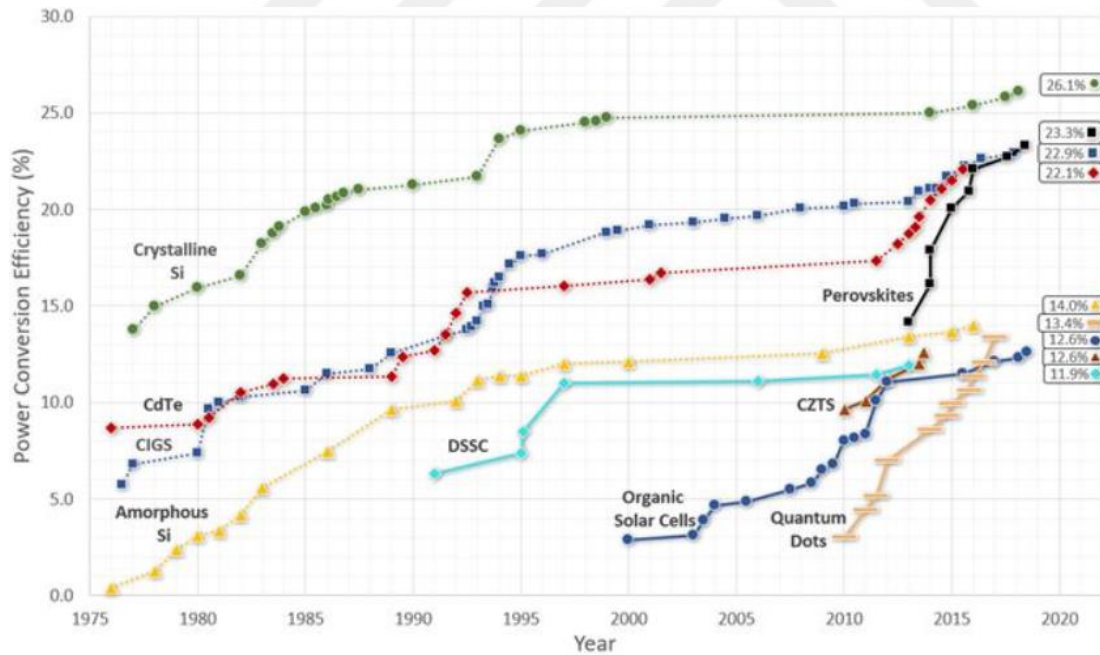
Metilamonyum kurşun triiyodür (MAPbI_3) ve formamidinyum kurşun triiyodür (FAPbI_3) gibi en çok çalışılan hibrit perovskit malzemelerin bir dezavantajı vardır. Bu malzemeler neme ve ısıya karşı dayanıksızdır (Liu ve diğ, 2018). Bu nedenle farklı katkı maddeleri ile katkılandırılmaları veya üzerine yapılan HTM tabakası ile kararlılığının arttırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Gao ve diğ, 2016).

Son zamanlarda, perovskitler, kolay işlem görmesi, düşük üretim maliyeti ve mükemmel fotoelektrik özellikleri gibi avantajları nedeniyle güneş pillerindeki uygulamalar için gelecek vaatetmektedirler (Xu ve diğ, 2021).

2.5 Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit güneş pilleri (PSC'ler), güneş pillerini ve temiz enerjiyi daha yaygın hale getirmek için çığır açan güneş teknolojisi türünü temsil etmektedir (Schloemer ve diğ, 2019). Organik-inorganik perovskit güneş pilleri (PSC'ler), umut verici yeni nesil fotovoltaik teknoloji olarak ortaya çıkmıştır ve cihaz performansındaki muazzam artış nedeniyle fotovoltaik endüstrisinin gelişimini hızlandırmıştır (Liu ve diğ, 2018).

Bu hücrelerde ışık absorblayıcılar, güneş spektrumunda geniş soğurma, mükemmel yük taşıyıcı hareketliliği ve düşük rekombinasyon sergileyen kurşun halojenür perovskit malzemelerden oluşmaktadır (Ramos ve diğ, 2015). Hibrit organik / inorganik PSC'ler, tipik olarak metilamonyum (MA), formamidinyum (FA) veya sezyum katyonları, kurşun veya kalay ve halojenürler den hazırlanan bir ABX_3 perovskit kristal yapılı aktif katman kullanmaktadır (Schloemer ve diğ, 2019). Hibrit organik-inorganik perovskit güneş pilleri (PSC'ler), Miyasaka grubunun ilk raporundan bu yana dünyanın dört bir yanındaki birçok araştırma grubu tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Seto, 2021).



Şekil 2.7 : 1975 yılından günümüze kadar üretilmiş güneş hücrelerinin verimlilikleri.

Geçtiğimiz birkaç yılda, PSC'lerin güç dönüştürme verimliliği (PCE), geleneksel DSSC'lerin sunduğuna kıyasla çok daha hızlı ve daha dikkat çekici bir artış göstermiştir (Wu ve diğ, 2016). Özellikle, organik-inorganik hibrit metal halojenür PSC'ler son on yılda en çok araştırılan PV konularından biri olmuştur (Yin ve diğ,

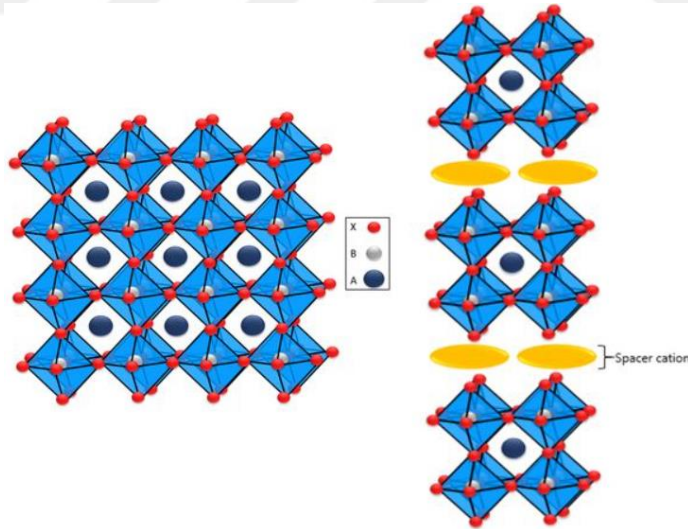
2020). 2009 yılında güç dönüştürme verimliliği (PCE) sadece %3,8 iken bu değer önemli ölçüde artarak 2018 yılında %25,2'lere ulaşmıştır (Şekil 2.7) (Li ve diğ, 2021). Bu da geleneksel ticarileştirilmiş silikon bazlı güneş pillerinin, CdTe, Cu₂ZnSn(Se,S) gibi ince film fotovoltaiik güneş pillerinin güç dönüştürme verimlilikleri (PCE'ler) ile karşılaştırılabilir bir değerdir (Dong ve diğ, 2019; Xu ve diğ, 2021). Polikristalli silikon, %21,3'lük bir PCE'ye ulaşmak için yaklaşık 200 mm kalınlığında bir katman kullanır, ancak yalnızca 300 nm kalınlığındaki bir perovskit %22,1'den daha yüksek bir verimlilik sağlayabilir. Bu nedenle, PSC'ler son derece düşük miktarda malzeme tüketiler (Calió ve diğ, 2016).

PCE'deki bu artış, perovskitlerin film homojenliğinin ve bileşiminin hassas bir şekilde kontrol edilmesinin yanı sıra cihazdaki her bir katman arasındaki arayüzlerin optimize edilmesiyle de mümkün olmuştur (Kim ve diğ, 2017). Son yıllarda katı hal güneş pilleri üretimi büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni kararlı olmaları, güç dönüştürme verimliliğinde (PCE) hızlı artış göstermeleri ve uygun bir maliyetle güneş enerjisi sağlamalarıdır (Sfyri ve diğ, 2016; Zhang ve diğ, 2020). Perovskit güneş pillerinin yüksek verimliliği, farklı oranlara sahip çeşitli katyonlar ve anyonlar tarafından optimize edilen mükemmel optoelektronik özelliklerinden de kaynaklanmaktadır (Urbani ve diğ, 2019).

Kayda değer performans ek olarak, verimli bir PSC nem, güneş ışığı irradyasyonu ve termal baskı dahil gerçek çalışma koşulları altında kararlı bir şekilde çalışmalıdır. Bu nedenle, kimyasal, foto ve termal kararlılıkları açısından PSC'lerin dayanıklılığını geliştirmeye yönelik önemli araştırmalar yapılmaktadır. Neme karşı kararlılık, esas olarak perovskitlerin kimyasal kararlılığının artırılması ile veya farklı kaplamalar yapılarak sağlanabilmektedir (Kim ve diğ, 2017; Huang ve diğ, 2020; Schloemer ve diğ, 2019). Örneğin PSC'lerde termal kararlılığı arttırmak için CsPbI₃, Al₂O₃ ve NiO gibi çeşitli inorganik malzemeler kullanılabilir ancak yüksek PCE ve düşük maliyetli üretim elde edilemeyebilir. Bu nedenle, PSC'leri PCE'den ve üretim maliyetinden ödün vermeden bir yöntem bulmak gerekmektedir (Kim ve diğ, 2017). Perovskit tabakası farklı teknikler kullanılarak oluşturulabilmekte ve bu sırada çeşitli katyonlar ve anyonlar kullanılarak bant aralığında ayarlanabilmektedir. Örneğin, formamidinyum (FA) kurşun iyodür ve metilamonyum (MA) kurşun bromür karışımı olan bir karışık iyon perovskit, [FAPbI₃]_{0.85}[MAPbBr₃]_{0.15}, %21'in üzerinde bugüne kadarki en iyi enerji dönüşüm verimliliğini, kararlılık ve tekrarlanabilirlik sağlamıştır (Cho ve diğ,

2017; Gao ve diğ, 2016). Ancak karışık bir halojenür veya karışık katyon kullanmak perovskitin uzun vadeli kararlılığını artırılmasında ve cihazının yapısının optimizasyonunda ihtiyaç duyan tek bileşeni değildir (Caliò ve diğ, 2017).

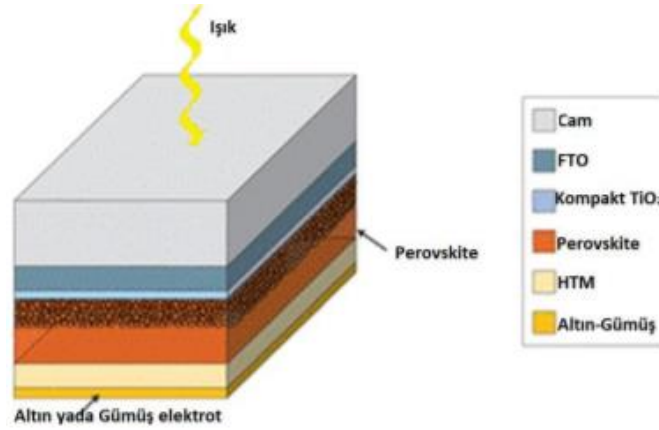
İyonların seçimi ve bunların ilgili iyonik yarıçapları, elde edilen perovskitlerin (2D oktahedrondan 3D köşe paylaşımlı kafes yapılarına kadar) boyutunu önemli ölçüde etkilemektedir (Lin ve diğ, 2018). Perovskit güneş pillerinde, 3D yapısı geniş çapta incelenmiştir (Şekil 2.8). Karışık katyonlar, karışık anyonlar ve uygun çözücü yöntemi kullanılarak hazırlanan 3D perovskit güneş pilleri ile %23'ün üzerinde güç dönüşüm verimlilikleri (PCE'ler) tespit edilmiştir. 3D perovskiti stabilize etmek için birkaç yaklaşım olmasına rağmen, en yaygın olanı katyon ayarlamasıdır. Goldsmith tolerans sınırının ötesindeki daha büyük katyonlar ile çok kararlı olan ancak daha büyük bant aralıklarına ve 3D perovskitlere göre daha yüksek eksiton bağlanma enerjilerine sahip olan perovskitler üretilmektedir. Bununla birlikte, bu düşük boyutlu perovskitlerin ısı ve hafif ıslatma koşulları altında daha iyi kararlılık göstermeleri, onları temel bir malzeme ailesi haline getirmektedir. Bu yeni materyaller yüksek verimli 3D perovskitleri korumak ve kararlılıklarını artırmak için oldukça uygundur (Urbani ve diğ, 2019).



Şekil 2.8 : 3D ve 2D perovskit yapılarının gösterimi.

PSC'leri oluşturan ayrı ayrı malzemelerin kararlılığına ek olarak, substrat / ETM, ETM / perovskit, perovskit / HTM, ve HTM / karşıt elektrot gibi arayüzlerin (Şekil 2.9) kararlılığıda cihazın genel kararlılığı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Ayrıca, bir perovskit absorblayıcıdan gelen yükler bu bağlantılar yoluyla aktarıldığından, her

bağlantı noktasındaki arayüz yapısı doğrudan PCE'yi etkilemektedir (Kim ve diğ, 2017).



Şekil 2.9 : Perovskit güneş pili yapısının şematik gösterimi.

Perovskit bazlı güneş pilinin açık devre voltajı, kısa devre akımı, güç dönüşüm verimliliği ile fotovoltajik ve optik özellikleri, kristal yapının çökeltme koşullarından, kimyasal bileşim oranından, halojen katkısından, boşluk taşıma malzemesinden ve arayüzün yapısından önemli ölçüde etkilenmektedir (Suzuki ve diğ, 2017). Aynı zamanda yük ayırma ve rekombinasyonu dinamikleri de oldukça önemli faktörlerdir (Sfyri ve diğ, 2016).

Kısaca yeni nesil güneş pili teknolojileri arasında en umut verici alternatiflerden biri haline gelen perovskit güneş pillerinin genel gereklilikleri şunları içerir (Jiang ve diğ, 2017):

- ▶ boşlukların verimli bir şekilde çıkarılması ve elektronların etkili bir şekilde bloke edilmesi için perovskit absorblayıcılarla uygun enerji seviyesi hizalaması;
- ▶ verimli boşluk taşımacılığı için yüksek hareketlilik;
- ▶ kolay işleme için yaygın çözücülerde iyi çözünürlük;
- ▶ pürüzsüz ve gözeneksiz film morfolojisi;
- ▶ yüksek optik, termal, kimyasal, hava ve su kararlılığı;
- ▶ düşük maliyetli üretim
- ▶ verimli, düşük maliyetli, dayanıklı ve ölçeklenebilir HTM'lere sahip olması,
- ▶ ve düşük maliyetli, ölçeklenebilir uygun karşı elektrotlara sahip olmasıdır (Liu ve diğ, 2018; Ke ve diğ, 2015).

Mevcut araştırmalar temel olarak hücre konfigürasyonları, film üretim teknikleri, perovskit absorblayıcıların kimyasal bileşimi, elektron taşıma tabakaları (ETL'ler), boşluk taşıma tabakası (HTL'ler) dahil olmak üzere çeşitli alanlara odaklanmaktadır (Li ve diğ, 2021).

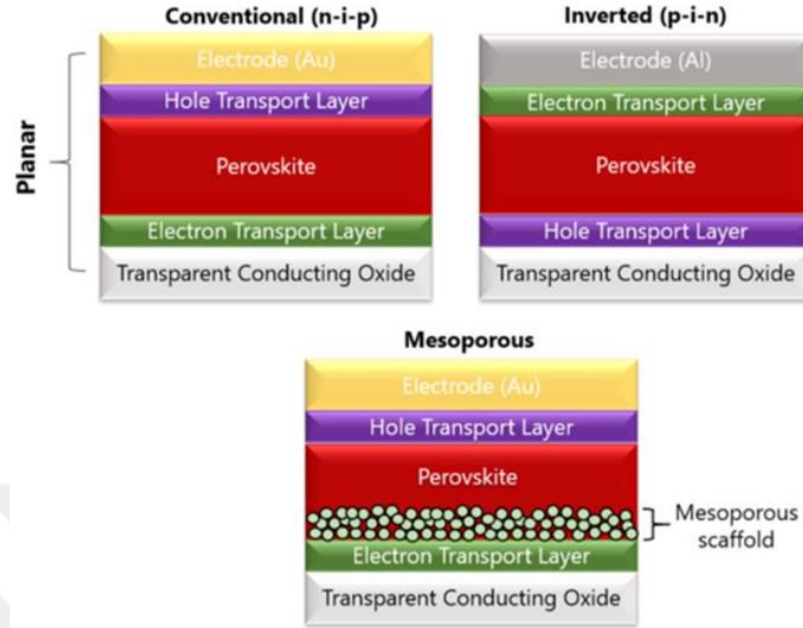
2.5.1 Perovskit güneş hücrelerinde ilerleme

Güneş pillerinde perovskit kullanımı, sıvı DSSC'de duyarlılaştırıcı olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  n kullanılmasıyla 2006 yılında başladı, ancak elde edilen verimlilik sadece %2,2 idi. 2009 yılında aynı grup, iyot bazlı sıvı elektrolitlerle duyarlılaştırıcı olarak sırasıyla $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskitleri kullanarak %3,8 ve %3,1 verimlilik artışı elde etti. Bununla birlikte, cihazlar kararsızdı ve perovskitlerin sıvı elektrolitlerde    nmesi nedeniyle sadece birkaç dakika  alışabildi. 2011 yılında, Park ve arkadaşları elektrolit    c y , perovskit biriktirme yöntemini ve ayrıca TiO_2 yüzeyini değiştirerek, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ içeren sıvı bazlı cihazlarda %6,5 oranında iyileştirilmiş bir PCE elde etmiştir. Bununla birlikte, polar sıvı elektrolitte perovskit    nmesi nedeniyle cihazların kararsız olması sorunu devam etmiştir. Organik fotovoltai  (OPV) yapılarında p-tipi malzemelerin kullanımı yoğun bir şekilde araştırıldığı için organik küçük moleküller, iletken polimerler, organometalik kompleksler ve inorganik yarı iletkenler gibi çeşitli p-tipi malzemeler PSC'lerde kullanılmış ve dikkate değer sonuçlar elde edilmiştir. Bunların arasında, politriarilamin (PTAA), triazatruksen ve FDT, PSC'lerde klasik Spiro-OMeTAD ile rekabet edebilecek düzeydedir. İdeal bir p-tipi organik yarı iletken malzemenin geliştirilmesi, optoelektrik cihazları için çok önemlidir (Cali  ve diğ, 2016).

2.5.2 Perovskit güneş pillerinin cihaz yapısı

PSC'lerin cihaz yapısı fotovoltai  cihazlarınkine benzemektedir ve absorpsiyon katmanları olarak perovskit filmleri kullanılmaktadır (Lee ve diğ, 2021). Güneş pillerinde organokurşun halojenür perovskit ilk kez DSSC'de kullanılmıştır. Perovskit nanokristaller, duyarlılaştırıcı olarak kullanılırlar, işlevleri ve çalışma prenspleri DSSC'lerdeki boyanınkine benzer. Ancak daha sonra perovskitin iki kutuplu davranış sergilediği anlaşılmıştır; kümülatif olarak ışık soğurucu, elektron iletkeni ve boşluk iletkeni olarak çalıştığı ve birkaç yüz nanometre kalınlığındaki perovskit tabakasının verimli y k üretimi ve taşıma gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Bu bulgu, PSC'ler için

birçok yeni konfigürasyon ve malzemenin geliştirilmesine de yol açmıştır (Calió ve diğ, 2016).

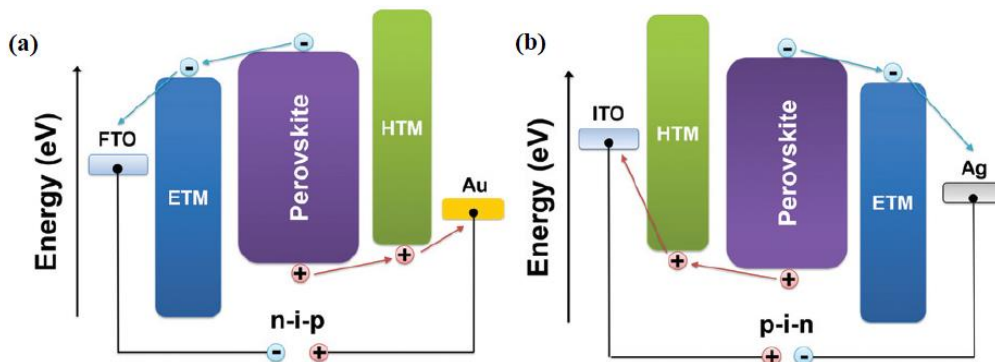


Şekil 2.10 : Normal düzlemsel (n-i-p), ters düzlemsel (p-i-n) ve mesoporous (geleneksel) perovskit hücrelerinin genel yapıları.

Tipik PSC cihazları bir perovskit absorblayıcı, boşluk taşıma malzemesi (HTM), elektron taşıma malzemesi (ETM) ve elektrotlardan oluşur (Yin ve diğ, 2020). PSC'ler, mezoporlu nano yapı ve düzlemsel yapı olmak üzere iki yapıda hazırlanabilmektedirler (Şekil 2.10). Mezoporlu bir nano yapıda, perovskit bir mezogözenekli metal oksit yapı iskelesinin içerisine sızmaktadır. Yapı iskelesi n-tipi TiO_2 veya Al_2O_3 gibi elektron kabul etmeyen, yalıtkan bir dielektrik oksit olabilir. Bu yapıda katı hal DSSC'lerine benzer bir yapı kullanılır ancak burada yapı iskelesinin üstünde ek bir perovskit katmanı da (kaplama katmanı) mevcuttur. FTO kaplı cam alt tabakanın üzerinde boşluk engelleme tabakası olarak çok ince ve kompakt bir TiO_2 tabakası (yaklaşık 20-50 nm), ardından perovskit ile yaklaşık 100-300 nm mezogözenekli TiO_2 yapı iskelesi ve son olarak altın veya gümüş metal elektrotla doğrudan temas halinde yaklaşık 100-300 nm kalınlığında bir organik veya inorganik HTM bulunmaktadır. Yapı iskelesinin varlığı, düşük ohmik dirençli bir bağlantı noktası oluşturan geniş bir alan üzerinde homojen bir film oluşumuna yardımcı olur. Aynı zamanda bir elektron taşıyıcı görevi görür. Bununla birlikte, perovskitin iki kutuplu yapısı, mezogözenekli bir yapı iskele katmanı kullanmama ve bunun yerine düzlemsel bir heteroeklem konfigürasyonu kullanma fikrine yol açarak mezogözenekli

TiO₂ katmanının yüksek sıcaklıkta işleme ihtiyacını ortadan kaldırmıştır (Calió ve diğ, 2016).

Düzlemsel PSC'lerde ise cihaz yapısı, iskelenin tamamen kaldırılması ve katı iç (i) perovskit düz tabakanın kompakt TiO₂ (n-tipi) ve HTM (p-tipi) kontakları arasında sıkıştırılması dışında mezoporlu yapıya benzer (Calió ve diğ, 2016). Düzlemsel PSC'ler n-i-p (FTO / ETM / perovskit / HTM / Au) tipi ve p-i-n (ITO / HTM / perovskit / ETM / Ag) (tersine çevrilmiş) tipi olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedir (Urbani ve diğ, 2019; Yin ve diğ, 2020; Huang ve diğ, 2020) (Şekil 2.11).

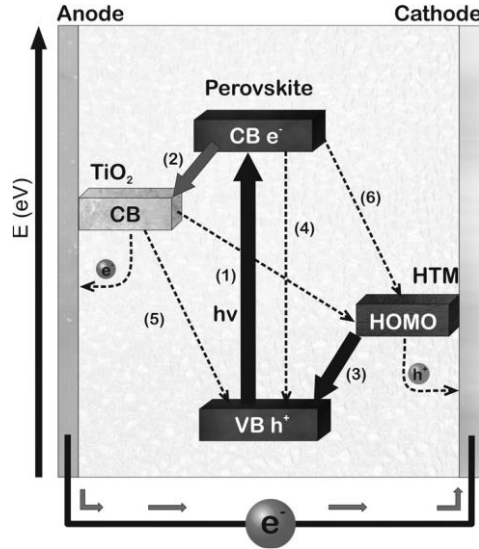


Şekil 2.11 : (a) n-i-p ve (b) p-i-n PSC cihazlarında enerji seviyeleri ve yük transfer süreçleri.

n-i-p yapısına sahip PSC'ler, bir taşıma iletken elektrotuna bitişik bir elektron taşıma malzemesi tabakasına (ETM) ve foto jenere boşlukları perovskitten arka elektrota aktarmak için perovskit tabakasını kaplayan ayrıca hava ve nemden koruyan ince bir boşluk taşıma malzemesi (HTM) filmine sahiptir (Hu ve diğ, 2019). Son teknoloji PSC'lerde, boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) ve elektron taşıma malzemeleri (ETM'ler) dahil olmak üzere yük seçici kontaklar, yüksek PCE ve yüksek karalılık elde etmek için vazgeçilmez bileşenlerdir.

2.5.3 Perovskit güneş pillerinde yük aktarım mekanizması ve dinamik süreç

Perovskitten ilgili elektroda fotondan oluşan yükün ekstrakte edilmesi ve toplanmasında ETM ve HTM katmanlarının rolü oldukça önemlidir. Bu tabakalar ayrıca arayüzdeki istenmeyen rekombinasyon kayıplarını etkili bir şekilde azaltarak güneş pili performansını artırmaktadırlar (Jiang ve diğ, 2019). Bir PSC'ye ışık tutulduğunda, perovskit absorblayıcıdaki fotojenere elektronlar / boşluklar ETM /



Şekil 2.13 : Perovskit güneş pillerinde enerji seviyelerinin ve elektron transfer süreçlerinin şematik gösterimi.

Yüksek PCE için, yük rekombinasyon proseslerinin (4)-(7), yük oluşturma, ayırma ve ekstraksiyon proseslerinden (1)-(3) daha yavaş bir zaman ölçeğinde gerçekleşmesi gerekir. Bu nedenle, PSC'de farklı arayüzlerde yer alan yük taşıyıcı dinamiklerinin zaman ölçeğini ve mekanizmasını belirlemek, performansta daha fazla optimizasyon ve iyileştirme sağlamak için çok önemlidir (Calió ve diğ, 2016).

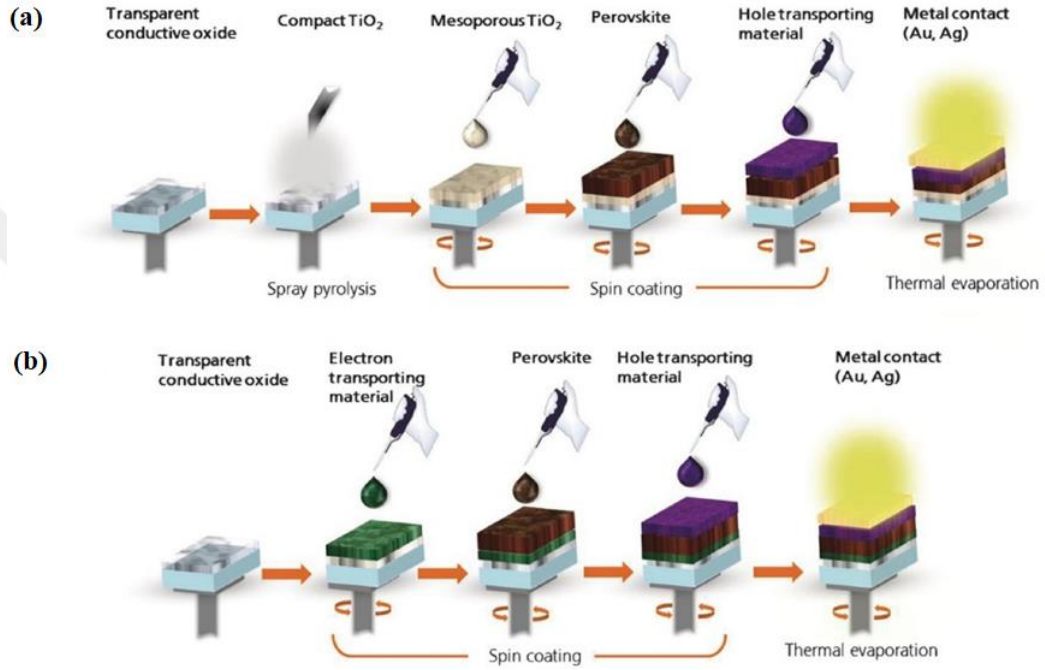
Perovskit güneş pillerinin çalışma mekanizmaları, ışık soğurma, yük üretimi, yük taşıma ve yük toplamayı içerir. Elektron-boşluk çifti rekombinasyonu sağlanmadığı takdirde, TiO₂ / HTM arayüzünde absorblayıcı perovskitten elektron ve boşluk iletken malzemeye ultra hızlı yük enjeksiyonu gerçekleşir. Genel olarak, organometalik halojenür PSC'lerin fotovoltaiik dönüşüm verimliliği, yukarıdaki adımlarla kontrol edilebilmektedir (Sharmoukh ve diğ, 2020).

2.5.4 Perovskit güneş pillerinin üretimi

Perovskit güneş pilleri, DSSC'lerinkine benzer şekilde mezogözenekli (M) yapı perovskit malzemenin elektron ve boşluk taşıma malzemeleri arasına yerleştirildiği düzlemsel (P) yapı ve elektron ve boşluk taşıyıcı malzemelerin pozisyonunun tersine çevrilmesi ile elde edilen ters yapı olmak üzere üç ana yapıya ayrılmıştır.

Perovskit güneş pillerinin üretiminde (Şekil 2.14) ilk olarak n-tipi TiO₂, ITO veya FTO'nun üstünde 20-50 nm kalınlığında oluşturulur. Daha sonra mezogözenekli katman, elektron taşıma malzemeleri olarak TiO₂ katmanı üzerinde biriktirilir. Perovskit malzeme, mezogözenekli TiO₂ tabakası üzerine döndürülerek kaplanır.

Ardından boşluk taşıma malzemesi, perovskit tabakası üzerine döndürerek kaplanır (spin coating). Son olarak HTM katmanının üstüne, Ag veya Au gibi yüksek iletimli bir elektrot termal buharlaştırma ile oluşturulur. TiO_2 , perovskit ve boşluk taşıma tabakaları, γ -bütirolakton (GBL), dimetil sülfoksit ve N, N-dimehil formamid gibi bir çözeltiden döndürülerek kaplanır. Yük rekombinasyonunu en aza indirmek ve metal elektrot ile perovskit tabakası arasındaki doğrudan temastan kaçınmak için HTM'nin kalınlığı 100-200 nm aralığında ayarlanır (Sharmoukh ve diğ, 2020).



Şekil 2.14 : Üretilen PSC'lerin şematik yapısı, (a) mezoskopik hücreler ve (b) heterojunction düzlemsel hücreler.

Perovskit güneş pillerinin (PSC'ler) verimliliği ve kararlılığında pil üretim prosesinde oldukça önemlidir. Genel olarak, PSC'lerin üretimi için çözelti prosesi ve vakum yaklaşımı olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan her iki teknikle PSC'lerde %20'nin üzerinde bir güç dönüştürme verimliliğine (PCE) ulaşılmıştır (Tavakoli ve diğ, 2021). Literatürdeki pek çok çalışmada perovskit filmlerin biriktirilmesi için çözelti prosesi kullanılmıştır. Bunun nedeni, çözelti prosesinin spin kaplama veya buhar destekli çözelti prosesi gibi çok kolay bir üretim sürecine sahip olmasıdır (Seto, 2021).

Bununla birlikte, geniş alanlı cihazlar ve ölçek büyütme açısından, vakum teknikleri daha fazla potansiyele sahiptir (Tavakoli ve diğ, 2021). Bu teknik, kalınlığın hassas kontrolü, biriktirme prosesi sırasında dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit

(DMSO) gibi organik çözücüler içermemesi ve ölçek büyütme üretimindeki kolaylık vb. nedeniyle çözelti prosesinden daha uygundur (Seto, 2021).

Vakum kategorisi altında, bir veya iki adımda termal buharlaştırma, katman katman biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi farklı yaklaşımlar vardır; bu yöntem ile herhangi bir alt tabaka üzerine herhangi bir gözeneği olmayan son derece geniş bir alana sahip yüksek kaliteli perovskit filmler hazırlanabilmektedir. Bir PSC, elektrotlardan, elektron taşıma katmanından (ETL), boşluk taşıma katmanından (HTL) ve perovskit absorbalıyıcı katmandan oluştuğundan, tüm katmanların tamamen vakumla işlendiği bir cihazı üretmek için bir vakum yaklaşımı ile biriktirilmesi gerekir. Bu yöntemde, uygun bir HTL bulmak, yüksek verimli PSC'ler elde etmenin ana zorluğudur (Tavakoli ve diğ, 2021).

Bir halojen perovskitte güneş hücresi üzerinde ışık düştüğünde, aktif katmanda serbest elektronlar ve boşluklar üretilir. Elektronlar elektron taşıma katmanından (ETL) anoda doğru akarken, boşluklar katoda doğru boşluk taşıma katmanı (HTL) boyunca hareket eder. Yük birikimini en aza indirmek, pozitif yük taşıyıcılarının veya boşlukların ve elektronların rekombinasyonunu önlemek için her katmanın enerji ve hareket kabiliyetleri oldukça uygun ve dengeli olmalıdır (Schloemer ve diğ, 2019).

Yaygın olarak kullanılan perovskit güneş pillerinde elektron taşıma katmanı olarak TiO_2 , ZnO ve SnO_2 gibi kompakt metal oksitler veya fulleren (C_{60}) ve fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM) gibi organik malzemeler kullanılırken, fotoaktif katmanda halojen halid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit kristali ve boşluk taşıma tabakası olarak çoğunlukla 2, 2', 7, 7'-tetrakis(N, N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro- OMeTAD)' den oluşmaktadır (Suzuki ve diğ, 2017) .

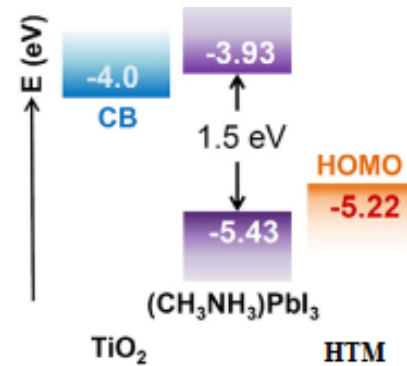
2.6 Boşluk Taşıma Malzemeleri (HTM'ler),

PSC'lerde, boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) ana bileşenlerden biridir. Cihazlar HTM'ler olmadan çalışabilmesine rağmen, HTM'ler, perovskit malzemelerinden katoda boşluk taşıyarak ve istenmeyen yük rekombinasyon reaksiyonunu azaltarak yük taşımayı ve ekstraksiyonunu kolaylaştırırlar (Cho ve diğ, 2016). Perovskit malzemeler verimli absorblayıcılardır ve aynı zamanda bipolar taşıma özelliklerine sahiptir, ancak boşluk taşımayan perovskit güneş pilleri, boşluk taşıma katmanı ile

üretileen güneş pillerine kıyasla çok daha düşük verimlilik gösterirler (Torabi ve diğ, 2017).

Boşluk taşıma katmanları (HTL), perovskitten fotonla oluşturulan boşlukları verimli bir şekilde ekstrakte edip metal elektroda taşırlar. Ayrıca arayüzlerde istenmeyen yük rekombinasyon kayıplarını önler, oksijen ve nem tarafından indüklenen bozunma sürecini de engellerler (Huang ve diğ, 2020). Uygun bir enerji seviyesine sahip bir HTM, arayüzey enerji engellerini hafifletir ve arayüzlerdeki istenmeyen rekombinasyon kayıplarını en aza indirerek cihazın fotovoltaiik performansı artırır (Jiang ve diğ, 2017). PSC'lerin kararlılığını artırmak için geliştirilen diğere tekniklere ek olarak, HTM'ler ayrıca alttaki perovskit katmanını havaya karşı korur ve perovskit cihazlarının kararlılığını arttırlar (Hu ve diğ, 2019).

Verimli ve kararlı PSC'ler için HTM olarak kullanılan ideal bir p-tipi malzemenin düşük maliyetli olmasını sağlamak için kolay sentez ve saflaştırma önemlidir. Ayrıca perovskit arayüzünde rekombinasyonu önlemek için yüksek yük hareketliliği, aktif malzemelerle uygun enerji seviyesi eşleşmesi (yani HOMO-LUMO seviyeleri), çözeltide işlenebilirliği, herhangi bir gözenek olmaksızın tek tip film oluşumu (kompakt morfoloji), nispeten yüksek yük taşıma yetenekleri, yüksek hareket kabiliyeti, nem ve ısıya karşı kararlılık göstermeleride aranılan önemli özellikleri arasındadır (Caliò ve diğ, 2017; Huang ve diğ, 2020; Yang ve diğ, 2017). Bu p-tipi malzemelerin güneş pillerindeki PSC'lerde başarılı bir şekilde kullanılması için, HTM'nin HOMO seviyesi, perovskitin maksimum değerlik bandından (VBM) biraz daha yüksek olmalı, en düşük boş moleküler orbital (LUMO) ise elektron engellemesi için yeterince yüksek olmalıdır (Şekil 2.15) (Yin ve diğ, 2020; Caliò ve diğ, 2016).



Şekil 2.15 : Perovskit malzeme, TiO₂ (ETM) ve HTM'nin enerji seviyelerinin gösterimi.

HTM'ler farklı cihaz konfigürasyonlarında değişiklik gösterebilmektedir. n-i-p PSC'ler için, HTM'lerin perovskit filmler üzerine kaplanması gerekir ve bunlar perovskiti nem girişinden korumak için bir kaplama katmanını görevi görürler dolayısıyla hidrofobik olmaları gerekir. Bunun aksine, p-i-n PSC'ler için yalnızca orta düzeyde hidrofobiklik istenir çünkü yüksek hidrofobiklik ıslanma ve kristalleşme sorunlarına neden olabilir. Ayrıca, HTM'ler DMF ve DMSO'da çözünmemelidir; aksi takdirde, HTM tabakası perovskit biriktirme sırasında aşınacaktır. Diğer bir fark HTM'ler için bant aralığı gerekliliğidir, yani p-i-n PSC'ler için HTM'nin bant aralığı, görünür ışığın soğurulmasını önlemek için yeterince geniş olmalıdır.

Normal bir n-i-p yapısında, perovskit katmanının izolasyonundan sorumlu tabaka HTL'dir. Literatürde en iyi verimlilik, aktif katmanı sandviç haline getiren boşluk ve elektron taşıma katmanları (sırasıyla HTL ve ETL) ile elde edilmiştir. Bunlar yalnızca yüklerin harici devrelere seçici olarak bloke edilmesini ve çıkarılmasını geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda bu aktif katmanın izolasyonunda da önemli bir rol oynarlar (Molina ve diğ, 2019).

Oda sıcaklığında vakum işlemi, n-i-p tipi PSC'lerde HTM oluşturmak için uygun bir seçenektir. Çünkü alttaki perovskit malzemesine zarar vermediği gibi iyi bir yüzey alanı ve morfolojisine sahip HTM'lerin üretilmesine olanak sağlar. Çünkü PSC'lerin fotovoltajı, perovskitin morfolojisine ve seçici temas malzemelerine bağlıdır (Haider ve diğ, 2018).

2, 2', 7, 7'-tetrakis-(N, N-di-4-metoksifenilamino)-9,90-spirobifloren (spiro-MeOTAD), poli-triarilamin (PTAA), poli (3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT: PSS), poli-3-heksiltiofen (P3HT), yıldız şekilli TPA bazlı küçük molekül malzemeler (Z1012 ve Z1013), N, N, N', N'-tetrafenil-benzidin (TPB) bazlı HTM TPBC, disiyanovinil başlıklı alıcı-verici-alıcı (A-D-A) oligomerleri içeren ditieno[2, 3-d: 2', 3'-d']tieno[3,2-b: 4,5-b']dipirroller (S, N-heteropentasen) molekülleri, içeren, N2, N2, N2', N2', N7, N7, N7', N7'-octakis(4-metoksifenil)-10-fenil-10H-spiro akridin-9, 9'-floren] -2,2,7,7-tetraamin (SAFOMe), trux-OMeTAD vb. yaygın olarak kullanılan boşluk malzemelerdir (Yin ve diğ, 2020; Wang ve diğ, 2017). Bunlardan Spiro-OMeTAD, n-i-p PSC'lerde, PEDOT: PSS ise p-i-n PSC'lerde en sık kullanılan HTM' lerdir. Bu iki popüler HTM'nin, yüksek maliyeti, termal, foto ve kimyasal kararsızlığı, düşük hareketlilik ve iletkenliği ve yüksek maliyeti cihazın ticarileşmesinin önündeki en önemli engeldir (Zhang ve diğ, 2020).

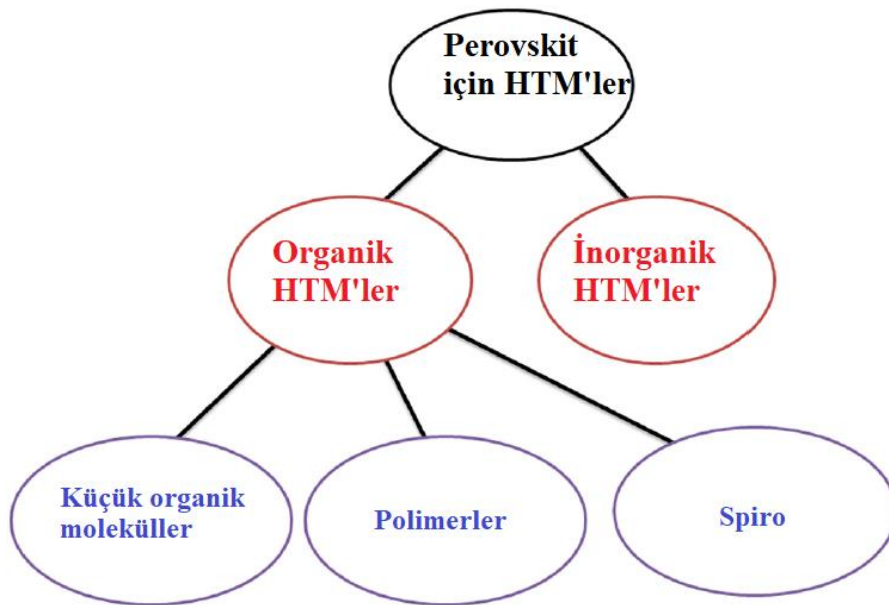
Tipik HTM'lerde aranılan özellikler şunlardır:

- (i) Fotokimyasal performans,
- (ii) Termal kararlılık,
- (iii) Yüksek boşluk hareketliliği,
- (iv) Düşük maliyet,
- (v) HTM'lerin HOMO (dolu en yüksek moleküler orbital) enerji seviyesi, perovskit malzemelerinkinden daha yüksek olmalıdır.

HTM'ler, perovskit güneş pillerinde aşağıdaki gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadırlar:

- (i) anodik malzemeler ile perovskit film arasında anoda elektron transferini önleyen aktif / fiziksel bir bariyer görevi görmek.
- (ii) boşluk aktarım verimliliğini artırmak
- (iii) perovskitin yarı Fermi-enerji seviyelerini belirlemek
- (iv) HTM'nin yokluğunda meydana gelen altın metal (Au)-perovskit arayüzündeki bozulmayı önlemek

Perovskitin verimliliği HTM'lerin tipine bağlıdır. THM'ler organik ve inorganik boşluk taşıyıcı malzemeler olarak iki kategoriye ayrılırlar (Şekil 2.12). Organik boşluk taşıyıcılar ise küçük organik moleküller, polimerler ve Spiro olmak üzere üç gruba ayrılırlar (Sharmoukh ve diğ, 2020).

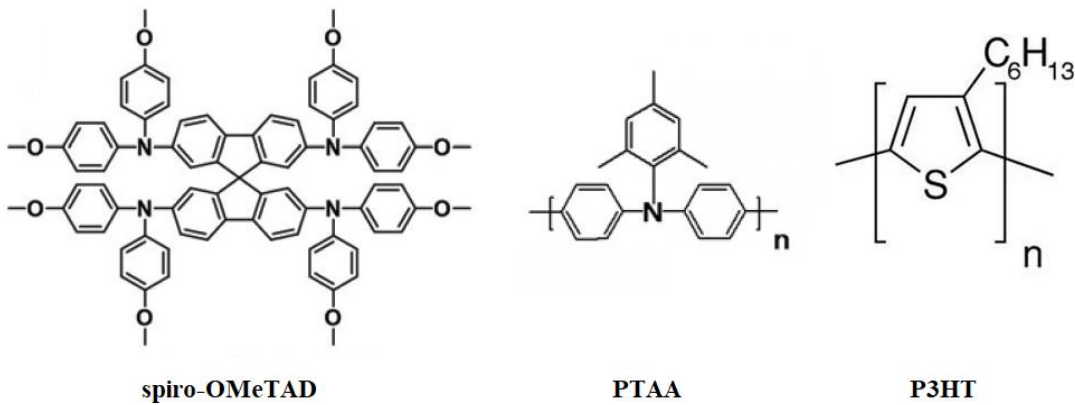


Şekil 2.16 : Perovskitler için uygun HTM'ler.

2.6.2 Organik HTM'ler

Organik boşluk taşıyıcı malzemeler, katkılı spiro-OMeTAD ve PTAA'nın başarısı nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmışlardır. Organik HTM'lerin enerji seviyeleri, boşluk hareketlilikleri ve diğer fiziksel özellikleri moleküler tasarım yoluyla kolayca ayarlanabilmektedir. Araştırmacılar, organik PV'ler, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) ve DSSC'ler için organik yarı iletkenler tasarlamadaki başarılı deneyimlerden yararlanarak, küçük moleküller, polimerler ve organometalik bileşikler olarak sınıflandırılabilen yüzlerce yeni HTM adayı geliştirmişlerdir. Ancak çoğu organik HTM, düşük boşluk hareketliliğine sahiptir ve katkı maddelerinin kullanılması gereklidir. Katkı maddelerinin eklenmesinin amacı HTM'lerin iletkenliğini artırmak olduğu için katkı maddesi içermeyen HTM'ler için temel gereksinim yüksek boşluk hareketliliğidir. n-i-p ve p-i-n tipi PSC'ler için farklı HTM tasarımı gerekmektedir. HTM kalınlığı tipik olarak n-i-p cihazlar için 50 nm'nin üzerindeyken, p-i-n cihazlar için genellikle 20 nm'nin altındadır, bu da HTM'ler için hareketlilik ihtiyacının p-i-n PSC'lerde çok daha düşük olduğu anlamına gelir. Boşluk hareketliliğini artırmak için, karşıt iyonlar, verici-alıcı (D-A) değişimi ve π - π konjugasyonunun genişletilmesi gibi moleküler tasarım stratejileri önerilmiştir (Yin ve diğ, 2020).

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)polistiren sülfonat (PEDOT:PSS), 2, 2' , 7, 7'-tetrakis(N, N-pdimetoksifenilamino)-9,9'-spirobifloren (spiro-OMeTAD), poli[bis(4-fenil)-(2,4,6-trimetilfenil)amin] (PTAA), grafen oksit, ve poli(3-heksiltiofen-2,5-diil) (P3HT) gibi p-tipi organik yarı iletken HTM malzemeleri (Şekil 2.17) yaygın olarak kullanılan organik HTM'lerdir (Haider ve diğ, 2018). Ancak bu HTM'ler genel olarak pahalıdır ve düşük boşluk hareketliliği ve iletkenliğe sahiptirler (Yu ve diğ, 2021).



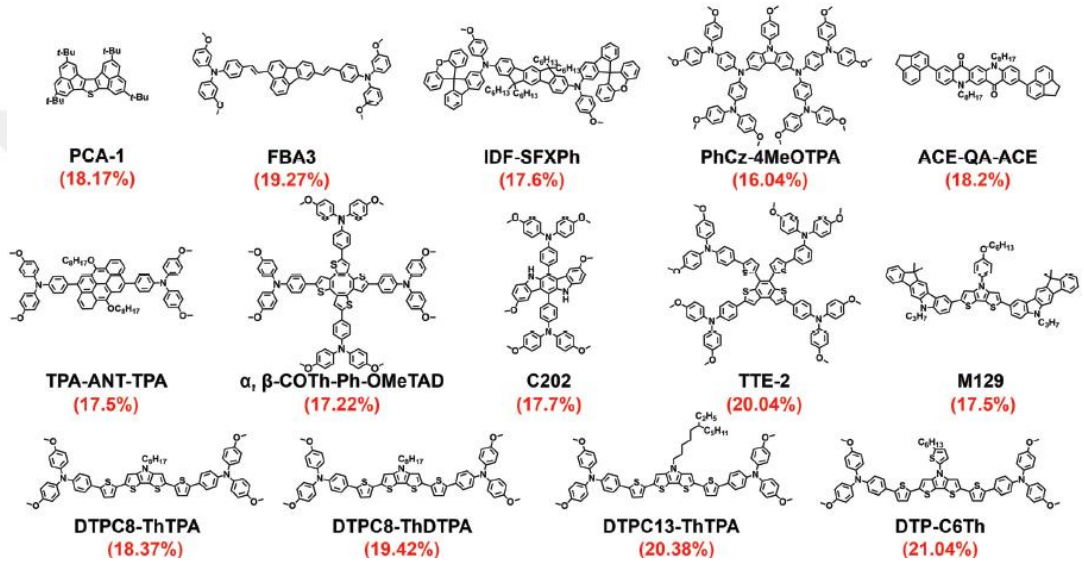
Şekil 2.17 : Spiro-OMETAD, PTAA ve P3HT kimyasal yapıları.

Organik boşluk taşıyıcı malzemeler, üç ana kategoriye ayrılabilirler: Bunlar küçük organik moleküller, polimerler ve Spiro-OMeTAD'dır (Calió ve diğ, 2016).

2.6.2.1 Küçük organik moleküller

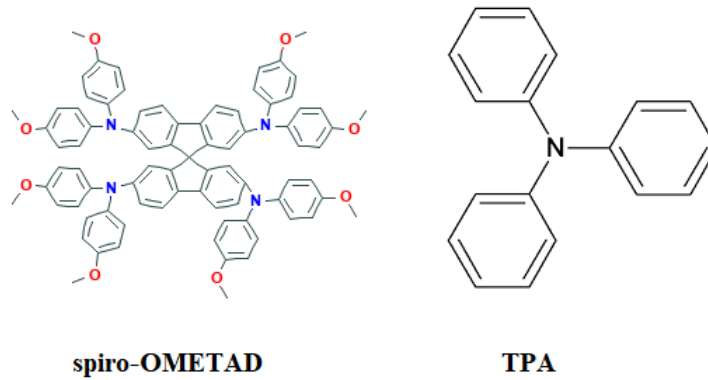
Geleneksel (n-i-p) PSC'ler.

PSC'ler için geliştirilmiş tüm HTM'ler arasında, küçük moleküller, çözelti işlenebilirliği, yapısal çeşitlilik ve nispeten kolay sentez ve saflaştırma avantajlarının yanı sıra, yüksek hareketlilik ve iletkenliğe sahip filmler oluşturma kabiliyetleri nedeniyle de çok kullanılmaktadırlar (Feng ve diğ, 2019).



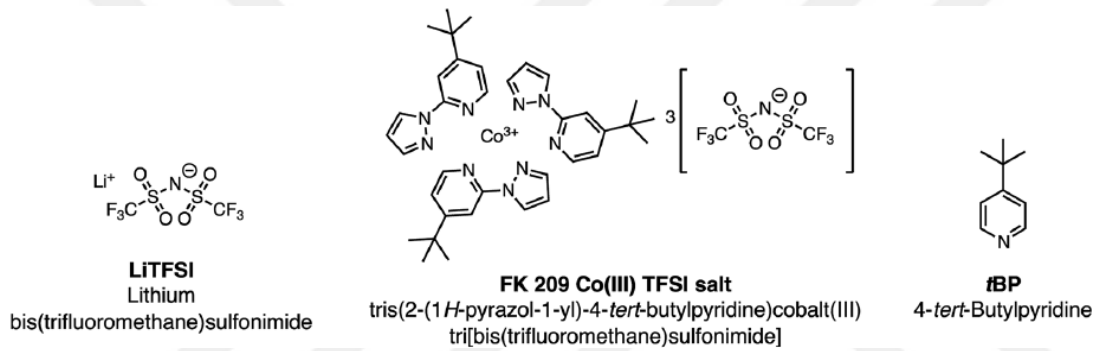
Şekil 2.18 : n-i-p PSC'ler için temsili küçük molekül katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde gösterilmiştir.

Genişletilmiş bir π -elektron konjuge sisteme sahip bileşikler küçük molekül HTM'ler sınıfında yer almaktadırlar (Şekil 2.18). Bu küçük molekül sınıfının, hazırlanması ve saflaştırılmasının ucuz olması, pahalı spiro-OMeTAD'ın yerine geçmelerine olanak sağlamaktadır (Li ve diğ, 2021).



Şekil 2.19 : Spiro-OMETAD ve TPA kimyasal yapıları.

Spiro-OMeTAD, spiroflore çekirdeği ile trifenilamin (TPA) kollarından oluşur (Şekil 2.19) Bu yapısal özellikler nedeniyle de HTM olmak için uygundur. Ancak hareketliliğini artırmak için 4-tert-butilpiridin (t-BP), lityumbis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI) ve tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-tertbutilpiridin)kobalt(III) tri(bis(triflorometan)sülfonimid) (FK209) gibi katkı maddelerine ihtiyaç duymaktadır. LiTFSI, FK209 ve t-BP (Şekil 2.20) higroskopiktir ve perovskit bozulmasını hızlandırabilir. Ayrıca, yüksek kaynama noktası nedeniyle, t-BP yavaş buharlaşır ve hem perovskit hem de HTM filmlerini aşındırarak cihaz performansında hızlı düşüşe neden olabilir. Dahası, t-BP spiro-OMeTAD'ı plastikleştirerek T_g'de (125'ten 50 °C'ye) önemli bir düşüşe yol açar ve bu nedenle spiro-OMeTAD termal baskıya karşı kararsız hale gelir (Yin ve diğ, 2020).

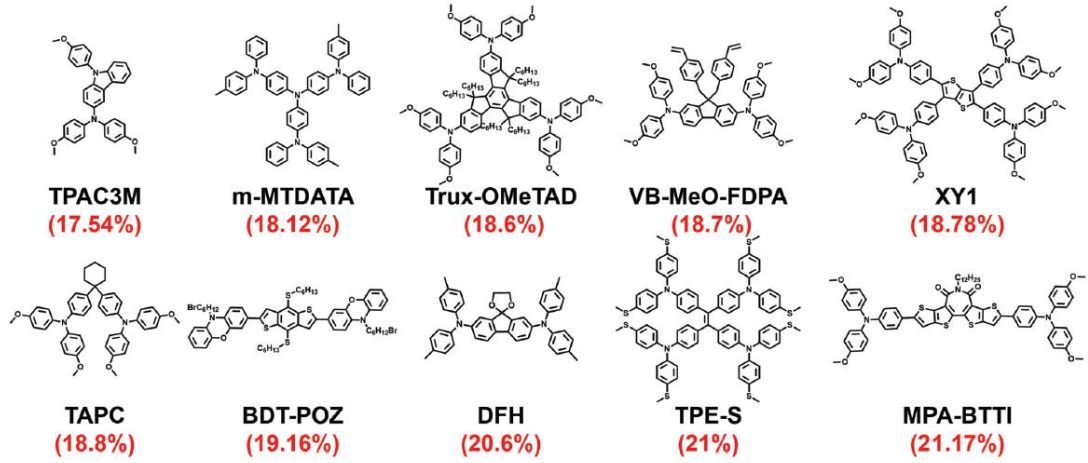


Şekil 2.20 : LiTFSI, FK209 ve tBP, 'nin kimyasal yapıları.

Spiro-OMeTAD'a alternatif HTM'ler olarak, yarı iletken polimerler (P3HT, PCBDTPP, PCDTBT6, PTAA), inorganik malzemeler, ftalosiyeninler, diasetilid bazlı doğrusal pi-konjuge butadienler, karbazoller, tetrathiafulvalenler gibi farklı malzeme kategorileri gösterilebilir (Sfyri ve diğ, 2016).

Ters (p-i-n) PSC'ler.

Bu tür yapılarda, perovskit öncü çözeltisini hazırlamak için kullanılan DMF ve DMSO gibi çözücüler birçok küçük moleküllü HTM'yi çözebilmektedir, bu durum tersine çevrilmiş cihazlar için HTM seçimini sınırlamaktadır. Organik-inorganik hibrit tuzlar, hem uygun enerji seviyeleri hem de seçici çözünürlükleri nedeniyle tersine çevrilmiş piller için uygun HTM'ler'dir (Şekil 2.21).

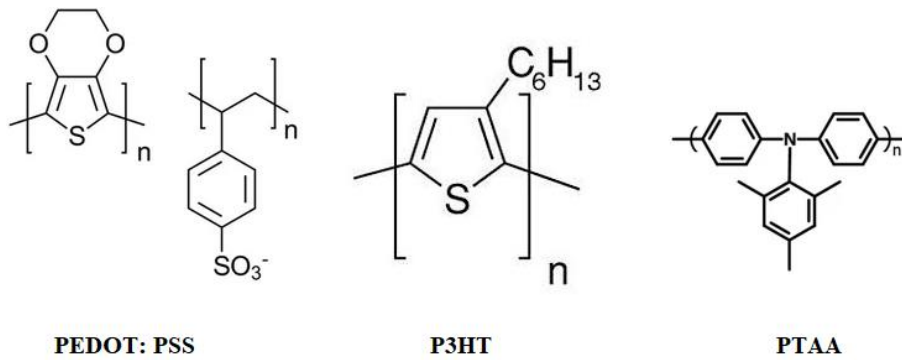


Şekil 2.21 : p-i-n PSC'ler için temsili küçük molekül katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.

2.6.2.2 Polimerler

Küçük moleküllerin yanı sıra polimerler de katkı maddesi içermeyen HTM'ler olarak uygun adaylardır. Uzun bir konjuge zincirden yararlanan yükler hem moleküller arası sıçrama hem de molekül içi transfer yoluyla taşınabilmektedir. Bu nedenle polimerik HTM'ler, moleküler ağırlıklarda yığından yığına değişkenlik ve zahmetli saflaştırma gibi bazı kaçınılmaz sorunlara rağmen, genellikle katkı maddelerine ihtiyaç duymadan yüksek boşluk hareketliliğine sahiptir. Genel olarak, polimerik HTM'ler homopolimerler ve kopolimerler olarak kategorize edilirler.

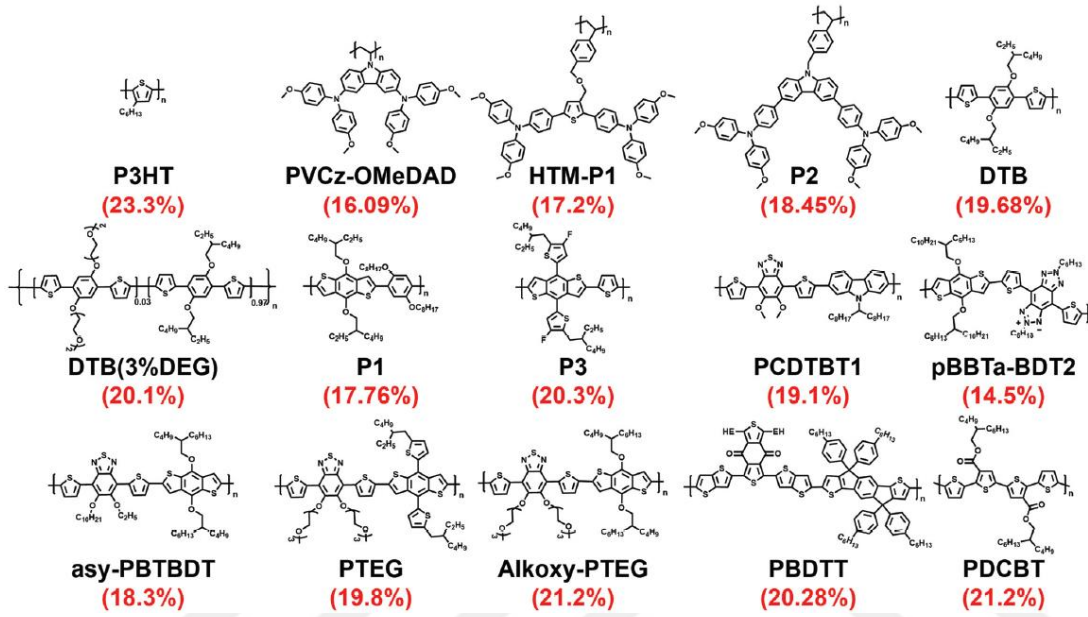
Poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amin] (PTAA), poli(3,4-etilendioksitiyofen) polistiren sülfonat (PEDOT: PSS) ve poli(3-heksiltiofen) (P3HT) gibi polimerler yaygın olarak kullanılan polimerik HTL'lerdir (Şekil 2.22). Organik polimerler çözelti ile işlenebilir ve iyi termal kararlılık gösterirler. Ancak yığından yığına moleküler ağırlık değişimi termal, morfolojik ve optoelektronik özellikleri ve PSC'nin performansını etkilemektedir. Yığından yığına moleküler ağırlık tutarlılığını korumak ise maliyeti önemli ölçüde arttırmakta ürünün ticarileşmesini engellemektedir.



Şekil 2.22 : PEDOT: PSS, P3HT ve PTAA kimyasal yapıları.

Geleneksel (n-i-p) PSC'ler.

Geleneksel n-i-p tipi güneş hücrelerinde çoğunlukla P3HT kullanılmaktadır. Bu polimer uygun optoelektronik özellikleri ve yüksek boşluk hareketliliği ile ilgi çeken bir HTM'dir (Şekil 2.23). Bununla birlikte, güçlü elektronik eşleşme, zayıf fiziksel temas ve perovskit / P3HT arayüzündeki istenmeyen ışınlımsız rekombinasyon kaybı, cihaz performansını sınırlamaktadır (Yin ve diğ, 2020).



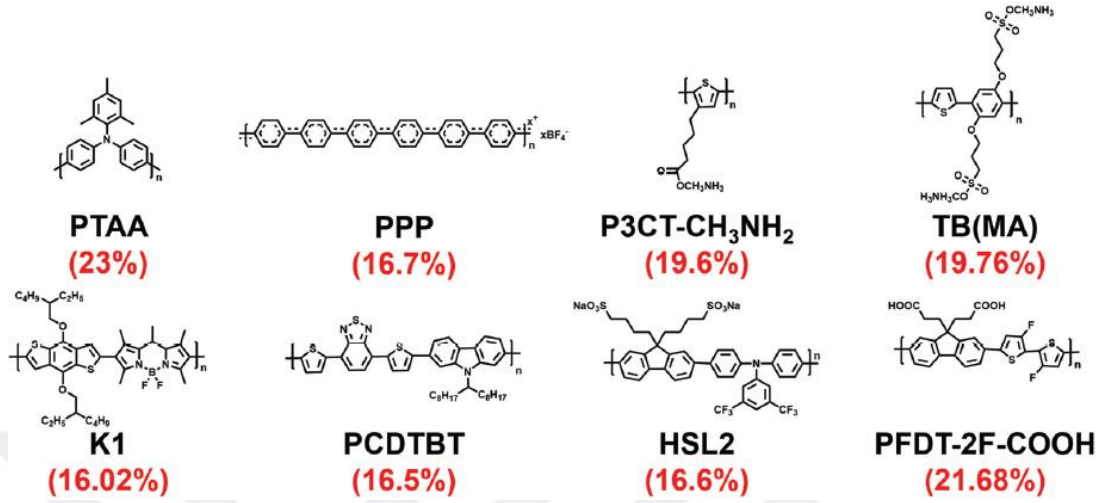
Şekil 2.23 : n-i-p PSC'ler için temsili katkısız polimerik HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.

Ters (p-i-n) PSC'ler.

Tersine çevrilmiş güneş pillerinde ise daha çok PEDOT: PSS veya PTAA yaygın olarak kullanılan HTM'lerdir (Şekil 2.24). PEDOT: PSS'nin asidik ve higroskopik yapısından kaynaklanan kararlılık sorunları ve PTAA'nın yüksek maliyeti uygulamalarını büyük ölçüde engellemektedir. PEDOT: PSS asidiktir ve spin kaplama için bir sulu çözelti formunda kullanılır. Bu nedenle, PEDOT: PSS, kendisi ile temas eden perovskit filmin bozulmasına ve güneş pili performansında düşüşe neden olur. Ayrıca, J-V eğrisinde sıklıkla görülen histerezise neden olurlar. Histerezisin olası kaynakları ise aşağıdaki gibidir:

- taşıyıcıların perovskit tabakasındaki hatalarda yakalanması ve ayrılması,
- perovskit tabakasındaki hareketli iyonlar,
- perovskit tabakası ile elektron taşıma tabakası (ETL) veya boşluk taşıma tabakası (HTL) arasındaki eksik arayüzler.

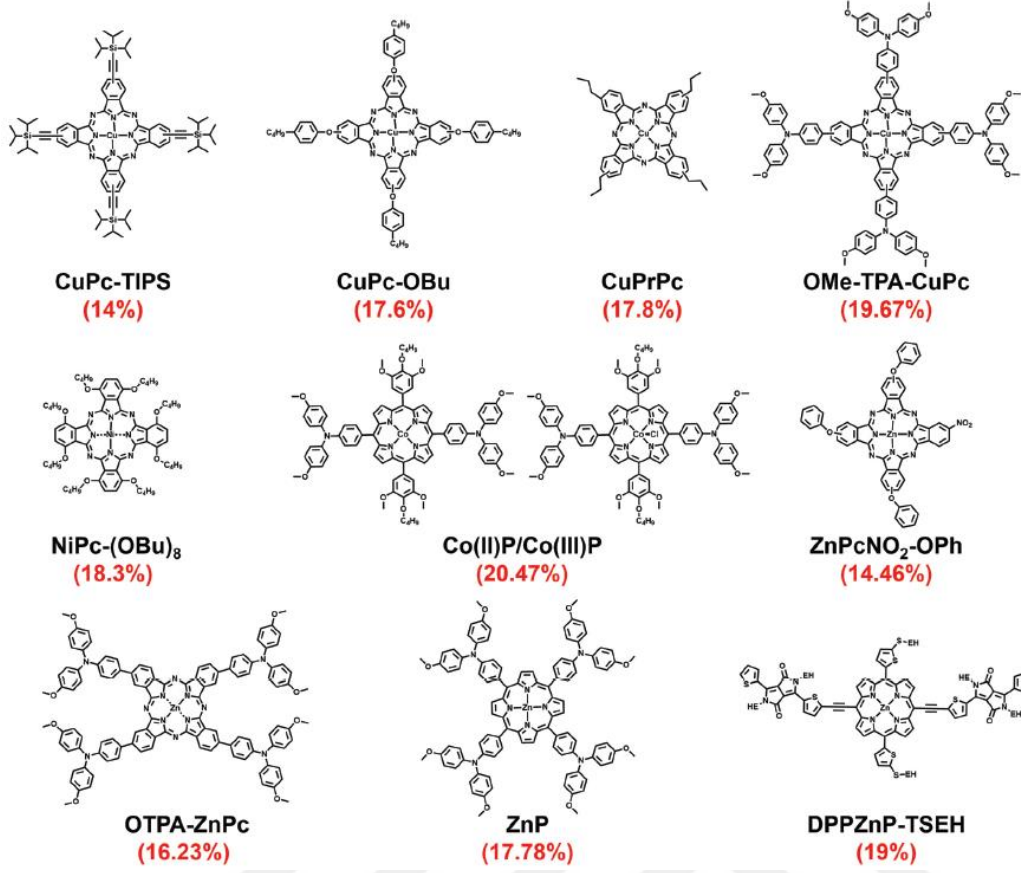
Bu nedenle, sıklıkla kullanılan PEDOT: PSS'nin yerine kimyasal olarak daha kararlı ve buhar biriktirmeye uygun HTL malzemelerinin kullanılması hücre performansları açısından oldukça önemlidir (Seto, 2021).



Şekil 2.24 : p-i-n PSC'ler için temsili katkısız polimerik HTM'lerin kimyasal yapıları, cihaz verimlilikleri parantez içinde verilmiştir.

2.6.2.3 Organometalik bileşikler

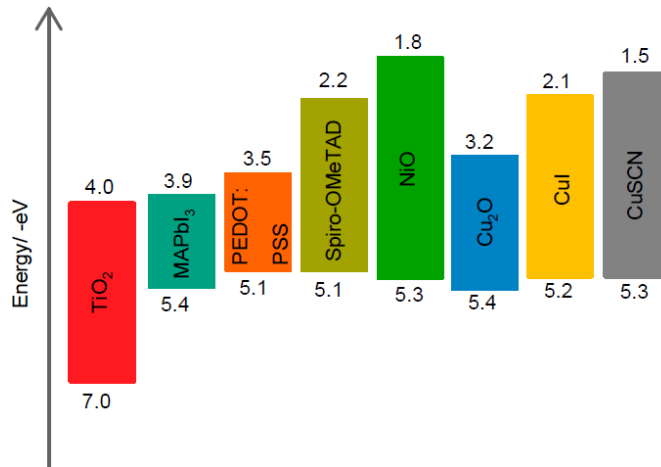
Küçük moleküller ve polimerlere ek olarak, organometalik bileşikler de katkı maddesi içermeyen HTM'ler olarak kullanılabilirler. Organometalik HTM'ler genellikle Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} ve Zn^{+2} gibi iki değerlikli metal katyonlarla kompleks oluşturan ftalosiyanın veya porfirin çekirdeklerinden oluşurlar (Şekil 2.25). Termal ve fotokimyasal baskı altında iyi kararlılık gösterirler. Organometalik HTM'lerin, periferel, non-periferel ve metal merkezi konumlarındaki süstitüentleri değiştirilerek, optoelektronik özellikleri kolayca ayarlanabilmektedir. Yüksek iç boşluk hareketliliğinden yararlanan bu metal-organik kompleksler, herhangi bir katkı maddesi olmadan boşlukları etkili bir şekilde taşıyabilmektedirler. Ftalosiyanın ve porfirinin güçlü bir absorpsiyona sahip oldukları için daha çok normal planar PSC'ler de HTM olarak kullanılmaktadırlar (Yin ve diğ, 2020).



Şekil 2.25 : Parantez içinde verilen cihaz verimlilikleri ile temsili organometalik katkısız HTM'lerin kimyasal yapıları.

2.6.3 İnorganik HTM'ler

İnorganik malzemeler, yüksek kararlılık, düşük maliyet ve yüksek yük taşıyıcı hareketliliği gibi özelliklerinden dolayı ideal HTM'lerdir. Çoğunun katkı maddesine ihtiyacı yoktur. CuI, CuSCN ve NiO_x gibi birçok p-tipi inorganik yarı iletken, perovskit güneş pilleri uygulamaları için kullanılmaktadır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : CuSCN, perovskit malzeme, TiO₂ (ETM) ve çeşitli HTM'lerin enerji seviyelerinin gösterimi.

Çeşitli biriktirme yöntemleri arasında çözelti prosesi, daha düşük maliyetlerle yüksek kaliteli HTM katmanları üretiminde uygun olsa da inorganik malzemeler genellikle zayıf çözünürlüğe sahiptirler. Bu nedenle çözelti prosesi için yalnızca sınırlı sayıda malzeme uygundur. Bazı inorganik HTM'lerin, biriktirme çözeltileri içinde dağılması için nanopartiküller şeklinde hazırlanması gerekmektedir (Tavakoli ve diğ, 2021).

Bakır tiyosiyanat (CuSCN) n-i-p (substrat / ETL / perovskit / HTL) yapısında kullanılabilen bir HTL'dir, ancak yine de üretim zorlukları vardır. Cihazın performansı, iyi yüzey kaplaması ve minimum perovskit çözünmesi ile iyi bir film üretimine bağlıdır (Schloemer ve diğ, 2019). n-i-p tipi PSC'ler için en verimli inorganik HTM CuSCN'dir. Çözelti ile işlenmiş CuSCN, ortorombik kristal örgüsü olan α fazı ve altıgen veya eşkenar dörtgen kristal örgüsü olan β fazı olarak iki kristal faz gösterir. Kristal örgüde bakır boşluklarının varlığından dolayı CuSCN, p-tipi iletkenlik verir. Esas sorun, CuSCN için yaygın çözücülerin biriktirme sırasında perovskit tabakasını hızla bozabilmesidir.

p-i-n tipi PSC'ler için ise NiOx en yaygın kullanılan HTM'dir. Cihaz performansını iyileştirmek için NiO_x, Li, Mg, Cu ve Co gibi farklı elementlerle veya bunların kombinasyonları ile katkılanabilir (Yin ve diğ, 2020; Tavakoli ve diğ, 2021).

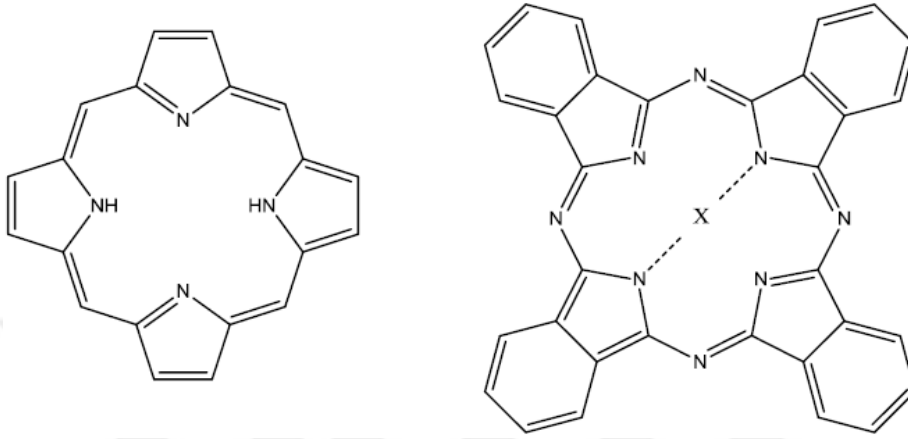
CuI, CuSCN ve NiO gibi inorganik HTM'ler yüksek boşluk hareketliliğine ve düşük maliyetlerine rağmen, biriktirilmeleri için kullanılan çözücünün perovskiti kısmen çözebilmesi dezavantajından muzdariptirler, bu da cihazın kararlılığını zayıflatmaktadır (Calió ve diğ, 2016).

2.7 Ftalosiyaninler (Pc)

2.7.1 Ftalosiyaninlerin keşfi

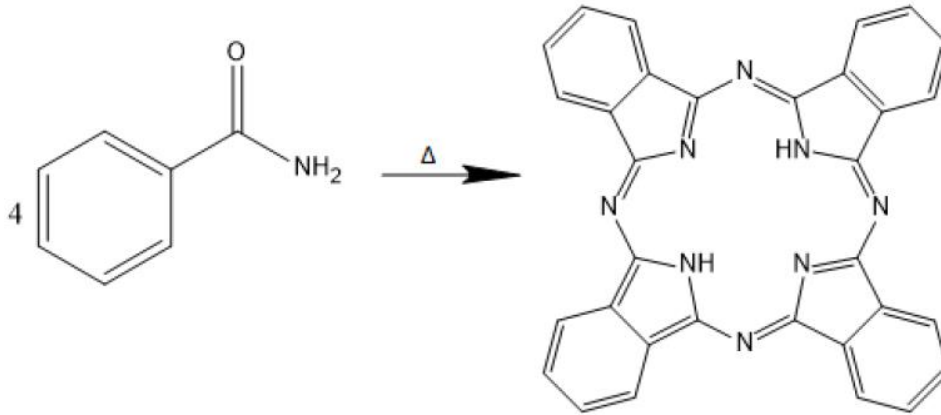
Ftalosiyaninler (Pc'ler), genişletilmiş bir π -konjuge sisteme, düzlemsel yapıya ve yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip organik halkalı makro moleküllerdir (Hu ve diğ, 2019). Dört izoindol biriminden oluşurlar. Metallerin çoğu ile kompleks oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu özellikler ftalosiyaninlere çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırır ve çok çeşitli uygulamalara sahip olmasına izin verir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninler özellikle renklendirici özelliklerinden dolayı detaylı olarak araştırılmıştır. Yapıları porfirinlere benzese de sentetik maddelerdir ve porfirinler gibi doğada bulunmazlar. Ftalosiyaninler, porfirinlerden farklı olarak mezo

pozisyonunda dört benzo birimine ve dört azot atomuna sahiptirler (Calvete ve diğ, 2004; Luo ve diğ, 2011). Ftalosiyaninler (Pc'ler), foto ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir (Şekil 2.27) ve maksimum güneş foton akışının meydana geldiği uzak-kırmızı ve IR'ye yakın spektral bölgelerde dikkate değer bir ışık toplama kabiliyetine sahiptirler (Cho ve diğ, 2016).



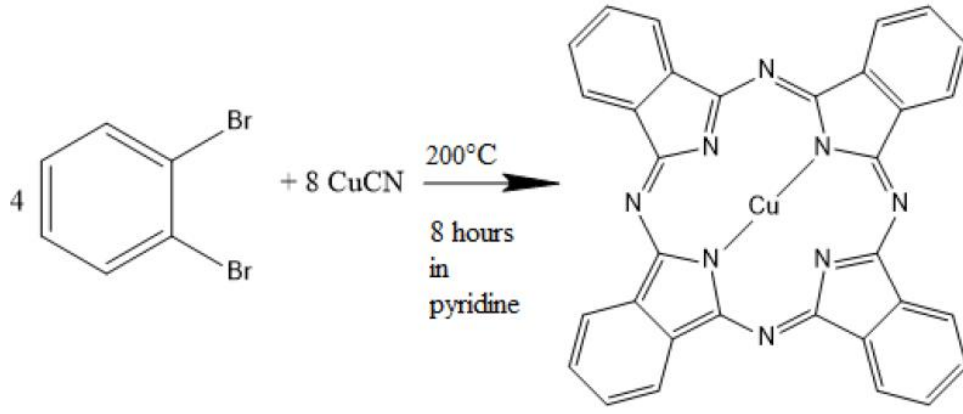
Şekil 2.27 : Porfirin ve Ftalosiyanin (X: 2H veya metal) yapıları.

Ftalosiyanin keşfi, 1907 yılında Londra, Braun ve Tcherniac'daki South Metropolitan Gas Company çalışanları tarafından yapılmıştır. o-siyanobenzamidi ısıttıktan sonra mavi renkli bir yan ürün olarak (Şekil 2.28) araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir (Braun ve Tcherniac, 1907).



Şekil 2.28 : Braun ve Techerniac tarafından kullanılan ftalosiyanin için sentez yöntemi.

1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nden De Diesbach ve Von der Weid, benzen nitrillerini sentezlemek için o-dibromobenzen ve bakır siyanürün (CuCN) piridin içindeki reaksiyonundan %23 verimle mavi renkli bir ürün elde etmişlerdir (Şekil 2.29) (Diesbaeh, 1923).



Şekil 2.29 : Diesbach tarafından kullanılan ftalosiyanın sentez yöntemi.

Daha sonraları, ilk yan ürünün metal içermeyen ftalosiyanın ve ikinci yan ürünün ise bakır(II) ftalosiyanın olduğu açıklığa kavuşturulmuştur. Bu noktaya kadar, bu araştırmacıların hiçbiri ftalosiyanın ürünlerini karakterize etmemiş, bu nedenle, İskoç Boyaları Ltd.'deki kimyagerlere ftalosiyanın keşfi atfedilmiştir. 1928'de ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid üretilirken, demir varillerden gelen yeşil/mavi bir safsızlık bulunmuştur. Demir (II) ftalosiyanın olarak tanımlanan bu bileşik çok kararlı, çözünmez ve ısıya dirençlidir (Linstead ve Rydon, 1934). 1929'dan başlayarak, Imperial Chemical Industries tarafından desteklenen Profesör Linstead ve öğrencileri, 1933 ve 1934'te ftalosiyanın ve çeşitli metalli ftalosiyanın yapısını belirlemiş ve duyurmuşlardır (Byrne ve diğ, 1934). Bir dizi araştırmadan sonra, ICI ve Linstead arasındaki bu işbirliği, 1934'te Journal of the Chemical Society'de Pc'nin yapısını ve bazı metal analoglarının sentezini anlatan altı makalenin yayınlanmasına yol açmıştır. Bu makalelerde Linstead ve çalışma arkadaşları, yoğun mavi rengi nedeniyle ftalosiyanın adı verilen yeni organik bileşik sınıfını tanımlamışlardır. Ftalosiyanın kelimesi, nafta (mineral yağı) ve siyanin (koyu mavi) Yunanca terimlerinden türetilmiştir. 1934'teki çalışmada, ftalosiyanın ve türevlerinin özellikleri ve sentezi incelemiş ve ana molekülün, azometin köprüleri ile bağlanan dört izoindol birimi ile makrosiklik bir yapıya sahip olduğu öne sürülmüştür. Robertson tarafından yapılan X-ışını kırınım çalışması bu yapıyı doğrulanmış ve metin köprüleriyle bağlı dört pirol halkasına sahip doğal olarak oluşan porfirinlere benzerliği gözden kaçırılmamıştır (Robertson, 1934; Robertson ve Woodward, 1937; Robertson 1936).

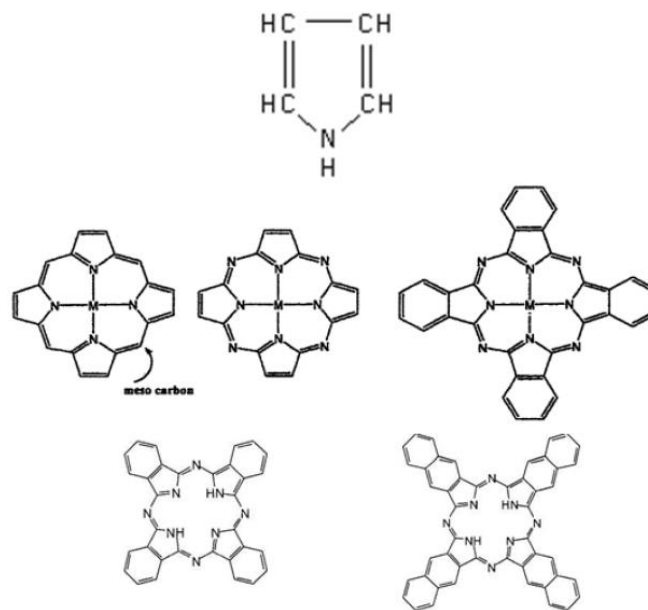
Ftalosiyanın pigment olarak kullanımı, 1935'te Monastral Blue adı altında bakır (II) ftalosiyanın ticareti ile Imperial Chemical Industries tarafından yapılmıştır (Bottomley ve diğ, 1985). 1936 ve 1937 yıllarında I.G.Farben Industry ve Dupont

gelişmeleri takip etmiştir. Ftalosiyaninin endüstriyel üretimi, Wyler tarafından Blackley, Manchester'daki ICI araştırma merkezinde geliştirilen yöntemle dayanmaktadır. Wyler yöntemi, pahalı olmayan ftalik anhidridin bir üre, metal tuzu ve uygun katalizör (örn., amonyum molibdat) eriyiği içinde ısıtılmasını içerir ve bu, ftalosiyanin renklendiricilerinin endüstriyel ölçekli üretimi için hala tercih edilen yöntemdir. 1950'lerde ve 1960'larda sülfonatlı ftalosiyaninlere dayalı suda çözünür boyalar ve ardından kalıcı tekstil renklendirmesi için reaktif boyalar geliştirilmiştir.

Ftalosiyaninler keşfedilip tanımlanmalarından bu yana yoğun mavi-yeşil renklerinden dolayı boya, baskı, tekstil ve kağıt endüstrilerinde boya ve pigment olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün, renklendiricilere ve optoelektronik malzemelere olan talebi karşılamaya yardımcı olmak için dünya çapında yılda binlerce ton ftalosiyanin üretilmektedir (Lever ve Leznoff, 1989-1993; Myers ve diğ, 1975).

2.7.2 Ftalosiyaninin yapısı ve özellikleri

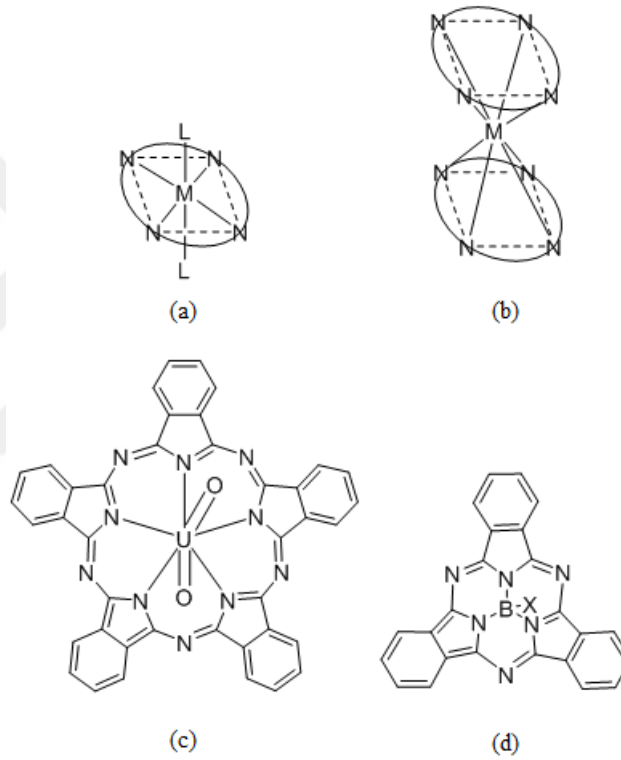
Ftalosiyaninler bivalent, dört dişli, düzlemsel, 18π -konjuge elektronuna sahip aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Buna karşılık, Pc'ler pirol biriminin α -karbonunda dört aza ($—N=C—$) grubuyla birbirine bağlanan dört pirol biriminden oluşurlar. Ftalosiyaninlerin sahip olduğu $18-\pi$ elektronlu konjuge düzlemsel yapı, onlara yüksek yük hareketliliği, termal, kimyasal ve ışığa karşı dayanıklılık ile mükemmel fotofiziksel, fotokimyasal ve redoks gibi yarı iletken özellikler kazandırmaktadır (Hu ve diğ, 2019).



Şekil 2.30 : Pirol, Porfirin, Porfirazin, MPc, H₂Pc ve NPc yapıları.

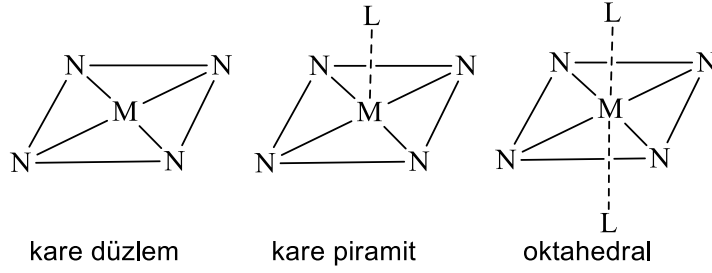
Tetrapirel ailesinin bir üyesi olan ftalosiyaninler, porfirinlerin sentetik analogları olan makrosiklik bileşiklerdir (Şekil 2.30). Porfirinler doğada doğal olarak (klorofil, hemoglobin gibi) bulunurken, ftalosiyaninler tamamen sentetik olarak elde edilirler. Ftalosiyanin yapısında, iminoizindolin grupları dört azot atomu ile bağlandığı için bağlar porfirinlere göre daha kısa ve halka boşluğu daha küçüktür (Bonnett, 1995).

Ftalosiyaninler, sahip oldukları π -konjuge sistemi, termal ve kimyasal kararlılık ve benzersiz özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanına sahiptirler. Ftalosiyaninlerin uygulama alanları, Pc halkasındaki süstitüentlerin veya halka merkezindeki metal atomunun değiştirilmesiyle de çeşitlendirilebilmektedir (Haimovici ve diğ, 2002).



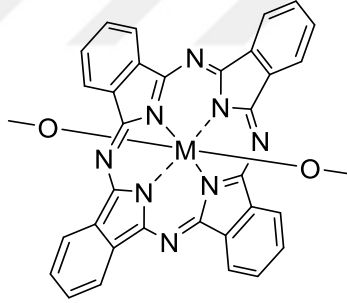
Şekil 2.31 : (a) Ftalosiyaninlerin oktahedral; (b) sandviç; (c) süper ftalosiyanin ve (d) subftalosiyanin yapıları.

Ftalosiyaninler, periyodik tablodaki birçok elementle kompleksler oluştururlar (Lever, 1965). Bakır, nikel ve platin gibi elementlerin kare düzlem komplekslerinin koordinasyon sayıları 4'tür. Şekil 2.31'de farklı geometrilere sahip ftalosiyanin yapıları gösterilmektedir. Klasik ftalosiyaninlerin yanı sıra üç izoindol biriminden oluşan ve beş izoindol birimi içeren bor ve süperftalosiyaninler (SuperPc) ve uranyum içeren subftalosiyaninler de (SubPc) Pc türevleri arasındadır. $14-\pi$ elektronlu SubPc, Pc'nin düşük homologlarıdır (Durmuş ve diğ, 2007). Süperftalosiyaninler ise delokalize halde $22-\pi$ elektronlu konjuge makrosiklik bileşiklerdir (Snow, 2012).



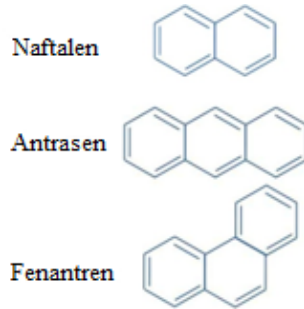
Şekil 2.32 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.

Dört standart izoindol biriminden oluşan kare düzlem MPC, D_{4h} simetrisine sahiptir. Bir veya iki eksenel ligand içeren yüksek koordinasyon sayılarına sahip kompleksler ise kare piramit veya oktahedral yapı gösterirler (Şekil 2.32) (Fischer ve diğ, 1971). Lantanid ve aktinit kompleksleri, 8 koordineli N atomlu bir sandviç yapı oluşturmaktadırlar (Bennett ve diğ, 1973). Ayrıca 1,2-disiyanobenzen ve uranyum klorürün DMF içinde reaksiyonundan 5 izoindol üyeli ftalosiyanin elde edilir. Bu tip ftalosiyaninlere süper ftalosiyaninler denir (Lux ve diğ, 1979). Üç dinitril üyeli bor kompleksi, borhalid ve 1,2-dicyanobenzenden elde edilir (Meller ve Ossko, 1972). Ftalosiyaninler ayrıca, Si, Ge ve Sn gibi elementlerin oluşturduğu kovalent bağlı polimerik zincirler oluşturabilir (Şekil 2.33) (Wohrle, 1983).



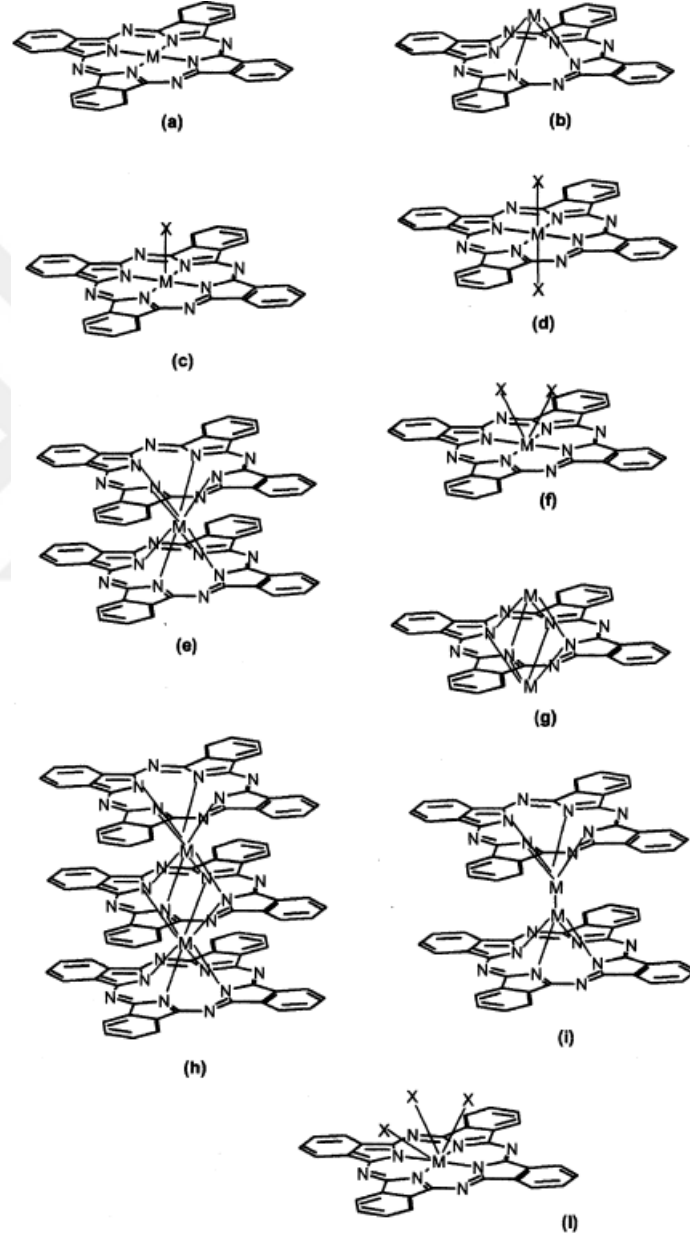
Şekil 2.33 : Ftalosiyaninlerin oluşturdukları polimerik zincirler.

Ayrıca benzen çekirdeği yerine genişletilmiş π -sistemine sahip naftalin, antrasen veya fenantren gruplarına sahip ftalosiyaninler de vardır (Şekil 2.34).



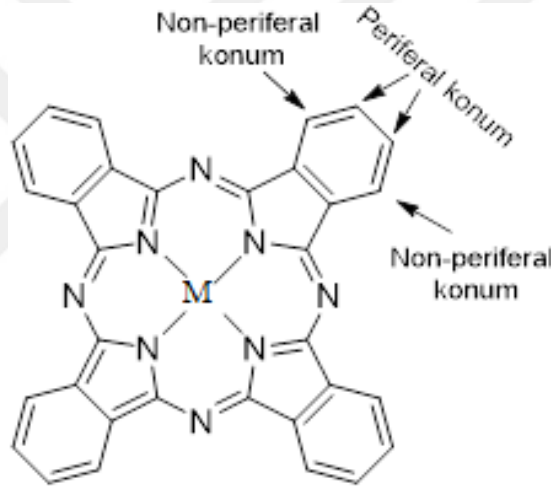
Şekil 2.34 : Naftalen, antrasen ve fenantren hidrokarbonları.

Pc'ler çoğunlukla dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksleri oluşturmalarına rağmen, nadir toprak elementleri ile iki katmanlı (Pc_2M) veya üç katmanlı (Pc_3M_2) kompleksler de oluşturabilirler (Calvin ve diğ, 1936; Chen ve diğ, 2008). Ayrıca 2010 yılında dünyanın ilk 4 katmanlı Pc_4M_3 (dört katlı) yapılı ftalosiyanini (Şekil 2.35) sentezlenmiştir (Calvin ve diğ, 1936; Chen ve diğ, 2008). Radyoaktif yapıları ve sentez güçlükleri nedeniyle sınırlı sayıda aktinit ftalosiyanın sentezlenebilmiştir. Bu sandviç yapılı kompleks bileşikler, organik yarı iletkenler olarak ilgi çekicidirler.



Şekil 2.35 : Çeşitli olası oksidasyon durumlarında M'ye sahip PcM_mX_n genel formülüne sahip çeşitli komplekslerin moleküler yapıları [+1 (g); (a),(b)'de +2; (c),(h)'de +3; (c),(d),(e),(f),(i)'de +4; (c) ve (I)'de +5].

Ftalosiyanin bileşiklerinde benzen halkasının boş pozisyonları çeşitli isimler alır. Bunlardan nitril gruplarına göre alfa konumlarındaki karbonlara non-periferel, beta konumlarındaki karbonlara ise periferel karbonlar denir (Şekil 2.36). Sübstütientleri olmayan ftalosiyeninler genellikle organik solventlerde çözünmezken, periferel veya non-periferel sübstütientler eklenerek çözünürlük artırılabilir. Bu sübstütientler, makrosiklik agregalar arasındaki mesafeyi artırır ve çözünmelerine neden olur. Genel olarak tetra- ve okta- sübstütie ftalosiyeninler incelendiğinde tetrasübstütie ftalosiyeninlerin oktasübstütie analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür (Şener ve diğ, 2003). Bu davranışın ana nedeni, tetrasübstütie ftalosiyeninlerin dört yapısal izomerin karışımı olarak izole edilmesi ve simetrik oktasübstütie ftalosiyenlere kıyasla katı halde daha düzensiz olmasıdır (Hanack ve Lang, 1994).

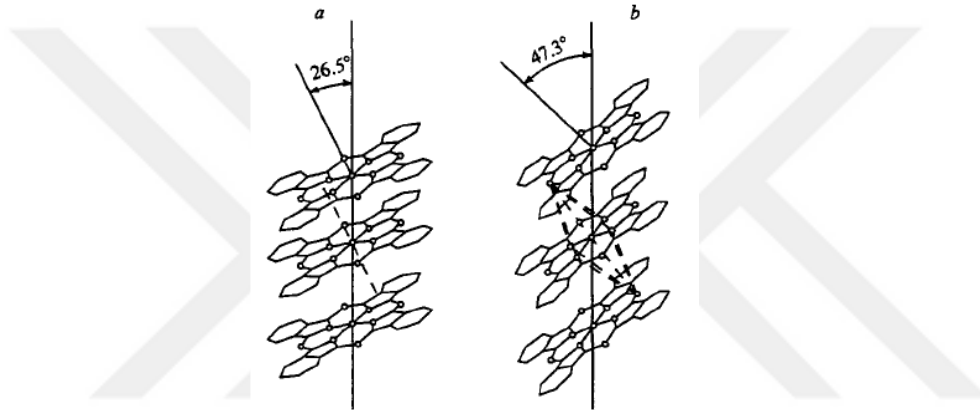


Şekil 2.36 : Ftalosiyenin yapısının non-periferel ve periferel konumları.

Makrosiklinin periferel (2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24) veya non-periferel (1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25) pozisyonlarında (Şekil 2.37) yer alan sübstütientler makrohalkanın optik, topolojik, elektrokimyasal özelliklerini ve bunların agregasyon davranışları farklı şekilde etkilemektedir. Periferel sübstütientli Pc bileşikleri ile karşılaştırıldığında, non-periferel sübstütientli Pc'ler genellikle elektromanyetik spektrumun IR'e yakın bölgesinde daha uzun dalga boyu absorpsiyonu sergilerler ve olağandışı düzlemsel olmayan yapıya sahiptir. Non-periferel sübstütientler Pc bileşiğinin elektronik durumunu daha yoğun bir şekilde etkilemektedirler (Hu, ve diğ, 2019).

bozulmaz. Sübstitüentsiz ftalosiyaninler, organik çözücülerde çok düşük çözünürlüğe sahiptirler ve genellikle kristalizasyon veya süblimasyon yoluyla saflaştırılırlar.

Ftalosiyanin bileşiklerinin üretim yöntemine göre değişkenlik gösteren birçok kristal yapısı (α , β vb. formlar) bulunmaktadır (Şekil 2.39) (Kasha,1963). Gözlenen en önemli iki kristal form α ve β formlarıdır. α -formu, sıkıca istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşur. 200 °C'nin üzerinde ısıtıldığında, ftalosiyaninlerin α formu β formuna dönüştürülür. Ftalosiyaninlerin β -formu, α -formundan termodinamik olarak daha karardır. β -formunda, ftalosiyanin oktahedral halde istiflenir, metal iyonu boşluğunda iki komşu moleküllerde nitrojen atomları bulunur(Antonov ve diğ, Matsuzawa ve diğ, 1997).

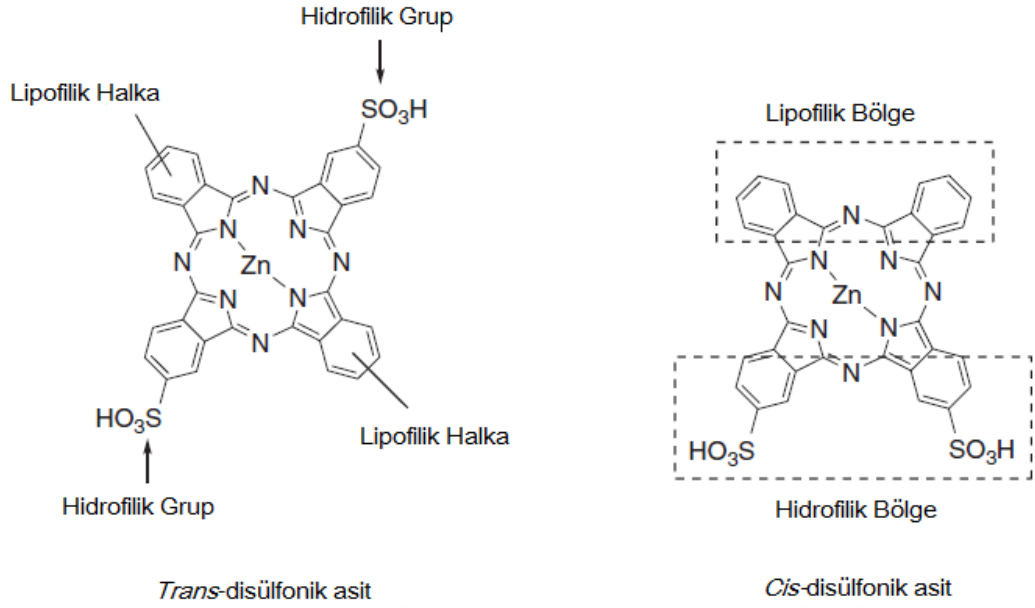


Şekil 2.39 : α -MPc ve β -MPc kristal formundaki moleküllerin düzenlenmesi.

2.7.4 Ftalosiyaninlerin kimyasal özellikleri

Uygun sübstituentler ile sübstitüe edilmiş ftalosiyaninler pek çok organik çözücüde çözünmektedir. Ek olarak, sulu ortamlarda çözünürlüklerini sağlamak için sülfonik asit ($-\text{SO}_3\text{H}$) gibi birçok polar grup kullanılabilir. Sülfonik asit grubunun boya sanayinde çözünürlüğü sağlamak için kullanımı oldukça eskidir.

1980'lerde fotodinamik terapi çalışmalarının başlangıcında bu amaçla karboksilik asit türevleri de kullanılmıştır. Aromatik sülfonik asit grupları tamamen iyonize olup oldukça hidrofilik bir karakter gösterirken, karboksilik asit gruplarının çözünürlüğü, yapıya bağlı olarak kromofor gruplarının elektronik yapısından ortamın pH'ına kadar birçok nedenden etkilenebilir (Şekil 2.40) (Eberhardt ve Hannack, 1997). Yapıdaki hidrofilik-lipofilik denge, çözünür grupların izomerik dağılımı ile ilişkilendirilebilir (Şekil 2.40).



Şekil 2.40 : Ftalosiyaninde hidrofilik ve lipofilik gruplar.

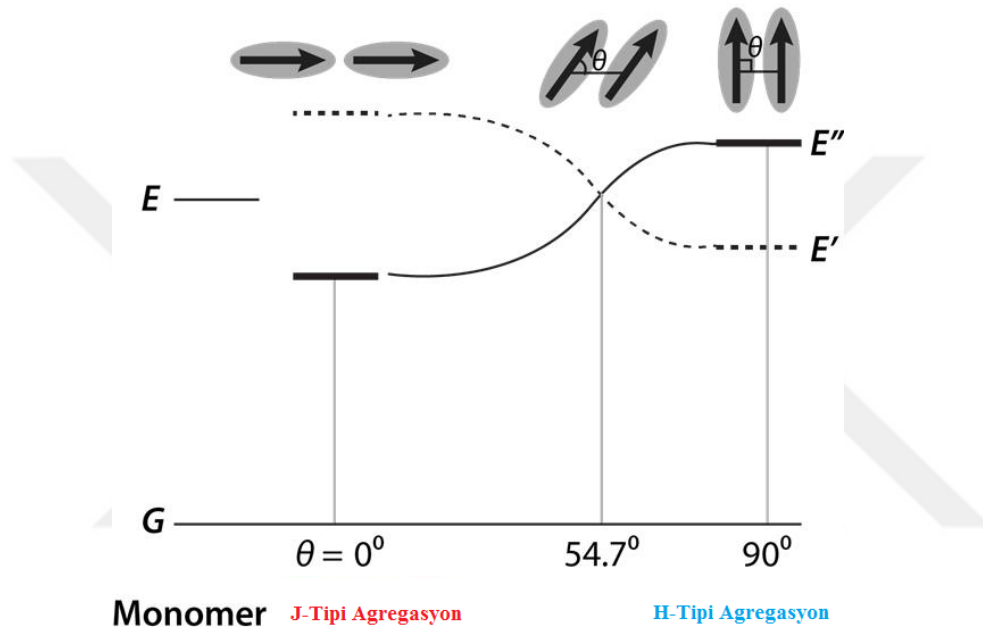
2.7.5 Ftalosiyaninlerin çözünürlük ve agregasyon özellikleri

Agregasyon, ftalosiyaninlerin çözünürlük, elektrokimyasal, fotofiziksel, fotokimyasal ve spektroskopik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Acar ve diğ, 2012; Chen ve diğ, 2008). Birçok uygulamada kullanılabilirlikleri, doğrudan ftalosiyaninlerin çözünürlüğü ile ilgilidir (Durmuş ve diğ, 2007). Ftalosiyaninler genellikle organik çözücüler içinde çözülmelerine rağmen, biyolojik ve tıbbi uygulamalarda kullanım için suda çözünürlük gereklidir. Örneğin, fotodinamik terapi uygulamalarında ışığa duyarlı molekülü inaktive eden H tipi agregasyon, agregasyonun önemli biyolojik sonuçlarından biridir. Solüsyondaki ftalosiyanin molekülleri, moleküller arası etkileşimlerle bir araya gelerek (J-tipi agregasyon) veya bir araya gelerek (H-tipi agregasyon) dimerik veya oligomerik formlarda istiflenebilir ve bu duruma agregasyon denir. Pc agregasyonunun Van der Waals kuvvetleri, p-yığın etkileşimi, çözücü etkileşimi ve makrosiklik halkaların birbirleriyle etkileşimlerinin bir sonucu olarak meydana geldiği varsayılmaktadır.



Şekil 2.41 : H-tipi ve J-tipi agregasyon oluşumunun gösterimi.

H-tipi kümelenmede, moleküller birbirine paralel olarak hizalanır, yatay düzlemle 90° 'lik bir açı oluşturarak kümelenme kümeleri oluşturur. Sonuç olarak UV-Vis spektrumunda (Hipsokromik Kayma) daha düşük dalga boylarına sahip genişlemiş Q bantlarının oluştuğu gözlemlenmiştir. J-tipi kümelenmede moleküller uçtan uca düzenlenerek yatay düzlemle 0° 'lik bir açı oluşturarak kümelenme yığınları oluştururlar (Şekil 2.41). Sonuç olarak UV-Vis spektrumunda (Batokromik Kayma) yüksek dalga boylarına sahip genişlemiş Q bantlarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Snow, 2003).



Şekil 2.42 : H-tipi ve J-tipi agregasyon farkının şematik gösterimi.

Floresans göstermeyen ve sıklıkla karşılaşılan H tipi agregalar kuantum verimini düşürürken; nadiren görülen J-tipi agregalar tek molekül gibi davranan yapıları ile yüksek floresans özelliği gösterirler (Şekil 2.42). Monomerler arasındaki açının $54,7^\circ$ 'dan büyük veya küçük olması kümelenmenin tipini belirler (Antonov ve diğ, 1999; Kasha, 2012).

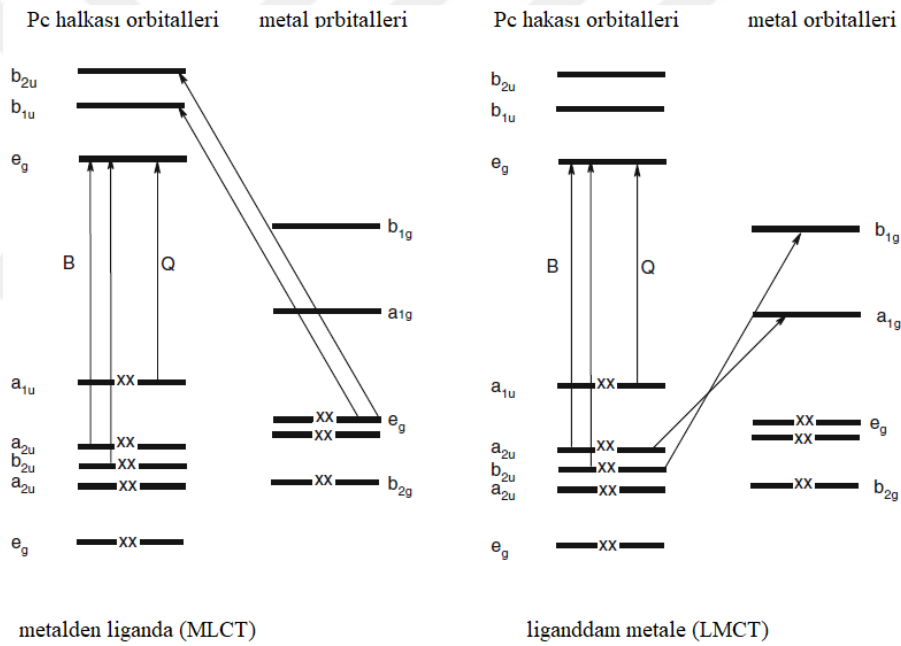
Ftalosiyaninlerdeki yapısal değişikliklerin (nötr veya katyonik doğa, koordinasyon tipi, çevresel ikame edicilerin sayısı) agregasyon üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Ftalosiyanin moleküllerinin çözeltide toplanması, kullanılan çözücünün polaritesi, çözeltinin konsantrasyonu ve sıcaklığı ve ftalosiyanin halkasına bağlı ligandların tipi, sayısı ve konumu ile de yakından ilişkilidir (Snow, 2003).

2.7.6 Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

2.7.6.1 UV-VIS spektroskopisi

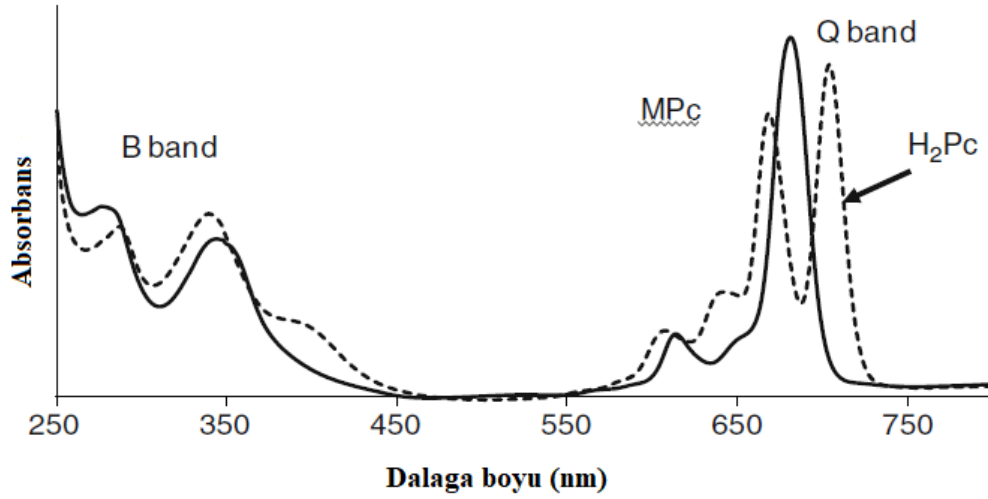
Ftalosiyaninlerin en iyi tespit yöntemlerinden biri UV-VIS spektroskopisidir. Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumlarının en önemli özelliği, görünür bölgedeki iki keskin tepe noktasıdır. Daha yüksek dalga boyuna sahip daha güçlü banda Q-bandı ve daha zayıf olana ise B-bandı denir. $18-\pi$ elektron sistemli kromofor yapı, $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sönüm katsayısına sahiptir (Sakamoto ve Ohno, 1996).

Metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetrisi gösterirken, metallsiz ftalosiyaninler (H_2Pc) D_{2h} simetrisi gösterir. Absorpsiyon spektrumunda, H_2Pc ikiye yarılmış Q-bandı verir ($\pi-\pi^*$ geçişi) (Şekil 2.43). H_2Pc 'nin Q-bandı, düşük simetri nedeniyle ikiye yarılmıştır (Sharman ve Van Lier, 2012).



Şekil 2.43 : Metalli ftalosiyanindeki enerji seviyeleri ve bantlara ait geçişlerin gösterimi.

Ftalosiyaninler (Pc'ler), 300 (B bandı) ve 700 (Q bandı) nm civarında kırmızı ve yakın kızılötesi bölgelerde (Şekil 2.44), güneş absorpsiyon spektrumunun büyük bir kısmı boyunca kararlılıkları ve verimli ışık absorblama özelliklerine sahiptirler (Ramos ve diğ, 2015). Pc bazlı boyalar, tamamlayıcı ışık absorpsiyon özelliklerinden dolayı görünür bölgeden NIR bölgesine kadar geniş dalga boyu aralığında fotonları toplayabilirler (Yamommatto ve diğ, 2017; Eberhardt ve Hannack, 1997).



Şekil 2.44 : Metallsız ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (kesikli çizgi) ve metalli ftalosiyaninin UV-VIS spektrumu (düz çizgi).

2.7.6.2 Infrared spektroskopi

Ftalosiyaninler kızılötesi bölgede güçlü absorpsiyon gösterirler. Metalik ve metalik olmayan ftalosiyaninlerin spektrumları arasındaki tek fark, metal içermeyen ftalosiyaninlerde N-H gerilmelerinin metal içermeyen ftalosiyaninlerde gözlenmemesidir. 3310 cm^{-1} 'de N-H gerilimi görülür.

2.7.6.3 NMR spektroskopi

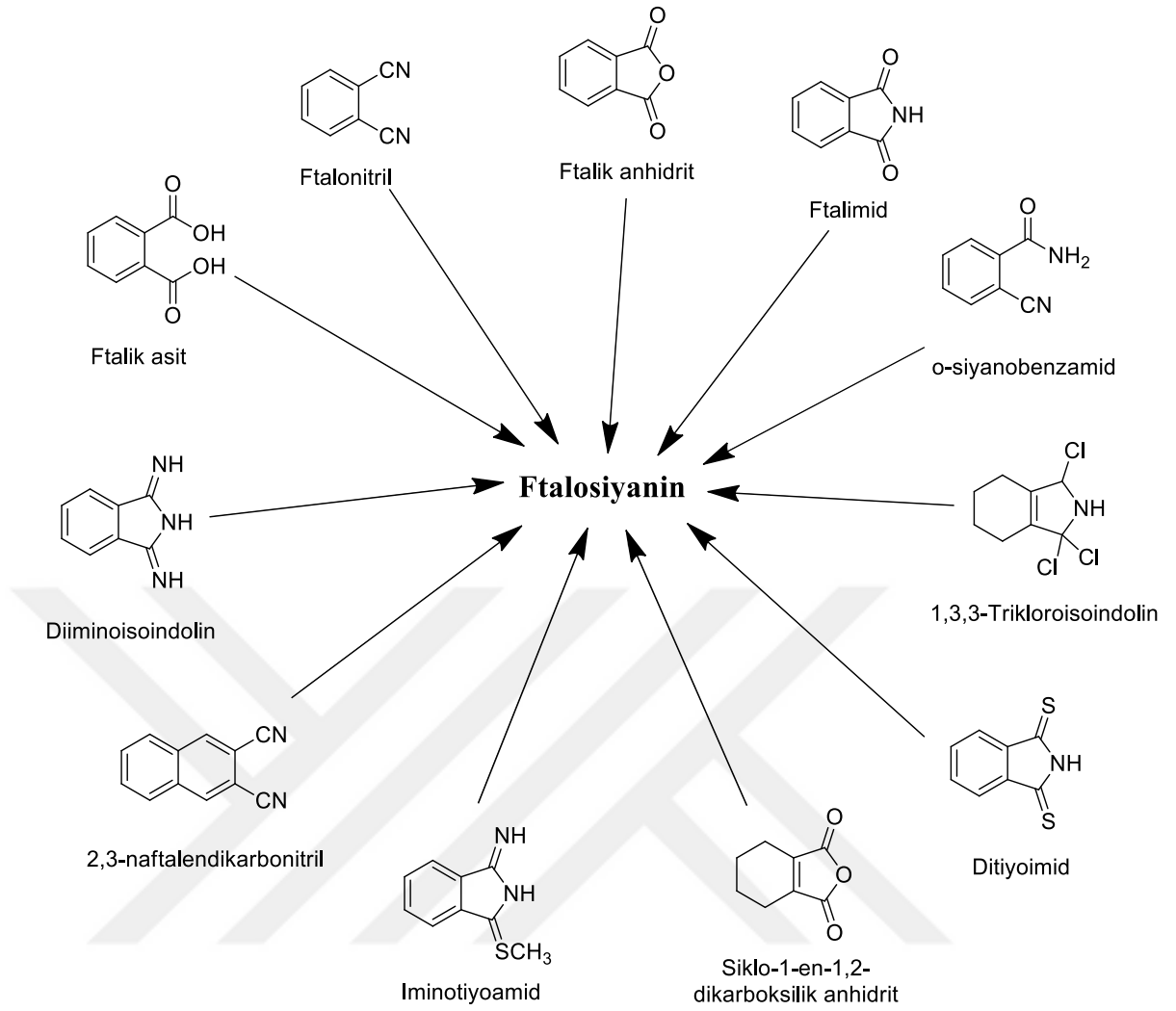
Ftalosiyaninlerin yapısındaki süstitüe olmamış benzen halkaları, aromatik bölgede aynı yoğunlukta piklere neden olur. Süstitüe benzen halkaları ise içerdikleri grupların elektron alıcı veya verici özelliklerine bağlı olarak piklerin yüksek veya düşük alanlara kaymasına neden olurlar.

H_2Pc 'de, N-H bağındaki protonların yarılmaları, yüksek alanda gözlenir. Spektrumdaki geniş bantlar ve yüksek alan kayması eğilimleri, çözücü içinde ftalosiyaninin agregasyonu ile ilişkilidir. Daha seyreltik solüsyonlarla bu durum ortadan kaldırılabilir (Diesbach, 1928).

2.7.7 Ftalosiyanin Sentezi

2.7.7.1 Ftalosiyaninlerin başlangıç maddeleri

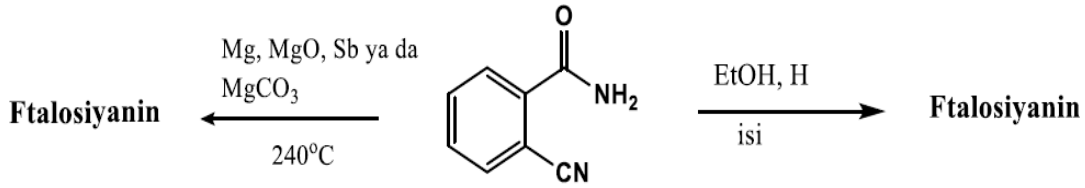
Pc'ler orto-dikarboksilik asit, o-siyanobenzamid, ftalik anhidrit, ftalik asit, ftalonitril, ftalimid ve diiminoizindolin gibi başlangıç maddelerinden sentezlenebilir (Şekil 2.45). Sentez için, başlangıç materyalinde orto süstitüsyon ve bu süstitüentlerle atomlar arasında bir çift bağ gereklidir.



Şekil 2.45 : Ftalosiyanin sentezi için bazı başlangıç maddeleri.

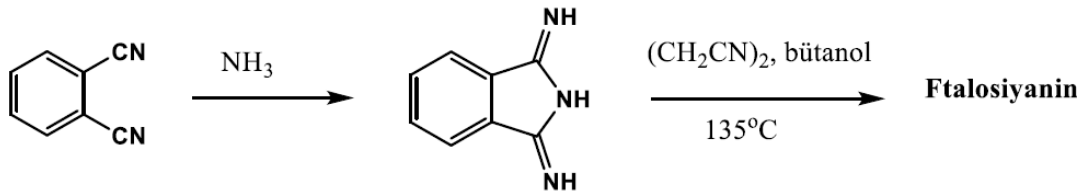
2.7.7.2 Metalsiz fталosiyanin (H₂Pc) sentezi

1907'deki keşiflerinden bu yana, Pc bileşiklerinin hazırlanması için sentetik prosedürleri geliştirmek için sayısız girişimde bulunulmuştur. Bu girişimler, gerekli reaksiyon sıcaklıklarını düşürmeyi ve daha yüksek verimler elde etmeyi ve ayrıca hazırlaması kolay veya ticari olarak temin edilebilen başlangıç materyallerini kullanmayı amaçlamıştır. Linstead ve Lowe'un, başlangıç malzemesi olarak ftalonitril kullanımını rapor etmeleri önemli bir dönüm noktası olmuştur (Elvidge ve Linstead, 1955). H₂Pc sentezinde en yaygın kullanılan yöntem, ftalonitrilin (1,2-disiyanobenzen) siklotetramerizasyonudur. H₂Pc, o-siyanobenzamidin etanol içinde ısıtılması veya daha yüksek verimler için magnezyum veya magnezyum tuzları ile kaynatılmasıyla elde edilebilir (Şekil 2.46).



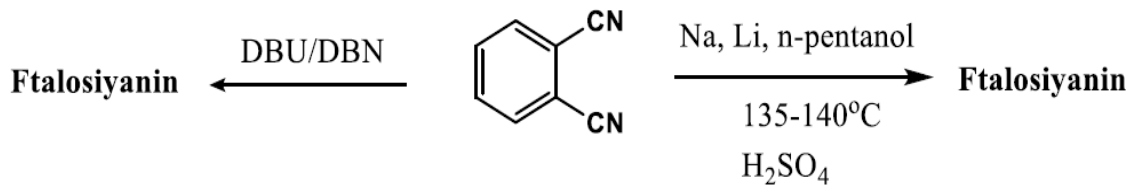
Şekil 2.46 : o-siyano benzamid kullanılarak metallsiz ftalosiyenin sentezi.

Ftalonitrilin amonyak ile reaksiyonundan oluşan 1,3-diiminoizindolin (1,2-diiminoizindolin) üzerinden H_2Pc sentezi bir diğer yöntemdir. Bunun için ortamda hidrojen verici bir katalizör olması gerekir (Şekil 2.47).



Şekil 2.47 : Diiminoizindolin kullanılarak ftalosiyenin sentezi.

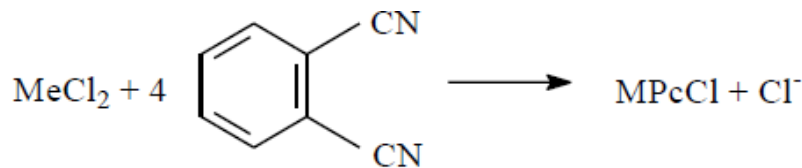
Siklotetramerizasyon reaksiyonu, bir eriyik veya pentanol çözeltisi içinde ya hidrokinon gibi bir indirgeyici ajan ya da 1,8-diazobisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi nükleofilik olmayan bir baz varlığında gerçekleştirilebilmektedir (Diesbaeh, 1923; Elvidge ve Linstead, 1955). Buna ek olarak, H_2Pc seyreltik sulu asit kullanılarak demetalasyona uğrayan Li_2Pc 'yi oluşturmak üzere pentanol içinde çözülmüş lityum metali varlığında ftalonitrilin reflüksü ile hazırlanabilir (Şekil 2.48) (Diesbaeh, 1923).



Şekil 2.48 : Ftalonitril kullanılarak ftalosiyenin sentezi.

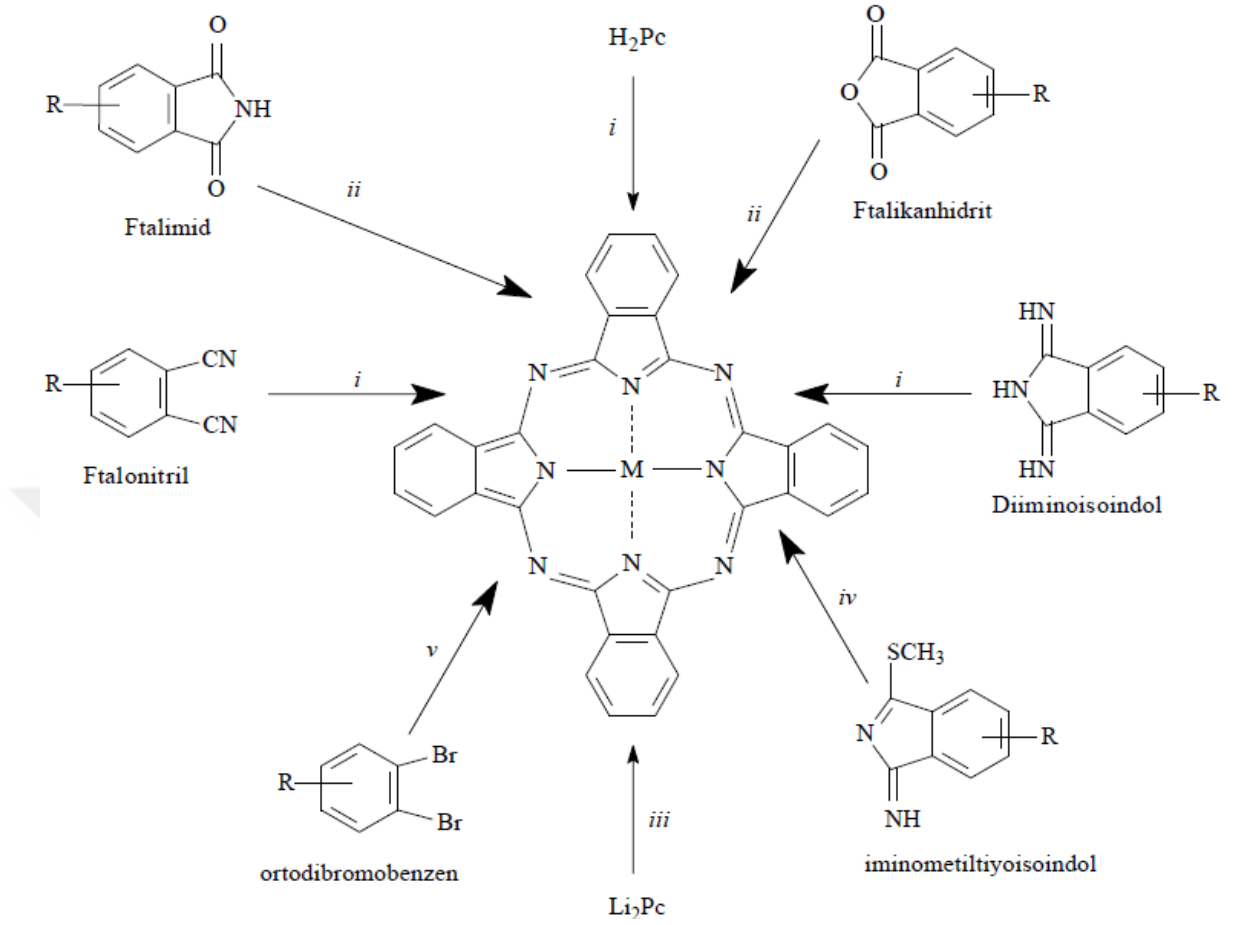
2.7.7.3 Metalli ftalosiyenin (MPc) sentezi

Metalli Pc sentezinde kullanılan bir yöntem aşağıdaki gibi ftalonitrilin uygun bir metal tuzu ile 180-190°C'de kinolin varlığında reaksiyonudur (Şekil 2.49).



Şekil 2.49 : Ftalonitrilin, metal veya metal tuzu ile reaksiyonunda ftalosiyenin sentezi.

Metalli ftalosiyanin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir (Şekil 2.50) (Robertson ve Woodward, 1937).



Şekil 2.50 : Metalli ftalosiyaninlerin sentez yöntemleri.

Metalli ftalosiyaninler aşağıdaki yöntemler ile sentezlenebilmektedir (Şekil 2.50):

- Metalsiz ftalosiyaninlere istenilen metal ilavesiyle (Çözücüler (Kinolin, Etilen glikol, DMAE), Susuz Metal tuzları)
- Ftalimid veya ftalik anhidrit yapılarının nitrobenzen veya triklorbenzen, gibi yüksek kaynama noktalı çözücülerde üre ve metal tuzları ile molibdat katalizörü yardımıyla kaynatılmasıyla
- Li_2Pc 'yi etanol içinde kaynatarak. Burada lityum yerine istenilen metal kullanılarak metalle ftalosiyanin elde etmek mümkündür.
- İminometiltiyoisindol yapısının DMF içerisinde $-15, -20\text{ }^{\circ}C$ 'de $Zn(Ac)_2$ tuzu ile reaksiyonu,
- Ortodibromobenzen pridin veya DMF çözüsü içinde $CuCN$ varlığındaki reaksiyonunda sadece $CuPc$ oluşur (Özdemir ve Özgüney, 2017).

2.7.8 Ftalosiyanin kullanım alanları

Ftalosiyaninler (Pc'ler), geleneksel kullanım alanlarına ek olarak olağanüstü elektronik ve optik özellikleri sayesinde malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında da kullanılmaktadırlar. Ayrıca kimyasal sensörler, organik ince film transistörler (OTFT'ler), organik alan etkili transistörler (OFET'ler), boya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler), hibrit fotovoltaik teknolojileri, organik güneş pilleri ve perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi uygulanma alanları da bulunmaktadır (Zanotti ve diğ., 2020).

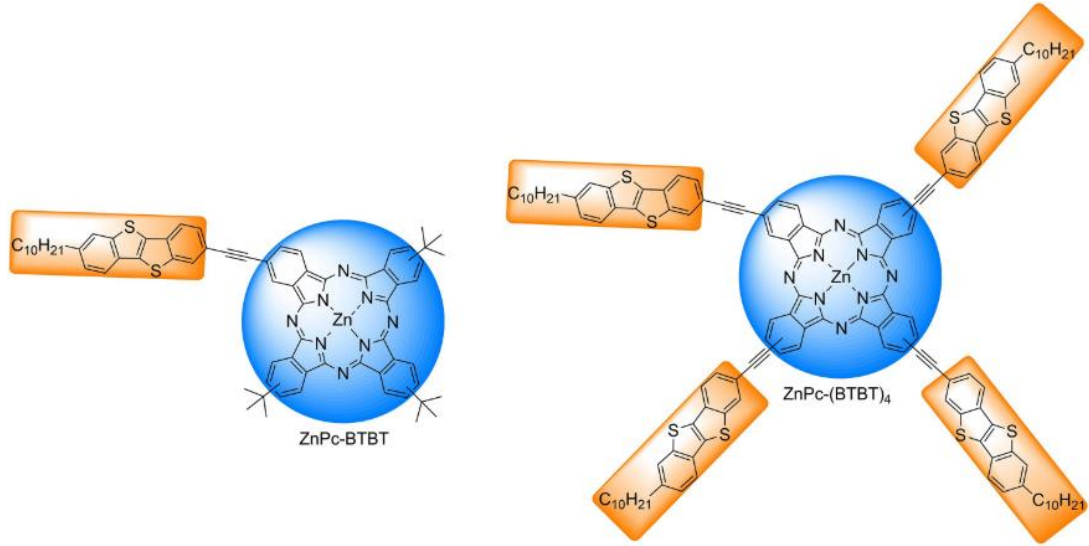
Ftalosiyaninler (Pc'ler) ve metal kompleksleri (MPc'ler), uzak kırmızı / IR'ye yakın dalga boyu bölgelerindeki (genellikle Q-bandı olarak adlandırılan) yoğun soğurma bantları nedeniyle DSSC'lerde duyarlılaştırıcı olarak veya yüksek boşluk hareketliliği nedeniyle OPV'lerde p-tipi donörler olarak kullanılmaktadırlar (Wu ve diğ, 2016; Yamamoto ve diğ, 2017).

Metal ftalosiyaninler ve bunların türevleri, yüksek boşluk hareketlilikleri, mükemmel termal ve kimyasal kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle optoelektronik cihazların verimliliğini ve karallığını artırmak için de kullanılırlar (Lee ve diğ, 2021).

2.7.9 Ftalosiyanin perovskit güneş hücrelerinde kullanımı

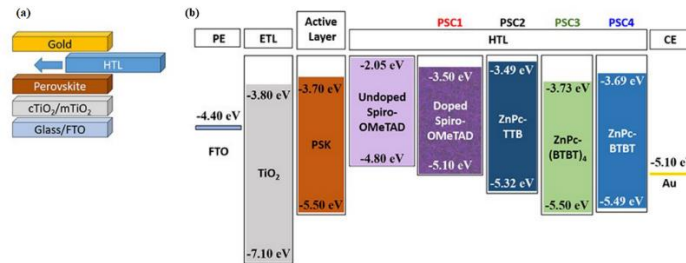
Metal ftalosiyaninler (MPc'ler) sentez kolaylığı ile bağlantılı olarak düşük üretim maliyeti, nispeten yüksek boşluk hareketliliği ve yüksek hidrofobikliğin yanı sıra mükemmel kimyasal, termal ve foto kararlılık gibi bazı benzersiz özelliklerinden dolayı, ince film transistörlerinde ve organik güneş pillerinde p-tipi yarı iletkenler olarak yoğun şekilde kullanılırlar (Jiang ve diğ, 2019). Bunlar da onları PSC'ler için ilgi çekici bir HTM sınıfı haline getirir (Dong ve diğ 2019). Çözelti ile işlenebilir süstitüe MPc'ler, perovskite güneş pilleri için oldukça uygun HTM'lerdir (Dong ve diğ, 2019; Gao ve diğ, 2016). Ftalosiyaninlerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri, PSC'lerde HTM tabakası olarak kullanımlarında onları avantajlı hale getirmektedir.

Perovskit güneş pillerinde Pc'lerin HTM olarak kullanımı ilk olarak 2015 yılında rapor edilmiştir. Bakır ftalosiyanin (CuPc) Kumar ve arkadaşları tarafından vakumlu termal buharlaştırma ile HTM olarak perovskit güneş pillerine uygulanmış ve %5,0'lık bir PCE elde edilmiştir (Matsuo ve diğ, 2020).



Şekil 2.51 : ZnPc-BTBT ve ZnPc-(BTBT)₄ moleküllerin kimyasal yapıları.

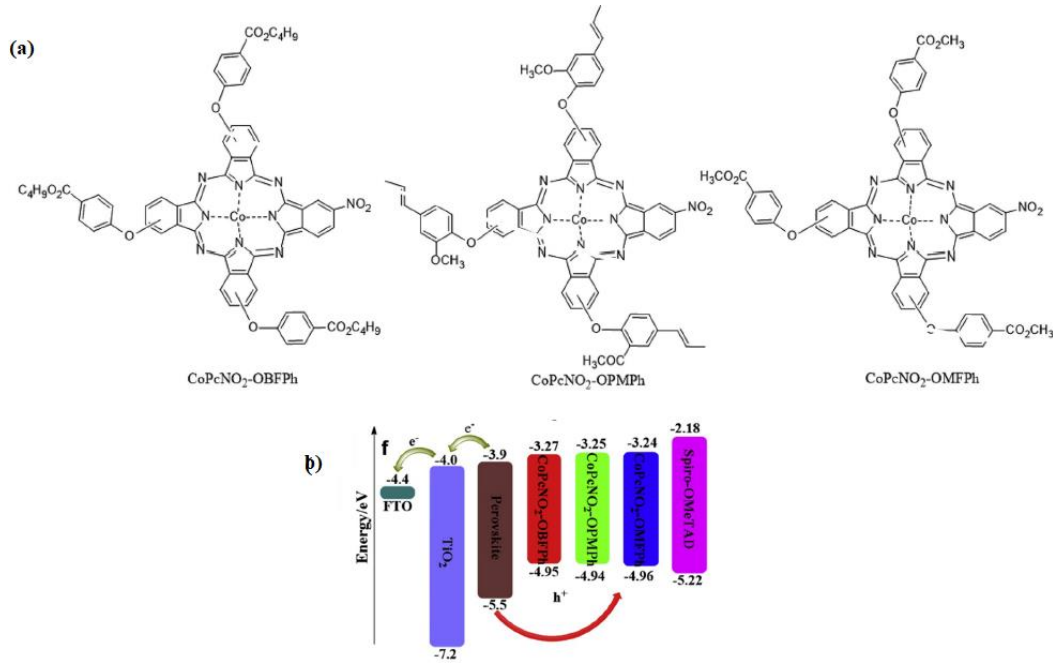
2020 yılında Zanotti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, zengin π -konjuge sistemine sahip çinko ftalosiyeninler sentezlenmiş (ZnPc-BTBT ve ZnPc-(BTBT)₄) (Şekil 2.51) ve karışık halide hibrit perovskit tabanlı güneş pilinde HTM olarak kullanılmışlardır (Şekil 2.52). 100 mA cm⁻² standart AM 1.5 G güneş aydınlatması altında yapılan testlerde ZnPc-(BTBT)₄, yüksek fotovoltajik performans göstermiş ve %14,13'e varan yüksek güç dönüştürme verimliliğini sağlamıştır (Zanotti ve diğ., 2020).



Şekil 2.52 : Perovskit güneş pili mezoskopik yapısı; (b) Test edilen güneş pili yapılarında yer alan malzemelerin enerji bandı diyagramının şematik gösterimi.

2019 yılında yapılan bir çalışmada alkoksi grupları ile süstitüe ftalosiyeninlerde süstitüe grupların Pc'nin HOMO seviyesinin perovskitin değerlik bandının üzerinde yer almasını sağladığı bildirilmiştir (Kang ve diğ., 2019). Bu bağlamda Guo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise periferik konumlarında nitro ve (4-butilformat)fenoksi, (4-propenil-2-metoksi) fenoksi veya (4-metilformat)fenoks hacimli gruplarını taşıyan üç yeni asimetrik kobalt ftalosiyenin (CoPcNO₂-OBPh, CoPcNO₂-OPMPh, CoPcNO₂-OMFPh) sentezlenmiş ve perovskite güneş pillerinde (PSC'ler) katkı maddesi içermeyen boşluk taşıma malzemeleri olarak başarıyla

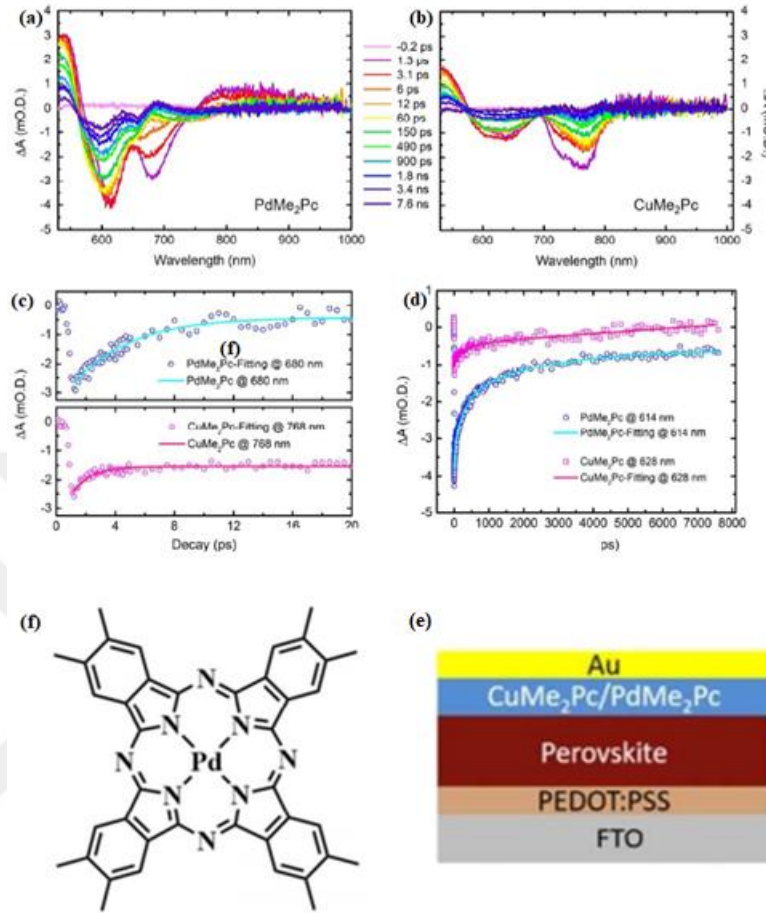
uygulanmıştır. Çalışmada ayrıca, farklı sübstituentlerin ftalosiyenin özellikleri üzerindeki etkisi de araştırılmıştır (Şekil 2.53). Perovskit güneş pilleri, FTO / TiO₂ (kompakt) / TiO₂ (mezogözenekli) / perovskit / HTM (boşluk taşıyıcı materyal) / Au yapısıyla üretilmiştir. CoPcNO₂-OBFPh temelli cihaz %13,91'lik yüksek bir verimlilik göstermiştir. CoPcNO₂-OBFPh bazlı cihazın uzun vadeli kararlılık testinde %50 bağıl nemli havada 1008 saat boyunca diğer iki ftalosiyeninden çok daha yüksek olan başlangıç veriminin %75'ini koruduğu tespit edilmiştir. Ancak aynı koşullarda Spiro-OMeTAD cihazı ile ilk verimliliğinin sadece %20'si korunabilmiştir. Cihazın kararlılığında böylesine belirgin bir gelişmenin, ftalosiyenlerin olağanüstü kararlılığı ve nem geçirmezlik performansı ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir (Guo ve diğ., 2020).



Şekil 2.53 : (a) Kobalt ftalosiyenin boşluk taşıma malzemelerinin yapısı; (b) Ftalosiyenin HTM'leri ile perovskit güneş pillerinin enerji seviyesi diyagramı.

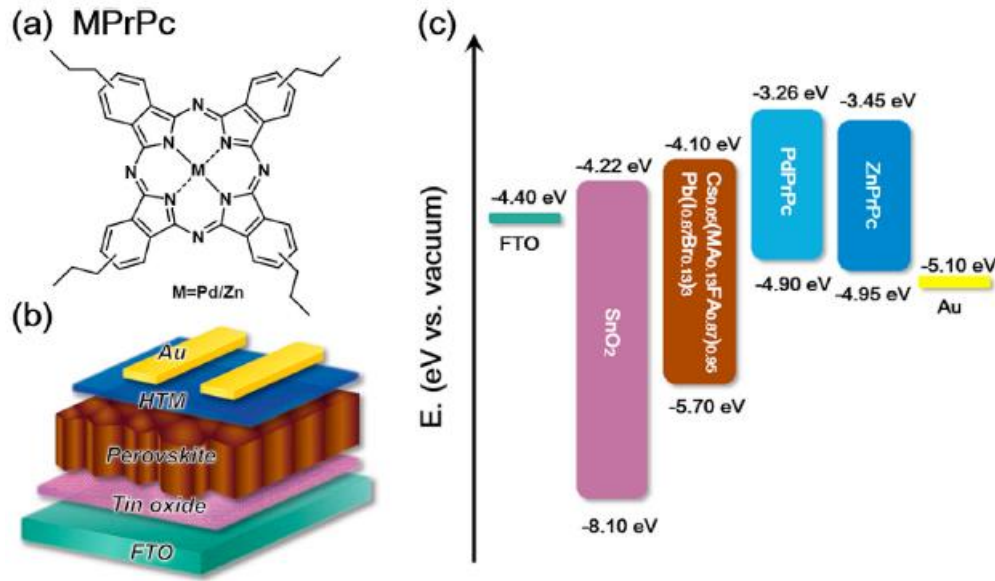
2017 yılında Zheng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bu kez oktametil sübstitüe paladyum ve bakır ftalosiyenler sentezlenmiş ve (MMe₂Pc), HTM olarak PdMe₂Pc'nin kullanıldığı perovskite güneş pilinin verimliliği bakır temelli pilden daha yüksek ölçülmüştür. Ağır Pd atomunun eklenmesinin, malzemeye daha uzun bir taşıyıcı ömrü sağladığı ve hareketliliğini önemli ölçüde azaltmadığı tespit edilmiştir. PdMe₂Pc, CuMe₂Pc'den daha uzun bir taşıyıcı difüzyon uzunluğu göstermiş, böylece yük rekombinasyonunu azaltmış ve cihaz verimliliğini artırmıştır (Şekil 2.54). Gerçekten de, MPc HTL'lerin boşluk çıkarma ve taşıma kabiliyetini arttırmak için

halkaya daha ağır atomların eklenmesinin etkili bir strateji olduğu görülmüştür (Zheng ve diğ, 2017).



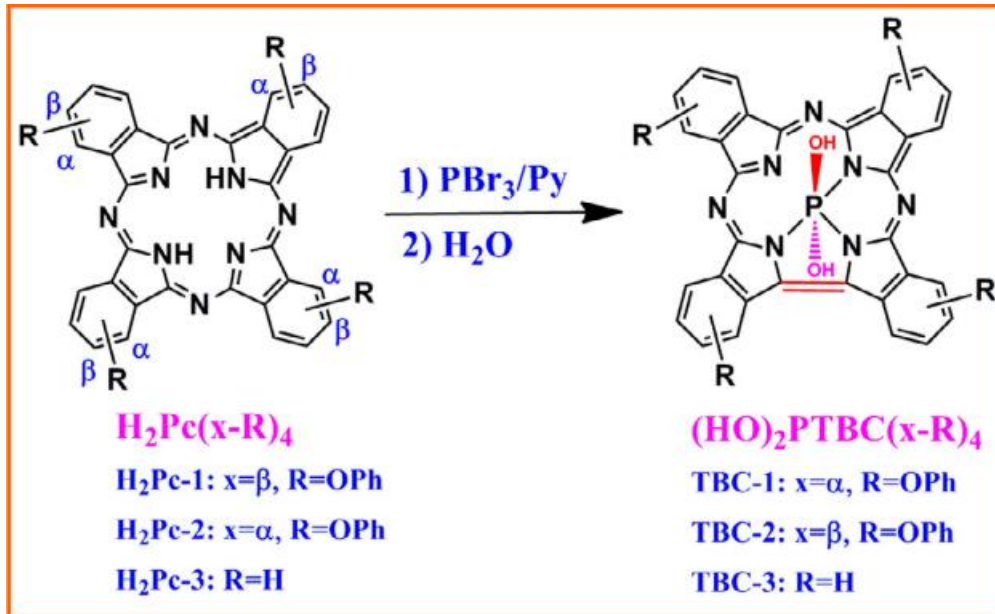
Şekil 2.54 : (a) PdMe₂Pc ve (b) CuMe₂Pc' nin TA spektrumları gelişimi; (c) 680 nm'de (üst panel) PdMe₂Pc'nin ve 768 nm'de (alt panel) CuMe₂Pc'nin kinetik izleri; (d) 614 nm'de PdMe₂Pc ve 628 nm'de CuMe₂Pc'nin kinetik izleri. (f) ftalosiyanın (PdMe₂Pc) yapısı (e) incelenen PSC'lerin şematik cihaz mimarisi.

2021 yılında Li ve grubu tarafından yapılan çalışmada bu kez tetrapropil sübstitüe PdPrPc ve ZnPrPc sentezlenmiş ve HTH olarak kullanılarak düzlemsel n-i-p yapısında PSC'ler üretilmiştir. (Şekil 2.55). MPc halkasına propil zincirinin eklenmesi, malzemelerin organik çözücülerdeki çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmıştır ve HTL'nin dönel kaplama yoluyla hazırlanmasını kolaylaştırmıştır. Merkezi metallerin cihaz performansı üzerindeki etkisi araştırılmış ve PdPrPc'nin kullanıldığı cihazların (%18,09), ZnPrPc kullanılan cihazlardan (%16,15) daha yüksek bir PCE sergileği tespit edilmiştir (Li ve diğ, 2021).



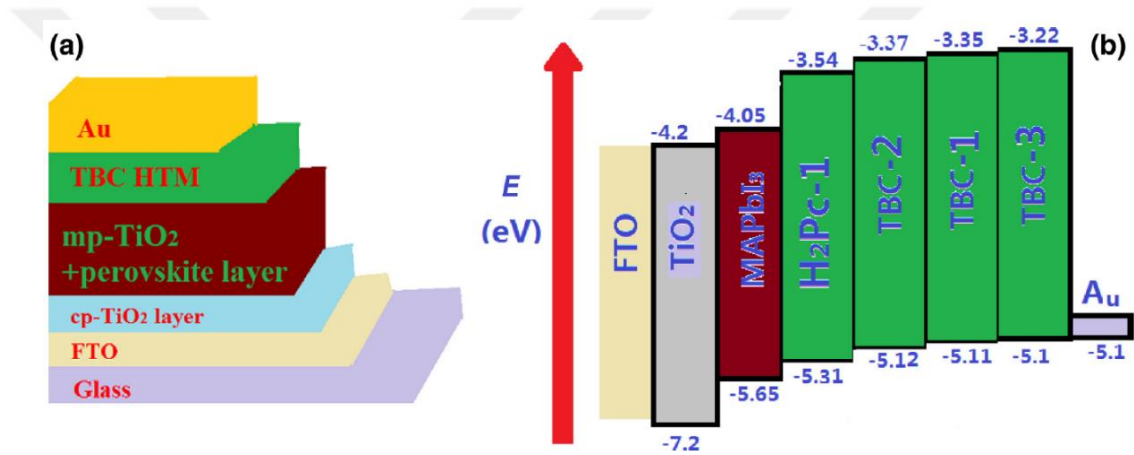
Şekil 2.55 : (a) MPrPc'nin kimyasal yapısı; (b) incelenen PSC'lerin konfigürasyonu; ve (c) çalışmada kullanılan malzemelerin şematik enerji bant diyagramı.

Fosforlu tetrabenzotriazacorrole (TBC) ve onun iki çözünür türevi (TBC-1 ve TBC-2) sentezlenerek (Şekil 2.56) ilk kez MAPbI₃ perovskit güneş pillerinde (PSC'ler) katkısız boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) olarak Zhang ve çalışma arkadaşları tarafından kullanılmıştır. PSC'lerdeki performansları ölçmüş ve Spiro-OMeTAD ve perovskit güneş hücresinde kullanılan ilk ftalosiyanininler ile performansları karşılaştırmıştır. HTM'lerle ilgili temel özellikler de incelemiştir.



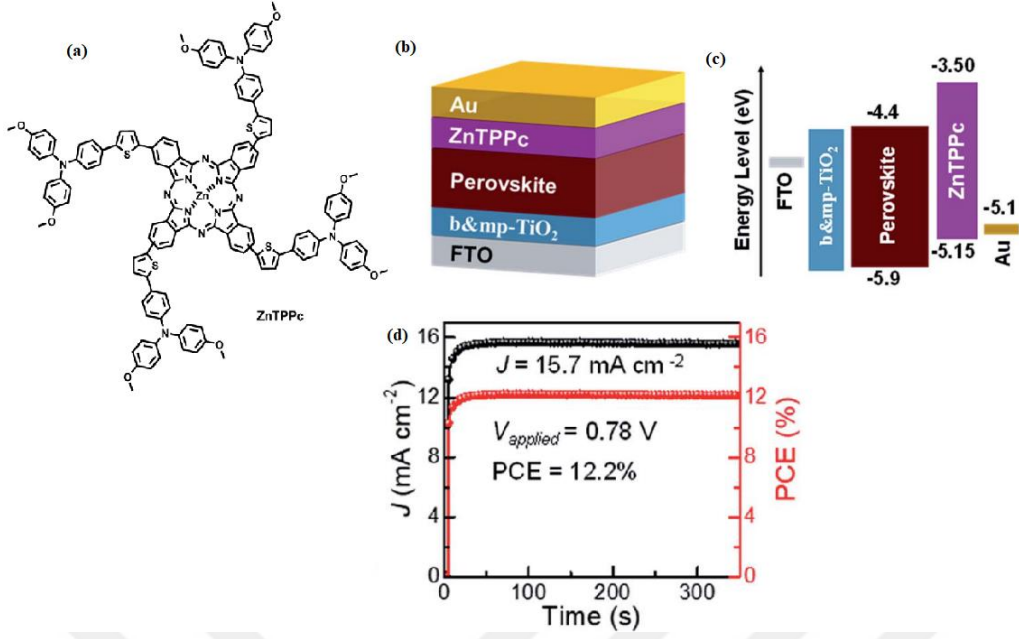
Şekil 2.56 : TBC bileşikleri için moleküler yapılar ve sentetik yol.

Bu malzemeler, Spiro-OMeTAD ve perovskit güneş hücresinde kullanılan ilk ftalosiyaninden çok daha yüksek boşluk taşıma hareketliliği ve daha geniş ışık absorblaması sergilemiştir. (Şekil 2.57). TBC'ye dayalı katkısız mezoskopik güneş pili cihazları, ortam koşulları altında iyi uzun vadeli kararlılık ile birlikte %16,2'ye varan (100 mW cm^{-2} aydınlatma, AM 1,5 G'de ölçülen) umut verici bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) sergilemiştir. TBC kullanılarak gözlemlenen %16,2'lik bu PCE, katkısız Spiro-OMeTAD kullanılarak gözlemlenen %11,2'den oldukça yüksektir ve ayrıca perovskit güneş hücresinde kullanılan ilk ftalosiyaninde gözlemlenen %8,70'den çok daha iyidir. Sübstitüentlerin konumuna göre ise aynı koşullar altında α -süstitüe TBC-1'in β -süstitüe TBC-2'den (PCE %11,4) ve süstitüe edilmemiş TBC-3'ten (PCE %6,81) daha iyi bir HTM olduğu bulmuştur (Zhang ve diğ, 2020).



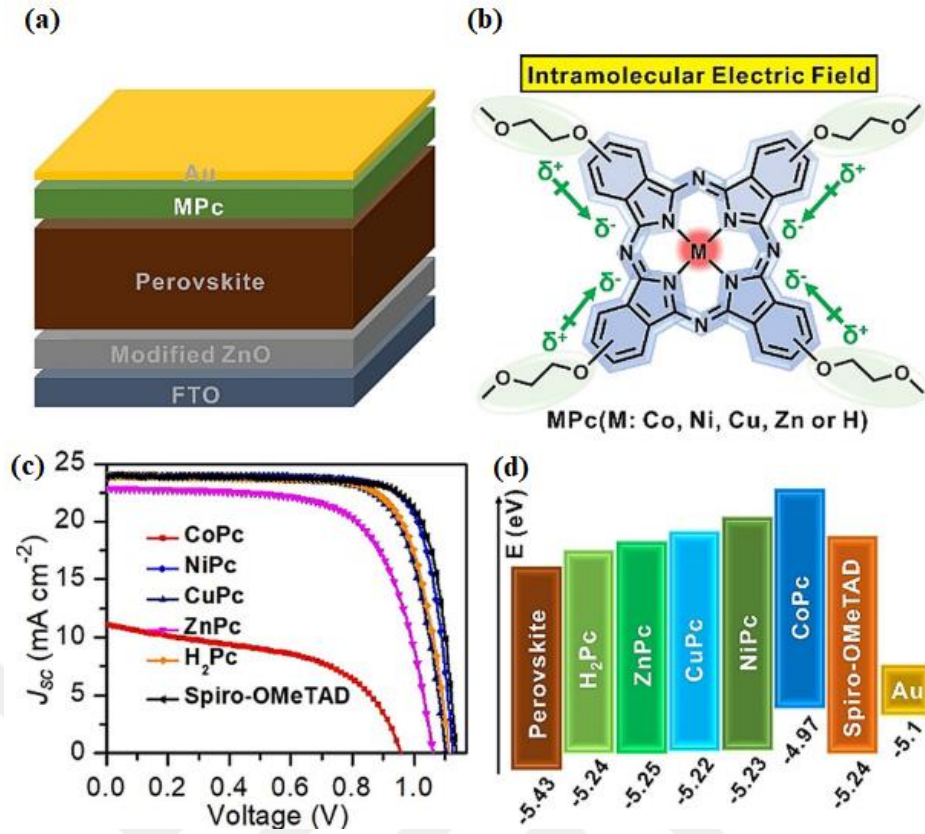
Şekil 2.57 : (a) Cihaz yapısı ve (b) enerji seviyesi diyagramı.

2020 yılında yaptıkları çalışmada Huang ve çalışma arkadaşları ZnTPPc adlı çinko(II) 2,9,16,23-tetra-tienil-metoksitriphenilamin-29H,31H ftalosiyanın bileşiğini sentezleyip karakterize etmişlerdir ve katkı maddesi içermeyen bir HTM olarak PSC'lerde entegrasyonu araştırmışlardır (Şekil 2.58). Özellikle, katkı maddesi içermeyen ZnTPPc temelli PSC'de %14,5'lik bir PCE ölçülmüştür. Özellikle, ticari öncü malzemelere dayanan ZnTPPc'nin kolay sentezi, onu yüksek kararlılığa sahip umut verici yeni bir HTM sınıfı yapmıştır (Wang ve diğ, 2017).



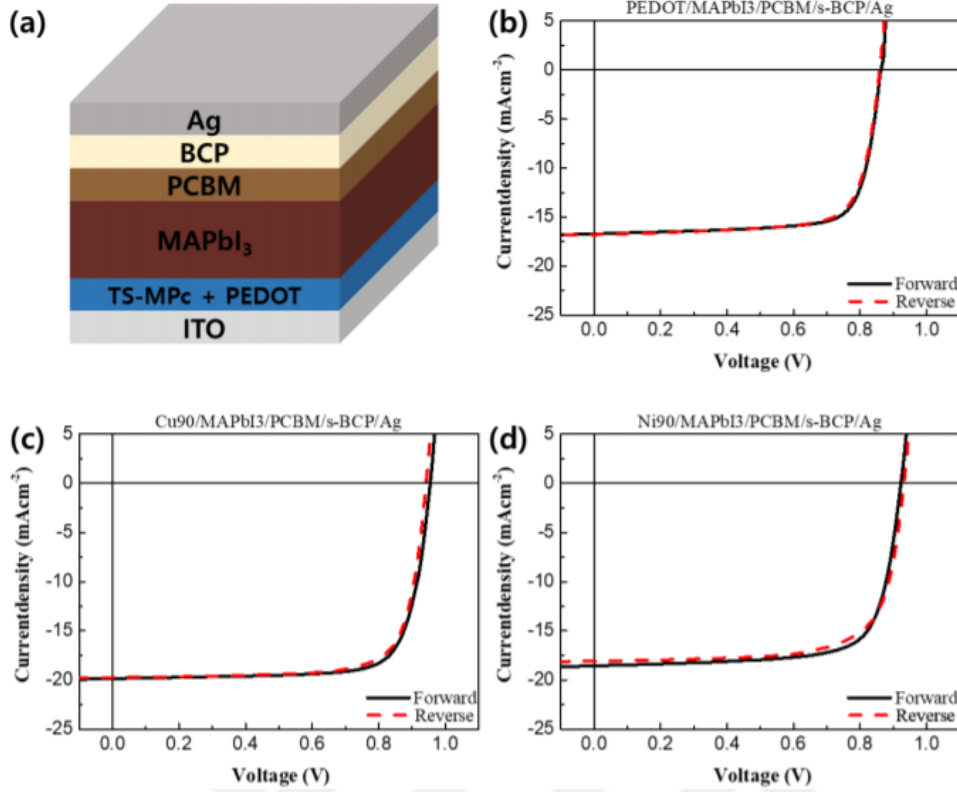
Şekil 2.58 : (a) ZnTPPc'nin kimyasal yapısı; (b) cihaz yapısı; (c) ZnTPPc ile PSC'lerin enerji seviyesi şeması; ve (d) HTM olarak ZnTPPc ile cihaz için maksimum güç noktasında kararlı durum güç çıkışı.

Yu ve çalışma arkadaşları dört metoksietoksi üniteli bir dizi MPc (CoPc, NiPc, CuPc, ZnPc ve H₂Pc, Şekil 2.59) tasarlanmış ve HTM olarak kullanmışlardır. NiPc'deki hem merkezi Ni atomu hem de sübstitüenlerde bulunan iki oksijen atomu ftalosiyanın halkasına daha fazla electron ile katkıda bulunmaktadır. Dolayısıyla kullanılan ftalosiyanınlar arasında en yüksek verimlilik %21,23 olarak NiPc temelli PSC'de ölçülmüştür. CoPc için -4,97 eV olan enerji seviyesi, perovskitin enerji seviyesinden çok daha yüksektir dolayısıyla pilin açık devre voltajı (V_{oc}) daha düşük çıkmıştır. NiPc, CuPc, ZnPc ve H₂Pc için enerji seviyeleri ise yaklaşık -5,23 eV olarak bulunmuştur (Yu ve diğ, 2021).



Şekil 2.59 : (a) HTM'ler olarak MPC'ler ile PSC'lerin şema gösterimi; (b) MPC'lerin yapıları ve molekül içi elektrik alanının yönü; (c) MPC'li PSC'lerin en iyi J-V eğrileri; ve (d) Perovskit ve MPC'lerin enerji seviyeleri.

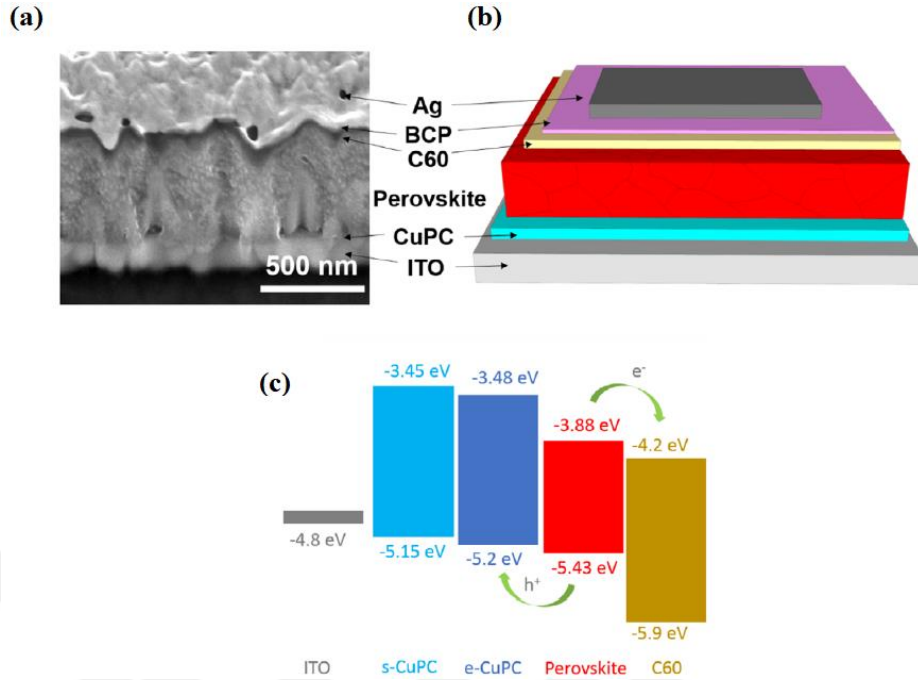
Yakın zamanlarda yapılan bir çalışmada ana HTL malzemesi olarak TS-MPc ve katkı maddesi olarak PEDOT: PSS kullanılarak bir TS-MPc: PEDOT: PSS karışık sistemde nano-ağ yapı oluşumu ilk defa rapor edilmiştir (Şekil 2.60). Nano ağ yapısı, uzun bambu yapraklarının bir bağlantısı gibi şekillenmiştir. Her ince film p-i-n tipi tersine çevrilmiş PSC'lerde HTL olarak kullanmıştır. Sonuç olarak, PEDOT: PSS destekli TS-CuPc'li cihaz %14,65 gibi yüksek bir güç dönüşüm verimliliği (PCE), 0,950 V açık devre voltajı (VOC) ve 19,861 mA cm⁻² kısa devre akım yoğunluğu (JSC) ve hem saf TS-CuPc (%7,99 PCE) hem de PEDOT: PSS (%11,02 PCE) ile karşılaştırıldığında %77,64 dolun faktörü (FF) sergilemiştir (Lee ve diğ, 2021).



Şekil 2.60 : Tersine çevrilmiş (p-i-n) yapı PSC'lerinin konfigürasyon şeması; (b)-(d) en iyi sonuçların hem ileri (siyah çizgi) hem de geri (kırmızı noktalı çizgi) taramalarında J-V eğrileri (b) PEDOT:PSS; (c) Cu90; (d) Ni90.

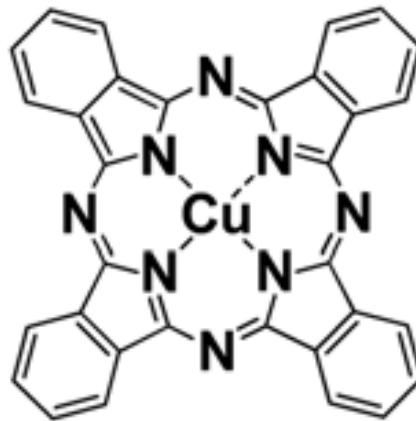
Tam vakumlu işleme kullanılarak verimli perovskit güneş pillerinin (PSC'ler) üretimi, boşluk taşıma katmanının (HTL) vakumla biriktirilmesindeki sınırlamalar nedeniyle zordur ancak 2021 yılında Tavakoli ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, vakum işleme için ideal bir alternatif HTL olarak bakır (II) ftalosiyenin (CuPC) kullanan ters çevrilmiş PSC'ler üretilmiştir (Şekil 2.61). Uygun optimizasyondan sonra, çözelti tabanlı CuPC'li cihazların PCE'lerinden (%16,8) çok daha iyi olan %20,3'lük bir güç dönüştürme verimliliğine (PCE) sahip bir PSC elde edilmiştir. Çözelti tabanlı cihazda CuPC'nin çözülmesi uzun zaman aldığından, buharlaştırma yaklaşımı hızlı işleme açısından daha avantajlıdır. Ek olarak, buharlaştırılmış CuPc HTL'ye sahip cihaz, 100 saat sonra sürekli aydınlatma altında sadece %9 PCE kaybı göstererek, muadili cihazından daha iyi ve mükemmel bir çalışma kararlılığı göstermiştir. Cihaz ihmal edilebilir bir histerezis göstermiştir. Tüm üretim süreçleri düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, esnek PSC'ler de ITO/PET substratlar üzerinde üretilmiş ve %18,68'lik bir PCE elde edilmiştir. 200 bükülme döngüsünden sonra, esnek cihaz mükemmel esnekliğini gösteren ilk PCE değerinin %87,5'ini korumuştur. Burada,

büyük verimlilik ve kararlılıkla tamamen vakumla işleyen PSC'lerin üretimi için uygun bir HTL'nin rolü vurgulanmıştır (Tavakoli ve diğ, 2021).



Şekil 2.61 : (a) e-CuPC HTL ile PSC'nin kesitsel SEM görüntüsü; (b) İlgili cihazın şeması; ve (c) Her iki CuPC HTL'ye göre PSC cihazının bant diyagramı.

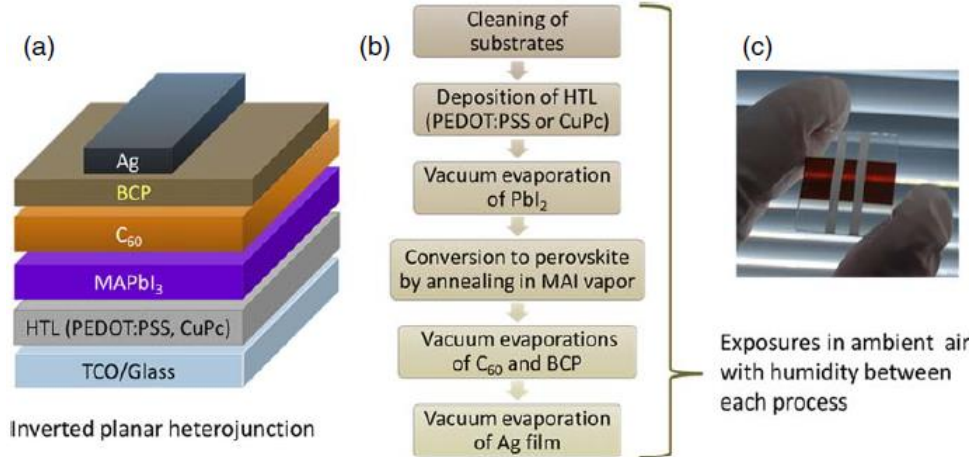
Tang ve Albrecht, 1975 yılında klorofil kullanarak organik güneş pillerini geliştirmişlerdir. 1986'da ise iki katmanlı bir p-n bağlantı sisteminde p-tipi katman olarak CuPc'yi (Şekil 2.62) tercih etmişlerdir. Uzun dalga boyu absorpsiyonu ve CuPc'nin iyi termal kararlılığı, %1'lik bir PCE'ye yol açmıştır (Matsuo ve diğ, 2020).



Şekil 2.62 : Bakır ftalosiyenin yapısı (CuPc).

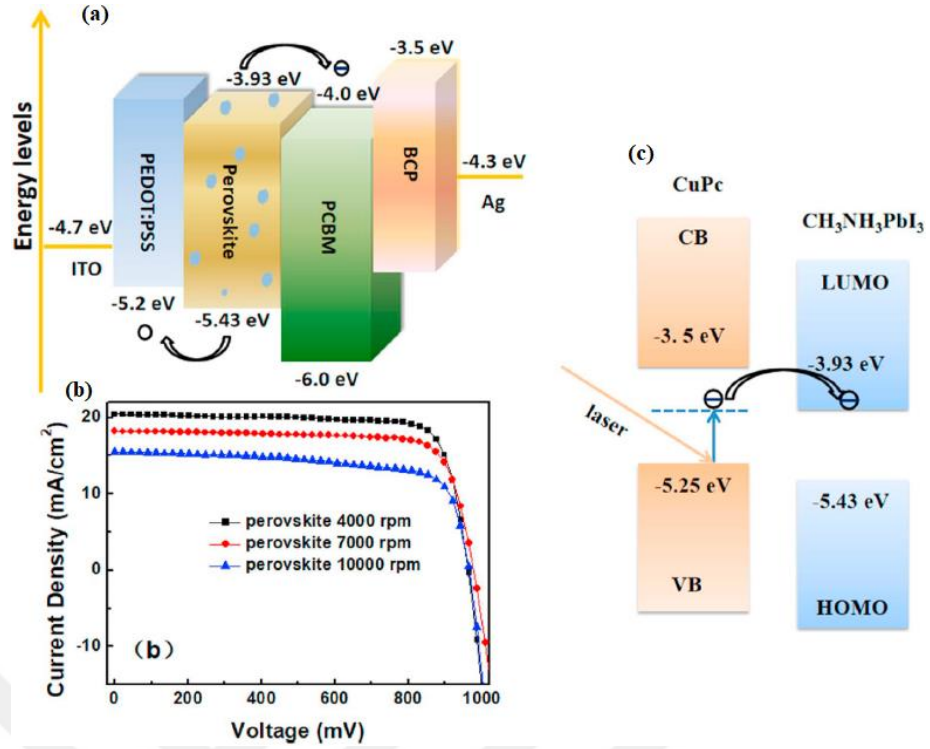
Literatürde Seto ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise HTL olarak PEDOT: PSS ve CuPc kullanarak buhar bazlı bir prosesle p-i-n tipi MAPbI₃ perovskit güneş pilleri için basit bir üretim yöntemi geliştirilmiştir. Burada güneş pilleri düşük yüzey

sıcaklığında ve işlem sırasında nemli ortam havasına maruz bırakarak üretmişlerdir. PEDOT: PSS ve CuPc'nin HTL olarak kullanıldığı cam/TCO/HTL/MAPbI₃/C₆₀/BCP/Ag kanfigürasyonunda bir cihaz yapısına (Şekil 2.63) üretim için kullanılmıştır. Tamamen buhar fazlı bir işlemle ve ucuz kaynak malzemeleri kullanarak, nemli ortam havası altında tersine çevrilmiş düzlemsel PSC'ler üretilmiş ve CuPc temelli güneş pilinin performansının HTL olarak PEDOT: PSS kullanılaninkine göre büyük iyileşme gösterdiği tespit edilmiştir (Seto, 2021).



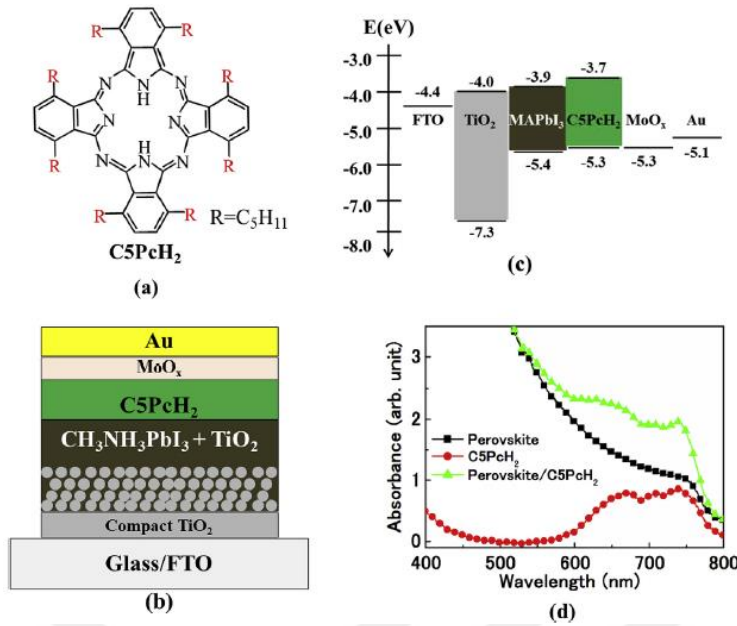
Şekil 2.63 : (a) Şematik p-i-n cihaz yapısı; (b) üretim süreci; ve (c) tamamlanmış bir güneş pilinin fotoğrafı.

Yakın zamanda yapılan çalışmalarda, yük taşıyıcı rekombinasyonu ve transfer koşullarını değiştirmek için ağırlıklı olarak perovskit ve CuPc arasındaki yük transfer süreci araştırılmıştır. CuPc ilaveli ve ilavesiz cihazların performansı aktif tabakanın kalınlığına göre incelenmiştir. Ultra ince perovskit bazlı güneş pilleri üretmek için, farklı CuPc konsantrasyonlarında perovskit çözeltisi biriktirmenin spin-kaplama işlemi 4000, 7000 ve 10000 rpm hızında kullanılmıştır. 10000 rpm hızında perovskit çözeltisinin biriktirildiği cihazlarda CuPc ile güneş pillerinin verimliliği büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Bu da CuPc ve perovskit arasındaki etkili yük transfer sürecine atfedilebilecek olan elektron-boşlukk çiftlerinin artan rekombinasyonu elde edilmiştir. Perovskit çözeltisinin 10000 rpm hızla kaplandığı cihaz için aktif tabakanın kalınlığı yaklaşık 150 nm olarak sonuçlanmıştır ve nihai cihazın verimliliği CuPc'nin kullanılmadığı cihazın %10,2 'lık verimine kıyasla yaklaşık %12.7 olmuştur. Ultra ince karışık perovskit film (10000 rpm perovskit film, %15 CuPc) bazlı cihaz, genel saf perovskit cihazına (4000 rpm saf perovskit film) göre %33 kalınlık ve %85 verimlilik sunar. Böylece, yük transfer etkisi ile yüksek verimli ve ultra ince perovskit bazlı güneş pilleri üretilmiştir (Şekil 2.64) (Xu ve diğ, 2021).



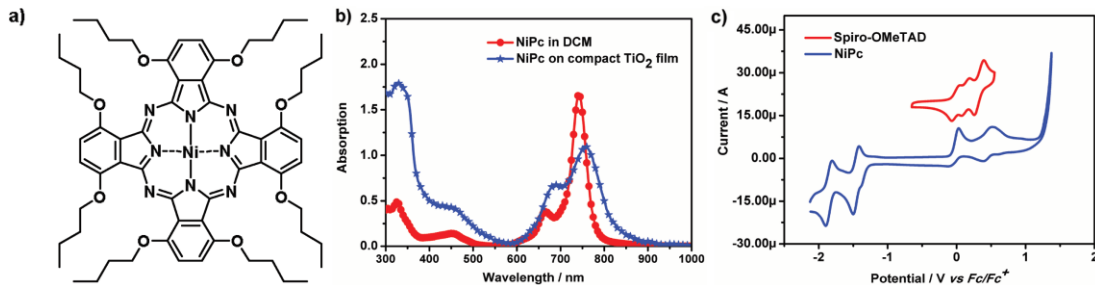
Şekil 2.64 : (a) Cihaz imalatında kullanılan malzemeler için cihaz şeması ve enerji seviyesi diyagramı; (b) 100 mW/cm² AM 1.5 G simüle edilmiş güneş aydınlatması altında 4000 rpm, 7000 rpm ve 10000 rpm hızlarında spin kaplama ile üretilen cihazların J-V özellikleri; ve (c) CuPc ve perovskit arasındaki enerji diyagramı ve yük transfer süreci.

Periferal olamayan süstitüe MPC'lerin HTL olarak kullanıldığı çalışmalarda literatürde mevcuttur. 2017 yılında Dao ve arkadaşları oktakis(n-pentil)-süstitüe metallsiz ftalosiyanın sentezlemiş ve PSC'ler (CH₃NH₃PbI₃) için katkı maddesi içermeyen HTM olarak kullanmışlardır (Şekil 2.65). 130 °C'de 10 dakika termal tavlama ile oluşturulan pil için %12,2'lik bir cihaz verimliliği elde etmiştir (Dao ve diğ, 2017).



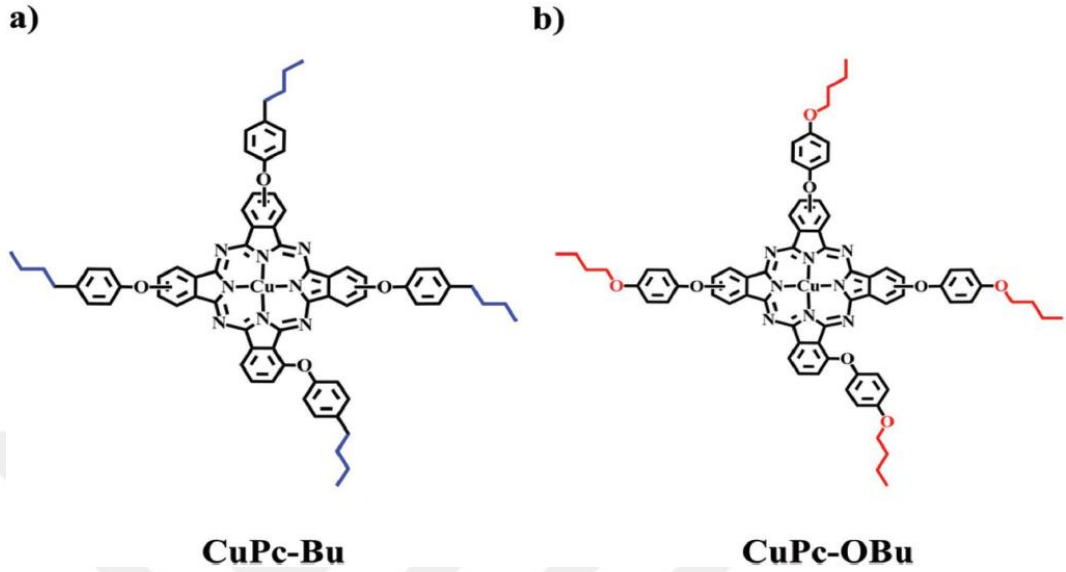
Şekil 2.65 : (a) C₅PcH₂'nin kimyasal yapısı; (b) cihaz mimarisi; (c) bu çalışmada kullanılan malzemelerin enerji diyagramları; (d) C₅PcH₂, perovskit ve perovskit/C₅PcH₂ heteroeklemlerinin absorpsiyon spektrumları.

Cheng ve arkadaşları, HTM olarak çözelti ile işlenebilir non-periferik oktabutoksi süstitüe nikelftalosiyanın (NiPc-(OBU)₈) sentezlemiş (Şekil 2.66) ve HTM olarak PSC'lerde başarıyla uygulamışlardır. Dikkatli arayüz modifikasyonu sayesinde, NiPc-(OBU)₈ ve vanadyum oksit (V₂O₅) entegre boşluk taşıma katmanları (HTL'ler) içeren PSC cihazları, 100 mW cm⁻² aydınlatmada bir V₂O₅ tampon katmanı kullanılması nedeniyle azaltılmış rekombinasyon kayıpları ile, ortalama %17,6 PCE sergilemişlerdir. Ancak tampon katman olmadan cihazların verimliliği çok daha düşüktü ve sadece %10,6'lık olarak ölçülmüştür. Daha yüksek kalınlığa ve kimyasal katkı maddelerine sahip HTM filmlerin kullanılması, verimliliği %17,9'a yükseltmiştir (Cheng ve diğ., 2017).



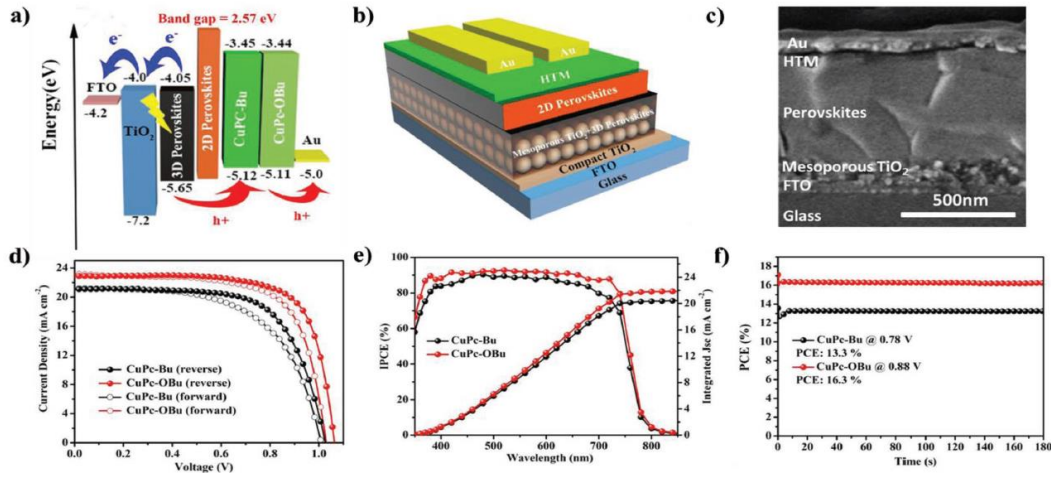
Şekil 2.66 : (a) NiPc-(OBU)₈'in kimyasal yapısı; (b) Diklorometan (DCM) solüsyonunda ve bir FTO/kompakt TiO₂ substratı üzerinde ince film şeklinde NiPc-(OBU)₈'in UV-vis absorpsiyon spektrumları; ve (c) DCM çözeltisinde NiPc-(OBU)₈ ve Spiro-OMeTAD'ın döngüsel voltametri, potansiyele karşı Fc/Fc⁺.

2019 yılındaki bir başka çalışmada, aynı grup iki yeni CuPc tabanlı HTM geliştirmiştir. Tampon tabakası olmadan ve katkı maddesi içermeyen CuPc-OBu temelli pil %17,6'lık bir PCE ile iyi bir performans göstermiştir (Şekil 2.67).



Şekil 2.67 : (a) CuPc-Bu ve (b) CuPc-OBu'nun moleküler yapıları.

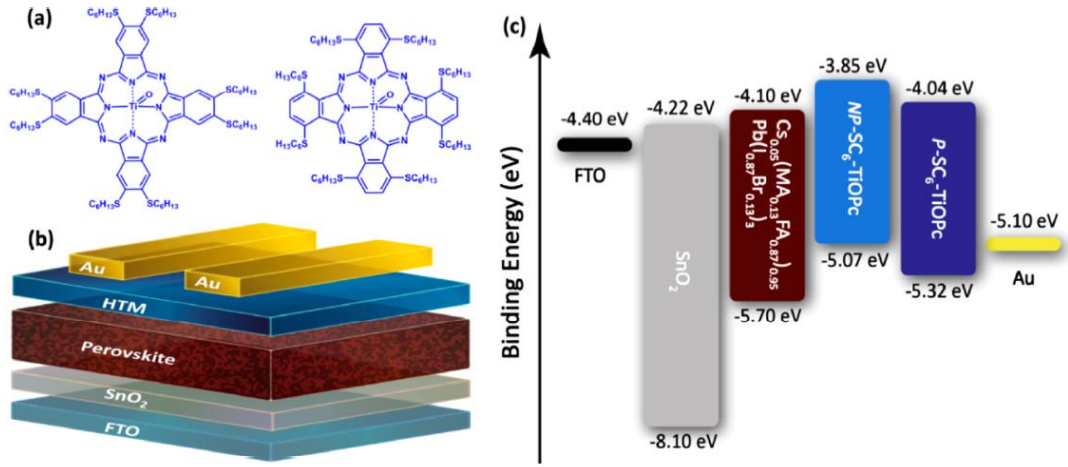
Bu çalışmada Pc halkalarının sübstitüentlerindeki yapısal değişimin, yük taşıma özelliğini ve güneş pili performansını düzenleyen ince filmlerde CuPc'nin moleküler düzenlemesi üzerindeki etkisini incelemektir. Özellikle, biri bütıl grupları (CuPc-Bu) ve diğeri bütoksi grupları (CuPc-OBu) olan bu iki CuPc'nin sübstitüentlerinde yalnızca küçük bir fark vardır. Bununla birlikte, CuPc-OBu sübstitüentlerine bütoksi gruplarının dahil edilmesinin, ince filmlerde moleküler sıralamanın ve boşluk taşıma kabiliyetinin yönlendirilmesi üzerinde önemli bir etkiye neden olduğu bulmuşlardır. Katkı maddesi içermeyen HTM'ler olarak CuPc-OBu kullanan optimize edilmiş PSC'ler (Şekil 2.68), tam güneş ışınımı altında (100 mW cm^{-2} , AM 1.5 G) en iyi PCE'yi %17,6 sağlamıştır. Bu, CuPc-Bu'ya dayalı cihazlardan önemli ölçüde daha yüksektir (%14,3). CuPc-OBu tabanlı cihazlar için çok daha iyi performans, esas olarak, üstün boşluk hareketliliği ile güçlü bir şekilde ilişkili olan daha etkili yük taşıma ve toplamaya bağlanmıştır. Ek olarak, katkı maddesi içermeyen CuPc-OBu HTM'lere dayalı kapsüllenmemiş PSC'lerin kararlılığı, katkılı Spiro-OMeTAD ile karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında %85 nemli (RH) ortam koşullarında ayrıca incelenmiştir. CuPc-OBu içeren cihazlar, 120 saat sonra ilk verimliliğin %84'ünü koruyarak çok daha iyi bir ortam kararlılığı sergilemiştir (Jiang ve diğ, 2019).



Şekil 2.68 : (a) PSC'lerde farklı bileşenlerin enerji seviyesi diyagramı; (b) incelenen PSC'lerin şematik cihaz mimarisi; (c) eksiksiz PSC cihazının kesitsel SEM görüntüsü; (d) HTM'ler olarak bozulmamış CuPc-Bu ve CuPc-OBu'ya dayalı PSC'lerin J-V özellikleri; (e) HTM'ler olarak saf CuPc-Bu ve CuPc-OBu'ya sahip PSC cihazlarının IPCE spektrumları; ve (f) Tam güneş ışığı altında 0,78 V (CuPc-Bu) ve 0,88 V (CuPc-OBu) maksimum güç noktası voltajlarına yakın ölçülen PSC'ler için zamanın bir fonksiyonu olarak stabilize PCE'ler.

Son olarak Quin Hu ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada, iki titanil ftalosiyanın (TiOPc) türevi tasarlamışlar ve düzlemsel n-i-p yapılı PSC'lerde katkı maddesi içermeyen HTM olarak uygulamıştır. Yeni geliştirilen TiOPc bileşikler, Pc halkasının periferel (P-SC₆-TiOPc) veya non-periferel (NP-SC₆-TiOPc) konumlarına bağlı sekiz n-heksiltiyo grubuna sahiptir. Hem P-SC₆-TiOPc hem de NP-SC₆-TiOPc HTM'ler süstitüent olarak aynı bağlı gruplara sahip olsalar da katı halde oldukça farklı özelliklere sahiptirler (Şekil 2.69). Katkı maddesi içermeyen titanyum temelli pillerin performanları tespit edilmiş ve NP-SC₆-TiOPciçeren pil için PCE, P-SC₆-TiOPc'ye dayalı PSC'lerden %10 daha yüksek olarak %16,87 olarak ölçülmüştür. Bu çalışma, periferel veya non-periferel konumlardaki süstitüentlerin, uzun vadeli kararlılığının yanı sıra cihaz verimliliği üzerinde süstitüentlerin büyük bir etkiye sahip olabileceğini göstermiştir. Deneysel ve hesaplamalı analizler ile, non-periferel konumlardaki NP-SC₆-TiOPc'nin P-SC₆-TiOPc'ye göre daha güçlü π - π etkileşimleri nedeniyle daha kompakt moleküler paketlemeye sahip olduğu, bunda boşluk çıkarma ve taşımada daha iyi kaliteye ve daha yüksek performansa sahip ince filmlere yol açtığı belirtilmiştir. NP-SC₆-TiOPc kullanan PSC'ler, etkileyici bir uzun vadeli kararlılık göstermiş ve kapsülleme olmadan 800 saat boyunca 25 °C ve %75 bağıl nemde depolamadan sonra ilk verimliliğin neredeyse %90'ını korumuştur. Litratürde non-periferel Pc tabanlı HTM'lerin PSC'lerde kullanıldığı az sayıda çalışma vardır ve

bu çalışma hem periferel hem de non-periferel süstitüe TiOPc'lerin HTM olarak kullanıldığı ilk araştırmadır (Hu ve diğ, 2019).



şekil 2.69 : (a) P-SC₆-TiOPc (solda) ve NP-SC₆-TiOPc'nin (sağda) kimyasal yapıları; (b) PSC yapısının şeması; ve (c) Malzemelerin şematik enerji diyagramı.



3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Sentezleri ve saflaştırılmaları kolay, düşük maliyetli aynı zaman da ısısal ve kimyasal olarak kararlı olan ftalosiyanimler son yıllarda perovskit güneş pillerinde HTM olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Perovskitin aktif tabaka ve ftalosiyanimlerin boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı cihazlarda hem ftalosiyanim halkasında hem de tabakalarda modifikasyonlar yapılarak cihaz performansı değiştirilebilmektedir. Bu da ftalosiyanimlere olan ilgiyi arttırmıştır. Metalli ftalosiyanimler uygun HOMO-LUMO bant aralıkları ve yarı iletken özellikleri ile organik güneş pilleri, hibrit güneş pilleri ve perovskit güneş pilleri gibi cihazlarda avantaja sahiptirler.

Ftalosiyanimlerin ince filmleri üretilirken genellikle çözelti bazlı teknikler kullanılmaktadır, az sayıdaki çalışmada ise termal buharlaştırma yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Dolayısıyla çözünürlüğü iyi olup, homojen ince film oluşturması ftalosiyanimler için aranan bir özelliktir. Ftalosiyanimlerin termal ve mekanik kararlılıkları, hücre ömrünü artırması açısından önemli bir başka parametredir. Ftalosiyanimlerin HTL olarak PSC içerisinde kullanımı son beş yılda başlanmış olup halen araştırmalar sürdürülmektedir.

Son yıllarda, organik ışık yayan diyotlar, organik fotovoltaiik cihazlar (OPV'ler) ve perovskit güneş pilleri (PSC'ler) gibi optoelektronik cihazlarda önemli gelişmeler sağlanmıştır. Bu gelişmeler, yüksek boşluk hareketlilikleri, mükemmel kararlılıkları ve düşük maliyetleri nedeniyle özellikle metalli ftalosiyanimlerin optoelektronik cihazlarda kullanımına yönelik ilgiyi arttırmıştır. Metal ftalosiyanimler ayrıca yakın kızılötesi (NIR) ve IR bölgesinde absorpsiyon yapmaları ve uygun HOMO-LUMO enerji seviyeleri nedeniyle perovskit güneş pillerinde de boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadırlar.

Bu tez çalışmasında perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilecek, diklorobenzeniyol grupları taşıyan non-periferale tetra süstitüe çinko, bakır, mangan, kobalt ve titanyum (Zn, Cu, Mn, Co ve Ti) ftalosiyanimlerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, 3-[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) başlangıç maddesi hazırlanmıştır. Karakterizasyonu yapılan ftalonitril bileşiğinin (2)

Çinko, bakır, mangan ve kobalt tuzları ile DBU varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyanimlere (3, 4, 5, 6) geçilmiştir. Titanyum ftalosiyanim (7) sentezinde DBU yerine üre kullanımıştır. Sentezlenen ftalosiyanimlerin perovskit dostu çözücülerde çözünüp znmediklerinin tespiti için çözünürlük denemeleri yapılmış ve tetrahidrofuran (THF), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve klorobenzende gibi çözücülerde çözündükleri tespit edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin (2-7) yapıları ¹H-NMR, FT-IR, kütle ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.



4. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrofotometresi	: Scinco UV/ Vis spektrofotometre
^1H NMR Spektrometresi	: NMR (500 MHz-Agilent)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS

4.2 Kullanılan Maddeler

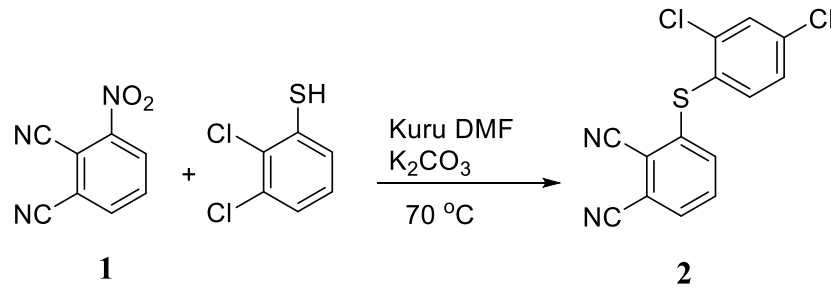
3-nitroftalonitril, 2,4-diklorobenzeniyol, çinko asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), bakır(II)klorür (CuCl_2), mangan(II)klorür (MnCl_2), kobalt klorür (CoCl_2), titanyum tetra(izopropilat) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), üre, potasyum karbonat (K_2CO_3), metanol, n-pentanol, dimetil formamid (DMF), hekzan, diklorometan (CH_2Cl_2), tetrahidrofuran (THF), klorobenzen, azot gazı, sodyum bikarbonat (NaHCO_3), sodyum sülfat (Na_2SO_4).



5. DENEYSEL KISIM

5.1 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril sentezi (2)

3-nitroftalonitril (1 g, 5,78 mmol) ve 2,4-diklorobenzentiylol (1,1 mL, 8,66 mmol) 40 mL kuru N, N-dimetilformamid (DMF) içerisinde üç boyunlu bir balonda azot atmosferi altında karıştırılır. Ardından 2,39 g (17,33 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) 2 saat boyunca porsiyonlar halinde eklenir ve reaksiyon $70^\circ C$ 'de 96 saat azot atmosferinde karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı önce 400 mL buzlu suya dökülür. Oluşan çökelti süzülür, nötralleşene kadar suyla yıkanır ve kurutulur. Ele geçen katı kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Sabit faz olarak silica hareketli faz olarak DCM: hekzan (1:1) karışımı kullanılır. Kolon kromatografisinden elde edilen ürün etanol ile kristallendirilerek krem rengi saf ürün elde edilir. Verim: 1,58 g, (%72). E.N.= $148^\circ C$. $C_{14}H_6Cl_2N_2S$ (305,18 g/mol); IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3081 (Ar-H), 2229 ($C\equiv N$), 1568, 1547, 1442, 1371, 1290, 1140, 1097, 811; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ , ppm: 7.64 (t, 1H, Ar-H), 7.59 (d, 1H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.36 (d, 1H, Ar-H), 7.22 (d, 1H, Ar-H).

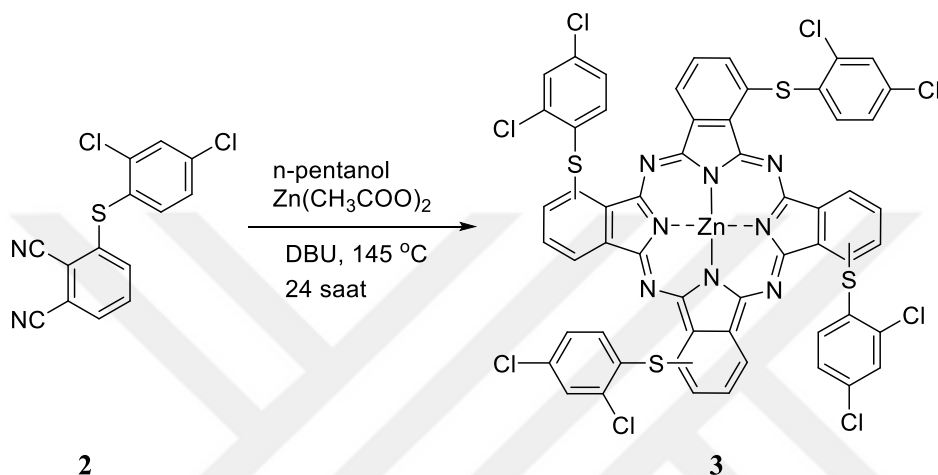


Şekil 5.1 : 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

5.2 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3)

4-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) (0,2 g, 0,6 mmol) ve $Zn(CH_3COO)_2$ (0,030 g, 0,16 mmol) bir tüpte 1-pentanol (1 mL) içerisinde karıştırılır. Karışımdan azot geçirilerek katalitik miktarda DBU ilave edilir. Reaksiyon $145^\circ C$ 'de 24 saatte gerçekleştirilir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma metanol ilave

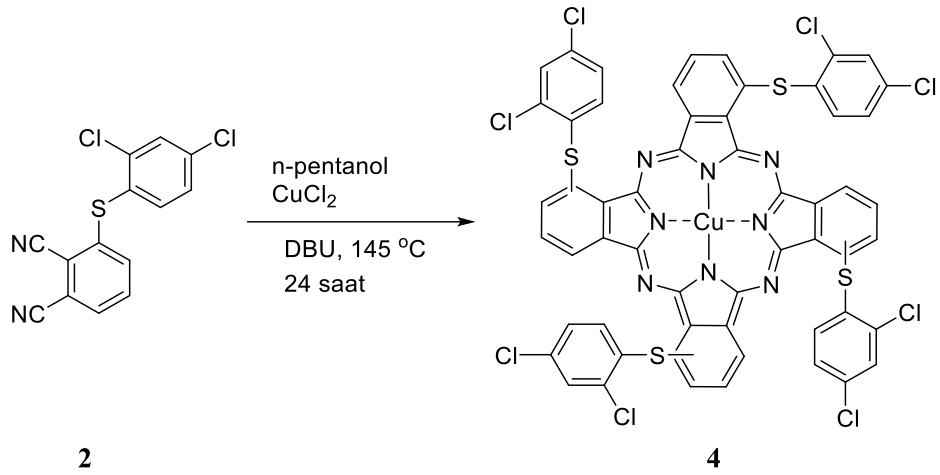
edilerek ürün çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti süzülüp yıkandıktan sonra kurutulur. Hedeflenen ürün DCM: hekzan (25:1) yürütücüsünde silika kolondan kromatografik yöntem ile saflaştırılır. Verim: 0,16 g, (%76). E.N.> 200°C; $C_{56}H_{24}Cl_8N_8S_4Zn$ (1286,08 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3059 (Ar-H), 1566, 1544, 1448, 1385, 1312, 1224 1095, 1031, 810; 1H NMR ($CDCl_3$): δ , ppm: 7,48 (m, 24H, Ar-H); UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 340 (4,58), 702 (5,08); MS (ESI): m/z 1285,77 $[M]^+$, 1348,88 $[M+K+Na]^+$, 1363,84 $[M+2K]^+$.



Şekil 5.2 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) bileşiğinin sentezi.

5.3 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (4)

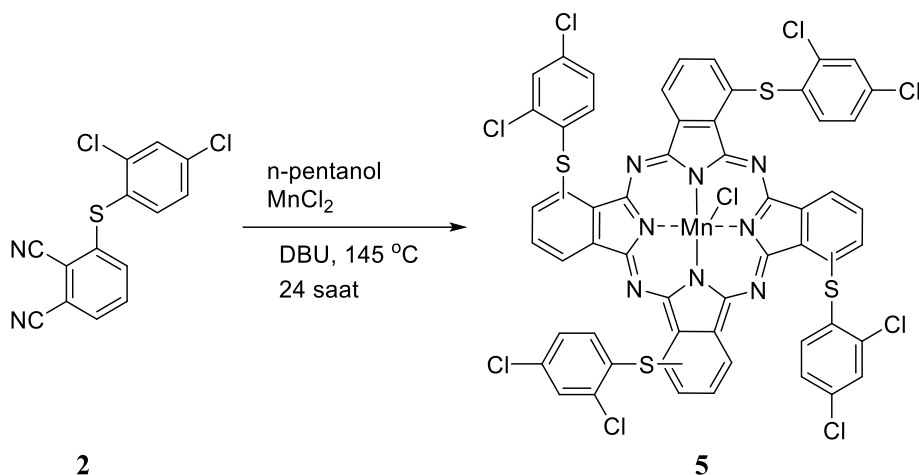
0,2 g (0,65 mmol) 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,022 g (0,16 mmol) $CuCl_2$ ve katalitik miktarda DBU 1 mL n-pentanol içerisinde azot atmosferinde 145°C'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır ve birkaç defa metanol ile yıkayıp kurutulur. Elde edilen yeşil renkli katı kolon kromotografinde (sabit faz silika) ilk önce methanol ardından DCM hareketli fazları kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,12 g (%57), E.N.>200°C, $C_{56}H_{24}Cl_8CuN_8S_4$ (1284,25 g/mol) IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3067 (Ar-H), 1565, 1448, 1365, 1310, 1216, 1096, 1024, 811; UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 335 (4,96), 704 (5,41); MS (MALDI-TOF): m/z 1284,88 $[M]^+$.



Şekil 5.3 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır(II) (**4**) bileşiğinin sentezi.

5.4 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato mangan(II) (**5**) klorür

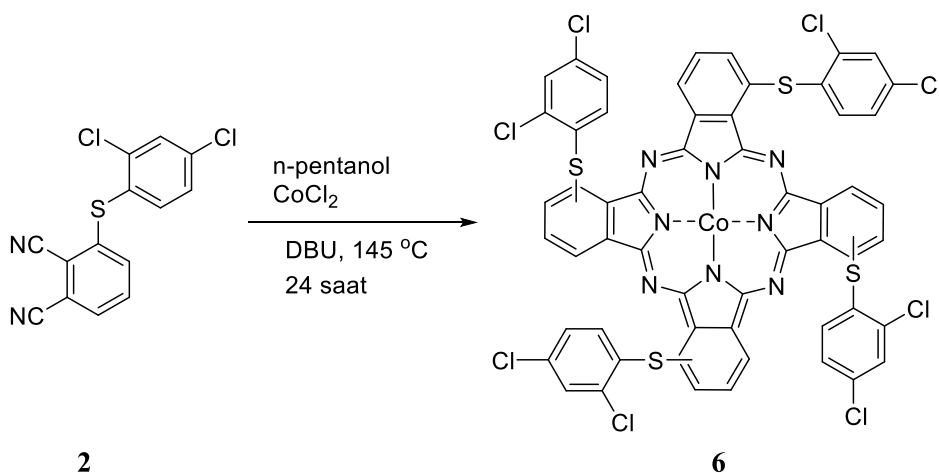
0,2 g (0,65 mmol) 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril 0,021 g (0,16 mmol) MnCl_2 ve katalitik miktarda DBU 1 mL n-pentanol içinde azot atmosferinde 145 °C’de 24 saat karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan kahverengi reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır ve metanol ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen kahverenkli katı kolon kromotografinde (sabit faz silika) DCM:metanol (40:1) hareketli fazı kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,1 g (%46), E. N. > 200 °C, $\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Cl}_9\text{MnN}_8\text{S}_4$ (1311,09 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3055 (Ar-H), 1565, 1448, 1363, 1311, 1228, 1094, 1030, 810; UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 351 (4,66), 508 (4,56), 757(5,04) nm; MS (MALDI-TOF): m/z 1276,12 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.



Şekil 5.4 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato mangan(II) klorür (5) bileşiğinin sentezi.

5.5 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato kobalt(II) (6)

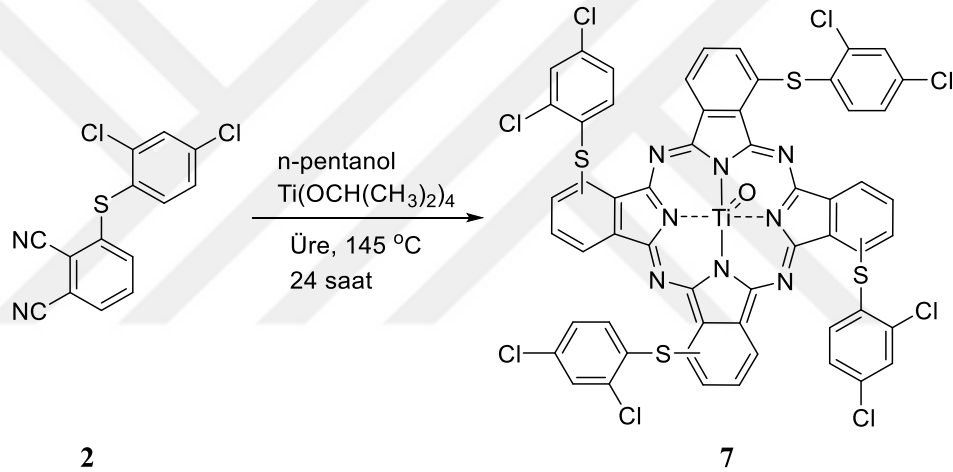
0,1 g (0,33 mmol) 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,011 g (0,082 mmol) CoCl_2 ve katalitik miktarda DBU 1 mL n-pentanol içinde azot atmosferinde 145 °C’de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan katı santrifüj ile ayrılır, methanol ile yıkanıp kurutulur. Mavi renkli madde 3:1 DCM: hekzan kullanılarak silika sabit faz üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim: 0,035 g (%33), E. N. > 200 °C, $\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Cl}_8\text{CoN}_8\text{S}_4$ (1279.64 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3055 (Ar-H), 1567, 1448, 1365, 1306, 1231, 1094, 1032, 809; UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 327 (4,82), 685 (4,96) nm; MS (ESI): m/z 1278.77 $[\text{M}]^+$, 1295,77 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$.



Şekil 5.5 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato kobalt(II) (6) bileşiğinin sentezi.

5.6 1,8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7)

0,1 g (0,33 mmol) 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,05 mL (0,16 mmol) $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 0,001 g üre ve 1 mL n-pentanol içinde azot atmosferinde 145 °C’de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan katı santrifüj ile ayrılır, methanol ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen madde 2:1 DCM:hekzan kullanılarak silika sabit faz üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim: 0,025 g (%11), E. N.> 200 °C, $\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{Cl}_8\text{TiN}_8\text{S}_4\text{O}$ (1284,57 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3059 (Ar-H), 1567, 1449, 1367, 1313, 1239, 1095, 1031, 810; UV-Vis (THF): λ_{max} , nm (log ϵ): 335 (4,40), 731(4,54) nm.

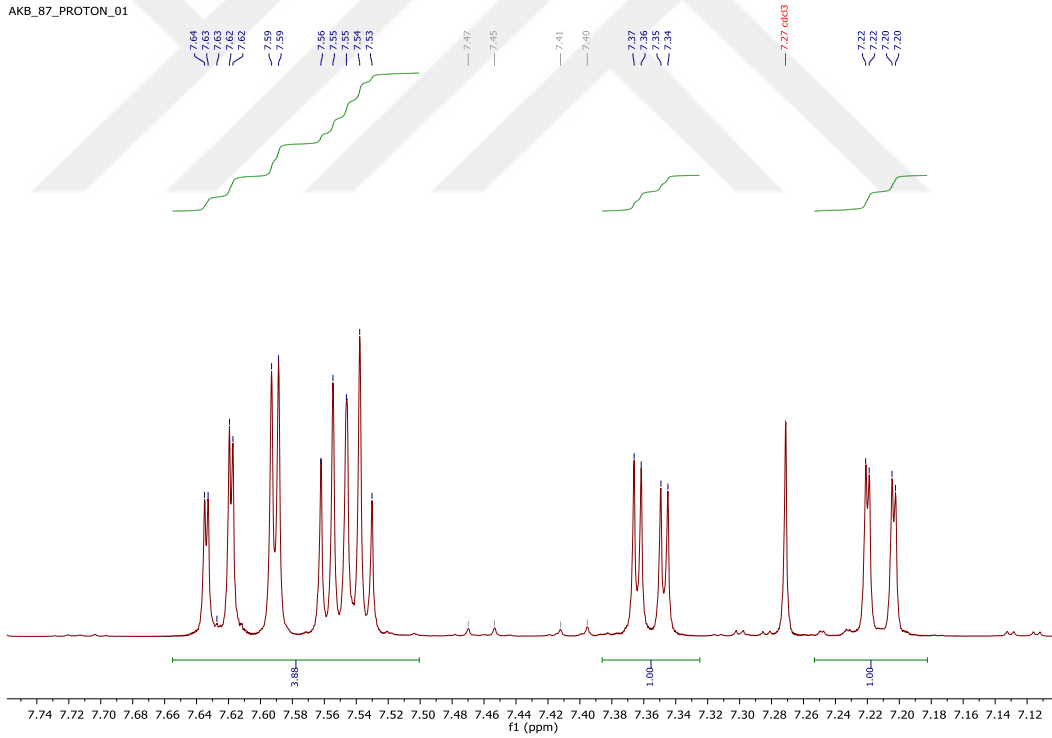


Şekil 5.6 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7) bileşiğinin sentezi.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında non-periferal konumlarında 2,4-diklorobenzentiylol grupları taşıyan tetra sübstitüye çinko (3), bakır (4), mangan (5), kobalt (6) ve titanyum ftalosiyininin (7) sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiği sentezlenmiştir. Hazırlanan ftalonitrilin (2), uygun metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 ve $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) ile n-pentanol içerisinde DBU varlığındaki siklotetramerizasyonundan hedeflenen ftalosiyanın komplekslerine (3-7) geçilmiştir. Çalışmanın ilk kısmında elde edilen yeni bileşiklerin yapıları ^1H -NMR, FT-IR, UV-Vis ve kütle spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır.



Şekil 6.1 : 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiği, 2,4-diklorobenzentiylolün 3-nitroftalonitril ile nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan sentezlenmiştir. Reaksiyon K_2CO_3 baz varlığında kuru DMF içerisinde 70°C 'de 96 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı

buzlu suya dökülerek ligandın çökmesi sağlanmış, oluşan çökelti nötralleşene kadar bol su ile yıkanıp kurutulmuştur. Beyaz renkli ürün 1:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile %72 verimle elde edilmiştir. 2 nolu maddenin IR spektrumunda aromatik gerilme titreşimleri 3081 cm^{-1} 'de gözlenirken, $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilmesi 2229 cm^{-1} 'dedir. 2 nolu bileşiğin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumlarında yapıya ait aromatik protonlar 7,64 ppm' triplet, 7,59; 7,54; 7,38 ve 7,22 ppm'de dublet, 7,56 ppm'de ise singlet olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.1).

Metalli ftalosiyeninler, genellikle ftalonitril bileşiğinin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde N-donör bir baz ile uygun metal tuzu varlığında sentezlenmektedirler. Bu çalışmada non-periferale tetra süstitüe çinko (3), bakır (4), mangan (5) ve kobalt ftalosiyenin (6) bileşikler sırasıyla $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , MnCl_2 ve CoCl_2 metal tuzları ile dinitril türevinin (2) katalitik miktarda DBU varlığında 1-pentanol içerisinde azot atmosferinde 24 saatlik reaksiyonu ile sentezlenmişlerdir. Titanyum ftalosiyenin (7) bileşiğinin sentezi ise $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ve DBU yerine üre kullanılarak 1-pentanol içerisinde aynı ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ftalosiyeninler uygun çözücüler ile çöktürölüp ayrıldıktan sonra 3, 4, 5, 6 ve 7 numaralı ftalosiyeninler kromatografik yöntemlerle, saflaştırılmıştır.

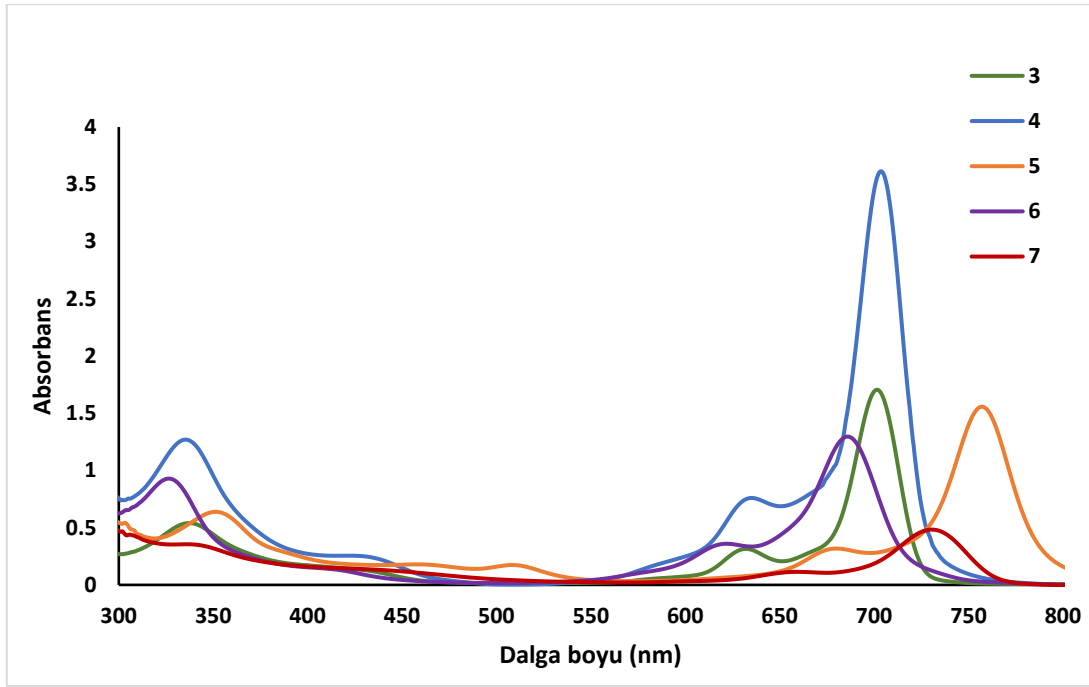
Sentezlenen metalleri ftalosiyeninlerin (3, 4, 5, 6, 7) IR spektrumları birbirine benzemektedir. Spektrumlar incelendiğinde, başlangıç bileşiğinin (2) $\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına ait yaklaşık 2229 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum siklotetramerizasyonların gerçekleştiğinin en önemli kanıtıdır. Sentezlenmiş olan ftalosiyeninlerin IR spektrumları birbirine benzemektedir. Elde edilen metalleri ftalosiyeninlerin IR spektrumlarında aromatik CH gerilmeleri $3054\text{--}3067\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir.

Tetra süstitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda hem Pc halkasına hem de süstitüe gruplara ait 24 adet aromatik proton 7,48-6,99 ppm aralığında gözlenmiştir. Gerek tetra süstitüe çinko ftalosiyenin (3) izomer karışımı olması, gerekse NMR çekimi için gerekli olan yüksek derişimdeki ftalosiyeninlerde sıklıkla karşılaşılan agregasyondan dolayı tez kapsamında sentezlenen çinko ftalosiyenin ^1H -NMR pikleri, başlangıç maddesinin (2) ^1H -NMR piklerine kıyasla daha geniştir ve sinyaller daha zayıftır. Halkaya eklenen süstitüentler ile ftalosiyeninlerin ^1H -NMR spektrumları daha da karmaşık hale gelmektedir. Süstitüentlerin yapısına ve konumuna göre manyetik alan sinyalleri

düşük alana veya yüksek alana kayabilmektedir. Sentezlenen çinko ftalosiyanınin ^1H -NMR piklerinde bir genişleme olmasına rağmen elde edilen spektrum incelendiğinde yapıyla uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Paramanyetik merkez atomdan dolayı tezde sentezlenen bakır, mangan, kobalt ve titanium ftalosiyaninlere (4, 5, 6, 7) ^1H NMR ölçümü yapılmamıştır

Tez çalışmasında sentezlenmiş olan 3-6 metalli ftalosiyanınlerin kütle spektrumları alınmış ve karakteristik moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z = 1284,77 [\text{M}]^+$ (3), $m/z = 1284,88 [\text{M}]^+$ (4), $m/z = 1276,12 [\text{M-Cl}]^+$ (5) ve $m/z = 1278,77 [\text{M}]^+$ (6)'de tespit edilmiştir. Bu tez kapsamında elde edilen ftalosiyanınler (3,4,5,6,7) THF, kloroform, diklorometan, DMF, DMSO ve klorobenzen gibi çözücüde çözölmektedirler. (Şekil 6.4).

Ftalosiyanınlerin UV-Vis spektrumunda, Q bantları olarak adlandırılan şiddetli $\pi-\pi^*$ geçişleri 600-700 nm, B bandı ise 300-500 nm aralığında gözlenmektedir. Q bandı bölgesi aynı zamanda metalli ftalosiyanınleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü bu aralıkta metalli ftalosiyanınler şiddetli tek bir bant verirken, metallsiz ftalosiyanınler nispeten daha zayıf ikiye ayrılmış bant vermektedirler. 3-7 numaralı metalli ftalosiyanınlerin (ZnPc, CuPc, MnClPc, CoPc ve TiOPc) $1,4 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda THF içerisinde UV-Vis spektrumları alınmıştır (Şekil 6.2). Çinko, bakır, mangan, kobalt ve titanyum ftalosiyanınlerin (3-7) spektrumlarında B bandları sırasıyla 340, 335, 351, 327, 335 nm iken Q bandları ise sırasıyla 702 (3), 704 (4), 757 (5), 685 (6) ve 731 (7) nm'dedir. Mangan ftalosiyanınin UV-Vis spektrumunda ayrıca 508 nm'de yük transfer geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon piki tespit edilmiştir. Q bandının keskin ve dar bir şekilde gözlenmesi agregasyona uğramadıklarını göstermektedir. Metalli ftalosiyanınlerin Q-bantlarının dalga boyları $\text{CoPc} < \text{ZnPc} < \text{CuPc} < \text{TiOPc} < \text{MnClPc}$ sıralamında artmıştır. Sentezlenen ftalosiyanınlerden MnClPc' nin (5) Q bandının diğer metalli türevlerine göre yaklaşık 50-65 nm kadar kırmızıya kaydığı gözlenirken, onu 30-45 nm ile TiOPc (7) takip etmiştir. CoPc ise (6) maviye kaymanın daha fazla olduğu ftalosiyanın türevi olmuştur.

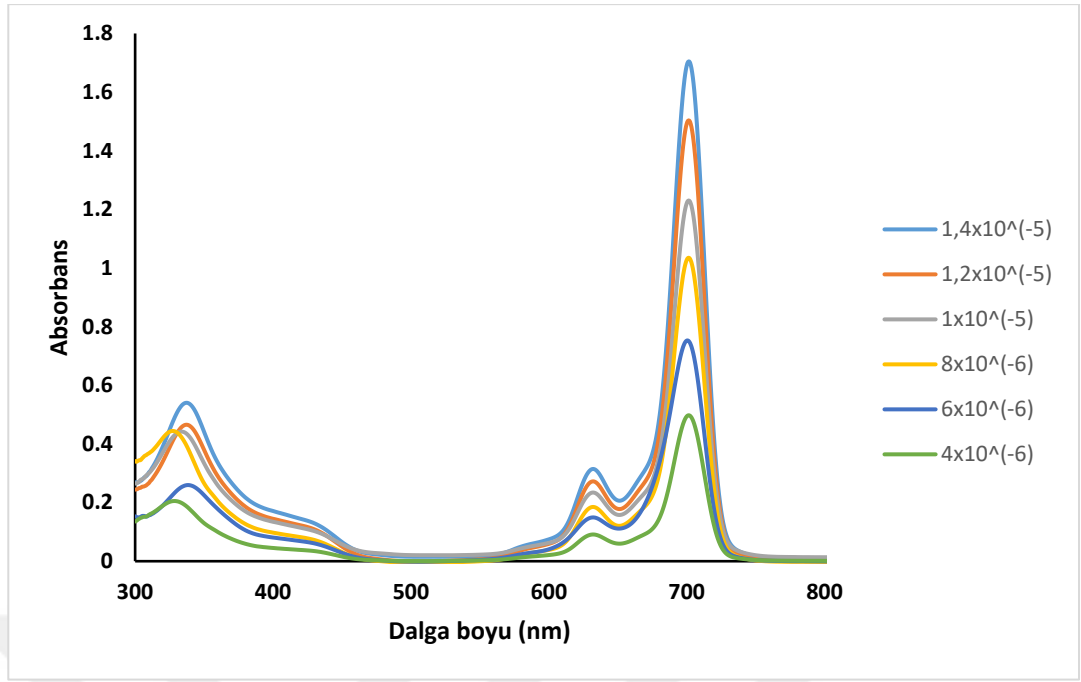


Şekil 6.2 : 3, 4, 5, 6, 7 numaralı ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M, THF).

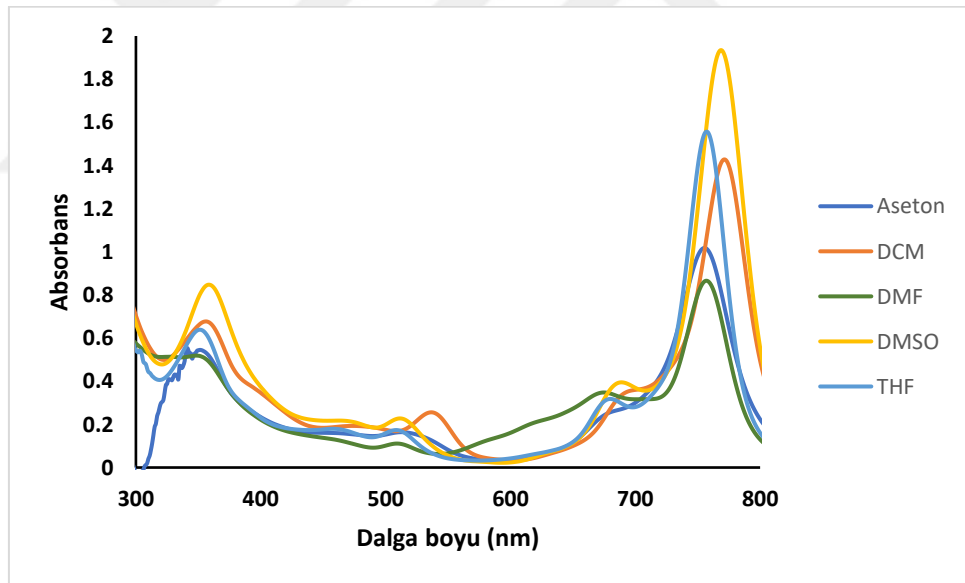
Tez çalışmasında ayrıca sentezlenen ftalosiyanınlar için agregasyon çalışmaları yapılmıştır. 3 numaralı bileşiğin THF içerisindeki agregasyon davranışı, farklı derişimlerde incelenmiştir. THF içerisinde derişim arttıkça, bu artışa paralel olarak Q bandının absorpsiyon şiddetinde artışı ve agregasyon türlerinden ötürü yeni bir bandın oluşmadığı gözlenmiştir. Bu çalışma ile, 4×10^{-6} M ve $1,4 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında, 3 numaralı çinko ftalosiyanın bileşiğinin Lambert-Beer kanununa uyduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda B bandları 327-338 nm aralığında, Q bandları 702 nm’ de tespit edilmiştir (Şekil 6.3).

Çalışmada ayrıca 5 numaralı mangan ftalosiyanın bileşiğinin THF, aseton, DCM, DMSO ve DMF çözücülerinde UV-Vis spektrumları alınmış ve Q bandı için solvent kaynaklı batokromik kaymanın DMF ~THF~ aseton < DMSO < DCM sırasında arttığı tespit edilmiştir (Şekil 6.4).

Tez çalışması kapsamında sentezlenen metalli ftalosiyanınların perovskit güneş pillerinde potansiyel boşluk taşıyıcı malzeme olarak uygulamaları ile ilgili pil çalışmaları yapılacaktır.



Şekil 6.3 : 3 numaralı bileşiğin THF içerisinde farklı konsantrasyonlardaki UV-Vis spektrumları.



Şekil 6.4 : Aseton, DCM, DMF, DMSO ve THF içerisinde 5 numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



KAYNAKLAR

- Acar, I., Bykloğlu, Z., Durmuş, M., & Kantekin, H. (2012). Synthesis, characterization and comparative studies on the photophysical and photochemical properties of peripherally and non-peripherally tetra-substituted zinc(II) phthalocyanines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 708-709, 65-74. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.02.028>
- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., & Nygren, J. (1999). UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water, *Talanta*, 49(1), 99-106. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00348-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00348-8)
- Bertaut, M. B. (2019). Applications and analysis workflows, *Textual Data Science with R*, 12, 135-186. <https://doi.org/10.1201/9781315212661-7>
- Bennett, W. E., Broberg, D. E., & Baenziger, N. C. (1973). Crystal structure of stannic phthalocyanine, an eight-coordinated tin complex, *Inorganic Chemistry*, 12 (4), 930-936. <https://doi.org/10.1021/ic50122a047>
- Bonnett, R. (1995). Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, *Chemical Society Reviews*, 24 (1), 19-33. <https://doi.org/10.1039/CS9952400019>
- Bottomley, L. A., Gorce, J. N., Goedken, V. L., & Ercolani, C. (1985). Spectroelectrochemistry of a μ -nitrido-bridged iron phthalocyanine dimer, *Inorganic Chemistry*, 24 (23), 3733-3737. <https://doi.org/10.1021/ic00217a008>
- Braun, A. ve Tcherniac, J. (1907). The products of the action of acet-anhydride on phthalamide, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.
- Byrne, G. T., Linstead, R. P. ve Lowe, A. R. (1934). 213. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1017-1022. <https://doi.org/10.1039/JR9340001017>
- Caliò, L., Follana-Berná, J., Kazim, S., Madsen, M., Rubahn, H. G., Sastre-Santos, Á., & Ahmad, S. (2017). Cu(II) and Zn(II) based phthalocyanines as hole selective layers for perovskite solar cells, *Sustainable Energy and Fuels*, 1 (10), 2071-2077. <https://doi.org/10.1039/c7se00367f>
- Calió, L., Kazim, S., Grätzel, M., & Ahmad, S. (2016). Hole-transport materials for perovskite solar cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 55 (47), 14522-14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601757>
- Calvete, M., Ying, G., & Hanack, M. (2004). Porphyrins and phthalocyanines as

materials for optical limiting, *Synthetic Materials*, 141 (3), 231-243.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00407-7)

- Calvin, M., Cockbain, E. G. ve Polanyi, M.** (1936). Activation of hydrogen by phthalocyanine and copper phthalocyanine, Part I, *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1436-1443.
<https://doi.org/10.1039/TF9363201436>
- Chen, Z., Zhong, C., Zhang, Z., Li, Z., Niu, L., Bin, Y., & Zhang, F.** (2008). Photoresponsive J-aggregation behavior of a novel azobenzene-phthalocyanine dyad and its third-order optical nonlinearity, *Journal of Physical Chemistry B*, 112 (25), 7387-7394.
<https://doi.org/10.1021/jp710461p>
- Cheng, M., Li, Y., Safdari, M., Chen, C., Liu, P., & Kloo, L.** (2017). Efficient perovskite solar cells based on a solution processable nickel (II) phthalocyanine and vanadium oxide integrated hole transport layer, *Advanced Energy Materials*, 7 (14), 1602556.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201602556>
- Cho, Kyung Taek, Rakstys, K., Cavazzini, M., Orlandi, S., Pozzi, G., & Nazeeruddin, M. K.** (2016). Perovskite solar cells employing molecularly engineered Zn(II) phthalocyanines as hole-transporting materials, *Nano Energy*, 30, 853-857.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.008>
- Cho, Kyung Teak, Trukhina, O., Roldán-Carmona, C., Ince, M., Gratia, P., Grancini, G., Gao, P., Marszalek, T., Pisula, W., Reddy, P. Y., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K.** (2017). Molecularly engineered phthalocyanines as hole-transporting materials in perovskite solar cells reaching power conversion efficiency of 17.5%, *Advanced Energy Materials*, 7 (7), 1-7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601733>
- Christie, R. M.** (2001). Phthalocyanines.
- Dao, Q. D., Fujii, A., Tsuji, R., Takeoka, Y., & Ozaki, M.** (2017). Efficiency enhancement in perovskite solar cell utilizing solution-processable phthalocyanine hole transport layer with thermal annealing, *Organic Electronics*, 43, 156-161. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.027>
- Diesbach, H. D., & Von der Weid, E.** (1927). Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine, *Helvetica Chimica Acta*, 10 (1), 886-888.
- de la Torre G., Vazquez P., & Torres T.** (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds, *Chemical Reviews*, 104, 3723-3750.
- Dong, L., Hu, Q., Rezaee, E., Chen, Q., Yang, S., Cai, S., Liu, B., Pan, J. H., & Xu, Z. X.** (2019). Dopant-free hole-transporting layer based on isomer-pure tetra-butyl-substituted zinc(II) phthalocyanine for planar perovskite solar cells, *Solar RRL*, 3 (9), 1-8.
<https://doi.org/10.1002/solr.201900119>
- Durmuş, M., Ahsen, V., & Nyokong, T.** (2007). Photophysical and photochemical studies of long chain-substituted zinc phthalocyanines, *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186 (2-3), 323-329.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.08.025>

- Eberhardt, W. & Hanack, M.** (1997). Synthesis of hexadecaalkoxy-substituted nickel and iron phthalocyanines synthesis, 95-100.
<https://doi.org/10.1055/s-1997-1495>
- Elvidge J.A., & Linstead R.P.** (1955). Conjugated macrocycles. Part XXVII. The formation of tetrazaporphins from imidines. Tribenzotetrazaporphin, *Journal of the Chemical Society*, 3536-3544.
- Feng, Y., Hu, Q., Rezaee, E., Li, M., Xu, Z. X., Lorenzoni, A., Mercuri, F., & Muccini, M.** (2019). High-performance and stable perovskite solar cells based on dopant-free arylamine-substituted copper(II) phthalocyanine hole-transporting materials, *Advanced Energy Materials*, 9 (26), 1-11. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901019>
- Fischer, M. S., Templeton, D. H., Zalkin, A., & Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of porphyrins, crystal and molecular structure of monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex, *Journal of the American Chemical Society*, 93 (11), 2622-2628.
- Gao, P., Cho, K. T., Abate, A., Grancini, G., Reddy, P. Y., Srivasu, M., Adachi, M., Suzuki, A., Tsuchimoto, K., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. K.** (2016). An efficient perovskite solar cell with symmetrical Zn(II) phthalocyanine infiltrated buffering porous Al₂O₃ as the hybrid interfacial hole-transporting layer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (39), 27083-27089. <https://doi.org/10.1039/c6cp03396b>
- Guo, J. J., Meng, X. F., Niu, J., Yin, Y., Han, M. M., Ma, X. H., Song, G. S., & Zhang, F.** (2016). A novel asymmetric phthalocyanine-based hole transporting material for perovskite solar cells with an open-circuit voltage above 1.0 V, *Synthetic Metals*, 220, 462-468.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.07.013>
- Guo, J., Sun, M., Meng, X., Zhu, H., Ma, C., Hu, S., Shen, J., Wang, Q., & Gao, J.** (2020). Impact of peripheral groups on novel asymmetric phthalocyanine-based hole-transporting materials for perovskite solar cells, *Dyes and Pigments*, 177, 108301.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108301>
- Haider, M., Zhen, C., Wu, T., Liu, G., & Cheng, H. M.** (2018). Boosting efficiency and stability of perovskite solar cells with nickel phthalocyanine as a low-cost hole transporting layer material, *Journal of Materials Science and Technology*, 34 (9), 1474-1480.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.03.005>
- Haimovici, R., Ciulla, T. A., Miller, J. W., Hasan, T., Flotte, T. J., Kenney, A. G., Schomacker, K. T., & Gragoudas, E. S.** (2002). Localization of rose bengal, aluminum phthalocyanine tetrasulfonate, and chlorin E 6 in the rabbit eye, *Retina*, 22 (1), 65-74. <https://doi.org/10.1097/00006982-200202000-00012>
- Hanack, M., & Lang, M.** (1994). Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds, *Advanced Materials*, 6 (11), 819-833.
<https://doi.org/10.1002/adma.19940061103>

- Hu, Q., Rezaee, E., Dong, L., Dong, Q., Shan, H., Chen, Q., Li, M., Cai, S., Wang, L., & Xu, Z. X.** (2019). Molecularly designed zinc (II) phthalocyanine derivative as dopant-free hole-transporting material of planar perovskite solar cell with preferential face-on orientation, *Solar RRL*, 3 (11), 1-8. <https://doi.org/10.1002/solr.201900182>
- Hu, Q., Rezaee, E., Li, M., Chen, Q., Cao, Y., Mayukh, M., McGrath, D. V., & Xu, Z. X.** (2019). Molecular design strategy in developing titanyl phthalocyanines as dopant-free hole-transporting materials for perovskite solar cells: peripheral or nonperipheral substituents? *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11 (40), 36535-36543. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09490>
- Huang, P., Hernández, A., Kazim, S., Ortiz, J., Sastre-Santos, Á., & Ahmad, S.** (2020). Molecularly engineered thienyl-triphenylamine substituted zinc phthalocyanine as dopant free hole transporting materials in perovskite solar cells, *Sustainable Energy and Fuels*, 4 (12), 6188-6195. <https://doi.org/10.1039/d0se01215g>
- Javier Ramos, F., Ince, M., Urbani, M., Abate, A., Grätzel, M., Ahmad, S., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K.** (2015). Non-aggregated Zn(II)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells, *Dalton Transactions*, 44 (23), 10847-10851. <https://doi.org/10.1039/c5dt00396b>
- Jiang, X., Wang, D., Yu, Z., Ma, W., Li, H. B., Yang, X., Liu, F., Hagfeldt, A., & Sun, L.** (2019). Molecular Engineering of copper phthalocyanines: A strategy in developing dopant-free hole-transporting materials for efficient and ambient-stable perovskite solar cells, *Advanced Energy Materials*, 9 (4), 1-9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803287>
- Jiang, X., Yu, Z., Li, H. B., Zhao, Y., Qu, J., Lai, J., Ma, W., Wang, D., Yang, X., & Sun, L.** (2017). A solution-processable copper(II) phthalocyanine derivative as a dopant-free hole-transporting material for efficient and stable carbon counter electrode-based perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (34), 17862-17866. <https://doi.org/10.1039/c7ta04569g>
- Jiang, X., Yu, Z., Lai, J., Zhang, Y., Hu, M., Lei, N., Wang, D., Yang, X., & Sun, L.** (2017). Interfacial Engineering of perovskite solar cells by employing a hydrophobic copper phthalocyanine derivative as hole-transporting material with improved Performance and Stability, *ChemSusChem*, 10 (8), 1838-1845. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700150>
- Kadem, B., Kaya, E. N., Hassan, A., Durmuş, M., & Basova, T.** (2019). Composite materials of P3HT:PCBM with pyrene substituted zinc(II) phthalocyanines: characterisation and application in organic solar cells, *Solar Energy*, 189, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.038>
- Kang, S. H., Lu, C., Zhou, H., Choi, S., Kim, J., & Kim, H. K.** (2019). Novel π -extended porphyrin-based hole-transporting materials with triarylamine donor units for high performance perovskite solar cells, *Dyes and Pigments*, 163, 734-739. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.12.065>

- Kasha, M.** (1963). Energy Transfer Mechanisms and The Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates, *Radiation Research*, 20 (1), 55-70.
- Ke, W., Zhao, D., Grice, C. R., Cimaroli, A. J., Fang, G., & Yan, Y.** (2015). Efficient fully-vacuum-processed perovskite solar cells using copper phthalocyanine as hole selective layers, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (47), 23888-23894. <https://doi.org/10.1039/c5ta07829f>
- Kim, Y. C., Yang, T. Y., Jeon, N. J., Im, J., Jang, S., Shin, T. J., Shin, H. W., Kim, S., Lee, E., Kim, S., Noh, J. H., Seok, S. I., & Seo, J.** (2017). Engineering interface structures between lead halide perovskite and copper phthalocyanine for efficient and stable perovskite solar cells, *Energy and Environmental Science*, 10 (10), 2109-2116. <https://doi.org/10.1039/c7ee01931a>
- Koçan, H.** (2019). *Azot içeren heterohalkalı gruplar ile süstitüe ftalosiyanınların sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*. (Doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Kumar, C. V., Sfyri, G., Raptis, D., Stathatos, E., & Lianos, P.** (2015). Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material, *RSC Advances*, 5 (5), 3786-3791. <https://doi.org/10.1039/c4ra14321c>
- Lee, S. H., Hong, S., Lee, H. H., & Kim, H. J.** (2021). Interface Engineering of perovskite/hole transport layer using nano-network formation in small molecule-polymer blend for efficient inverted perovskite solar cells, *Advanced Materials Interfaces*, 8 (6), 1-8. <https://doi.org/10.1002/admi.202001891>
- Lever, A. B. P.** (1965). The Phthalocyanines, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 7, 27-114. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60314-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60314-3)
- Lever, A. B. P., & Leznoff, C. C.** (1989-1993). Phthalocyanines, properties and applications, VCH Publishers.
- Li, C., Hu, Q., Chen, Q., Yu, W., Xu, J., & Xu, Z. X.** (2021). Tetrapropyl-substituted palladium phthalocyanine used as an efficient hole transport material in perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 88, 106018. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106018>
- Lin, H., Zhou, C., Tian, Y., Siegrist, T., & Ma, B.** (2018). Low-dimensional organometal halide perovskites, *ACS Energy Letters*, 3 (1), 54-62. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00926>
- Linstead, H. N., & Rydon, R. P.** (1934). 441. Investigations of the olefinic acids. Part XIV. Preparation and additive reactions of Δ^8 -n-hexenoic acid. An unusual isomeric change in the three-carbon system, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1995-2001. <https://doi.org/10.1039/JR9340001995>
- Linstead, R.P., & Lowe A.R.** (1934). Phthalocyanines Part III: Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile, *Journal of the American Chemical Society*, 1022-1027.
- Liu, Z., Sun, B., Liu, X., Han, J., Ye, H., Shi, T., Tang, Z., & Liao, G.** (2018).

Efficient carbon-based CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells by using Cu-phthalocyanine as hole transport material, *Nano-Micro Letters*, 10 (2), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0187-3>

- Luo, S., Zhang, E., Su, Y., Cheng, T., & Shi, C.** (2011). A review of NIR dyes in cancer targeting and imaging, *Biomaterials*, 32 (29), 7127-7138. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.06.024>
- Lux, F., Ammentorp-Schmidt, F., Dempf, D., Graw, D., & Hagenberg, W.** (1970). Radiochemische Untersuchungen an Phthalocyaninato-Actiniden-Komplexen. *Radiochimica Acta*, 14 (2), 57-61.
- Matsuo, Y., Ogumi, K., Matsuo, Y., Jeon, I., Nakagawa, T., Matsuo, Y., Wang, H., & Ogumi, K.** (2020). Recent progress in porphyrin- and phthalocyanine-containing perovskite solar cells, *RSC Advances*, 10 (54), 32678-32689. <https://doi.org/10.1039/d0ra03234d>
- Matsuzawa, Y., Seki, T., & Ichimura, K.** (1997). Spontaneous aggregation of octaalkoxyphthalocyanine metal complexes at an air-water interface, *Thin Solid Films*, 301 (1-2), 162-168. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00006-](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00006-)
- Meller, A., & Ossko, A.** (1972). Phthalocyaninartige Bor-Komplexe, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103 (1), 150-155. <https://doi.org/10.1007/BF00912939>
- Molina, D., Ruiz-Preciado, M. A., Sadegh, F., Álvaro-Martins, M. J., Grätzel, M., Hagfeldt, A., & Sastre-Santos, Á.** (2019). p -phenylene-bridged zinc phthalocyanine-dimer as hole-transporting material in perovskite solar cells, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 23 (4-5), 546-553. <https://doi.org/10.1142/S1088424619500457>
- Myers, J. F., Canham, G. W. R., & Lever, A. B. P.** (1975). Higher oxidation level phthalocyanine complexes of chromium, iron, cobalt and zinc. Phthalocyanine radical species, *Inorganic Chemistry*, 14 (3), 461-468. <https://doi.org/10.1021/ic50145a002>
- Özdemir, P. S., & Özgüney, A. T.** (2017). Ftalosiyenin esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23 (7), 809-817. <https://doi.org/10.5505/pajes.2016.77200>
- Robertson, J. M.** (1936). 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1195-1209.
- Robertson, J. M.** (1935). 136. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 615-621.
- Robertson, J. M., & Woodward, I.** (1937). 37. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 219-230
- Sakamoto, K., & Ohno, E.** (1996). Synthesis of soluble metal phthalocyanine derivatives and their electron transfer properties, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 112 (12), 368-374.

<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1996.tb01776.x>

- Schloemer, T. H., Christians, J. A., Luther, J. M., & Sellinger, A.** (2019). Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: impacts on perovskite solar cell performance and stability, *Chemical Science*, 10 (7), 1904-1935. <https://doi.org/10.1039/C8SC05284K>
- Şener, M. K., Gül, A., & Koçak, M. B.** (2003). Synthesis of tetra(tricarboethoxy)- and tetra(dicarboxy)-substituted soluble phthalocyanines, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 7 (9-10), 617-622. <https://doi.org/10.1142/s108842460300077x>
- Seto, S.** (2021). Inverted planer perovskite solar cells fabricated by all vapor phase process, *Japanese Journal of Applied Physics*, 60 (SB), SBBF10. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/abdad3>
- Sfyri, G., Kumar, C. V., Wang, Y. L., Xu, Z. X., Krontiras, C. A., & Lianos, P.** (2016). Tetra methyl substituted Cu(II) phthalocyanine as alternative hole transporting material for organometal halide perovskite solar cells, *Applied Surface Science*, 360, 767-771. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.065>
- Sharman, W. M., & Van Lier, J. E.** (2012). Synthesis of phthalocyanine precursors, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Synthesis* (Vol. 15). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092389-5.50007-9>
- Sharmoukh, W., Al Kiey, S. A., Ali, B. A., Menon, L., & Allam, N. K.** (2020). Recent progress in the development of hole-transport materials to boost the power conversion efficiency of perovskite solar cells, *Sustainable Materials and Technologies*, 26, e00210. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00210>
- Snow, A. W.** (2003). Properties and Materials Phthalocyanines, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials* (Vol. 17, p. 129). Elsevier Inc.
- Snow, A. W.** (2012). Phthalocyanine Aggregation, *The Porphyrin Handbook: Phthalocyanines: Properties and Materials* (Vol. 17). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092391-8.50009-1>
- Suzuki, A., Kida, T., Takagi, T., & Oku, T.** (2016). Effects of hole-transporting layers of perovskite- based solar cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 1-6. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.02BF01>
- Suzuki, A., Ueda, H., Okada, Y., Ohishi, Y., Yamasaki, Y., & Oku, T.** (2017). Effects of metal phthalocyanines as hole-transporting layers of perovskite-based solar cells, *Chemical and Materials Engineering*, 5 (2), 34-42. <https://doi.org/10.13189/cme.2017.050203>
- Tavakoli, M. M., Yadav, P., Prochowicz, D., & Tavakoli, R.** (2021). Efficient, hysteresis-free, and flexible inverted perovskite solar cells using all-vacuum processing, *Solar RRL*, 5 (1), 1-7. <https://doi.org/10.1002/solr.202000552>
- Templeton, D. H., Fischer, M. S., Zalkin, A., & Calvin, M.** (1971). Structure and chemistry of the porphyrins. Crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine

complex, *Journal of the American Chemical Society*, 93 (11), 2622-2628.

- Torabi, N., Rahnamanic, A., Amrollahi, H., Mirjalili, F., Sadeghzade, M. A., & Behjat, A.** (2017). Performance enhancement of perovskite solar cell by controlling deposition temperature of copper phthalocyanine as a dopant-free hole transporting layer. *Organic Electronics*, 48, 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.06.007>
- Tunç, G., Güzel, E., Şişman, I., Ahsen, V., Cárdenas-Jirón, G., & Gürek, A. G.** (2019). Effect of new asymmetrical Zn(II) phthalocyanines on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell, *New Journal of Chemistry*, 43 (36), 14390-14401. <https://doi.org/10.1039/c9nj02585e>
- Urbani, M., De La Torre, G., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T.** (2019). Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole- and electron-transporting materials for perovskite solar cells, *Chemical Society Reviews*, 48 (10), 2738-2766. <https://doi.org/10.1039/c9cs00059c>
- Wang, Y., Liu, X., Shan, H., Chen, Q., Liu, T., Sun, X., Ma, D., Zhang, Z., Xu, J., & Xu, Z. X.** (2017). Tetra-alkyl-substituted copper (II) phthalocyanines as dopant-free hole-transport layers for planar perovskite solar cells with enhanced open circuit voltage and stability, *Dyes and Pigments*, 139, 619-626. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.067>
- Wohrle, D.** (1983). Polymer square planar metal chelates for science and industry, *Unusual Properties of New Polymers* (pp. 45-134). Springer Berlin Heidelberg.
- Wu, S., Zheng, Y., Liu, Q., Li, R., & Peng, T.** (2016). Low cost and solution-processable zinc phthalocyanine as alternative hole transport material for perovskite solar cells, *RSC Advances*, 6 (109), 107723-107731. <https://doi.org/10.1039/c6ra22451b>
- Xu, M. F., Jin, Y. L., Xu, T., Wang, C. N., & Zhai, Z. C.** (2021). Ultrathin perovskite based solar cells with the efficiency enhanced by charge transfer process, *Organic Electronics*, 89, 106025. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2020.106025>
- Yamamoto, S., Kuribayashi, K., Murakami, T. N., Kwon, E., Stillman, M. J., Kobayashi, N., Segawa, H. ve Kimura, M.** (2017). Regioregular phthalocyanines substituted with bulky donors at non-peripheral positions, *Chemistry-A European Journal*, 23 (61), 15446-15454. <https://doi.org/10.1002/chem.201703105>
- Yamamoto, S., Zhang, A., Stillman, M. J., Kobayashi, N., & Kimura, M.** (2016). Low-symmetry Ω -shaped zinc phthalocyanine sensitizers with panchromatic light-harvesting properties for dye-sensitized solar cells, *Chemistry-A European Journal*, 22 (52), 18760-18768. <https://doi.org/10.1002/chem.201603705>
- Yang, G., Wang, Y. L., Xu, J. J., Lei, H. W., Chen, C., Shan, H. Q., Liu, X. Y., Xu, Z. X., & Fang, G. J.** (2017). A facile molecularly engineered copper (II) phthalocyanine as hole transport material for planar perovskite solar cells with enhanced performance and stability, *Nano Energy*, 31, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.039>

- Yin, X., Song, Z., Li, Z., & Tang, W.** (2020). Toward ideal hole transport materials: A review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells, *Energy and Environmental Science*, 13 (11), 4057-4086. <https://doi.org/10.1039/d0ee02337j>
- Yu, Z., Wang, L., Mu, X., Chen, C. C., Wu, Y., Cao, J., & Tang, Y.** (2021). Intramolecular electric field construction in metal phthalocyanine as dopant-free hole transporting material for stable perovskite solar cells with >21% efficiency, *Angewandte Chemie-International Edition*, 60 (12), 6294-6299. <https://doi.org/10.1002/anie.202016087>
- Zanotti, G., Angelini, N., Mattioli, G., Paoletti, A. M., Pennesi, G., Caschera, D., Sobolev, A. P., Beverina, L., Calascibetta, A. M., Sanzone, A., Di Carlo, A., Berionni, B., Pescetelli, S., & Agresti, A.** (2020). [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene-phthalocyanine derivatives: a subclass of solution-processable electron-rich hole transport materials, *ChemPlusChem*, 85 (11), 2376-2386. <https://doi.org/10.1002/cplu.202000281>
- Zhang, X. F., Liu, C., Wu, J., & Xu, B.** (2020). Tetrabenzotriazacorrole and its derivatives as undoped hole transporting materials for perovskite solar cells: Synthesis, device fabrication, and device performance, *Journal of Energy Chemistry*, 43, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.012>
- Zheng, B. De, He, Q. X., Li, X., Yoon, J., & Huang, J. D.** (2021). Phthalocyanines as contrast agents for photothermal therapy, *Coordination Chemistry Reviews*, 426, 213548. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213548>
- Zheng, X., Wang, Y., Hu, J., Yang, G., Guo, Z., Xia, J., Xu, Z., & Fang, G.** (2017). Octamethyl-substituted Pd(II) phthalocyanine with long carrier lifetime as a dopant-free hole selective material for performance enhancement of perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (46), 24416-24424. <https://doi.org/10.1039/c7ta07216c>



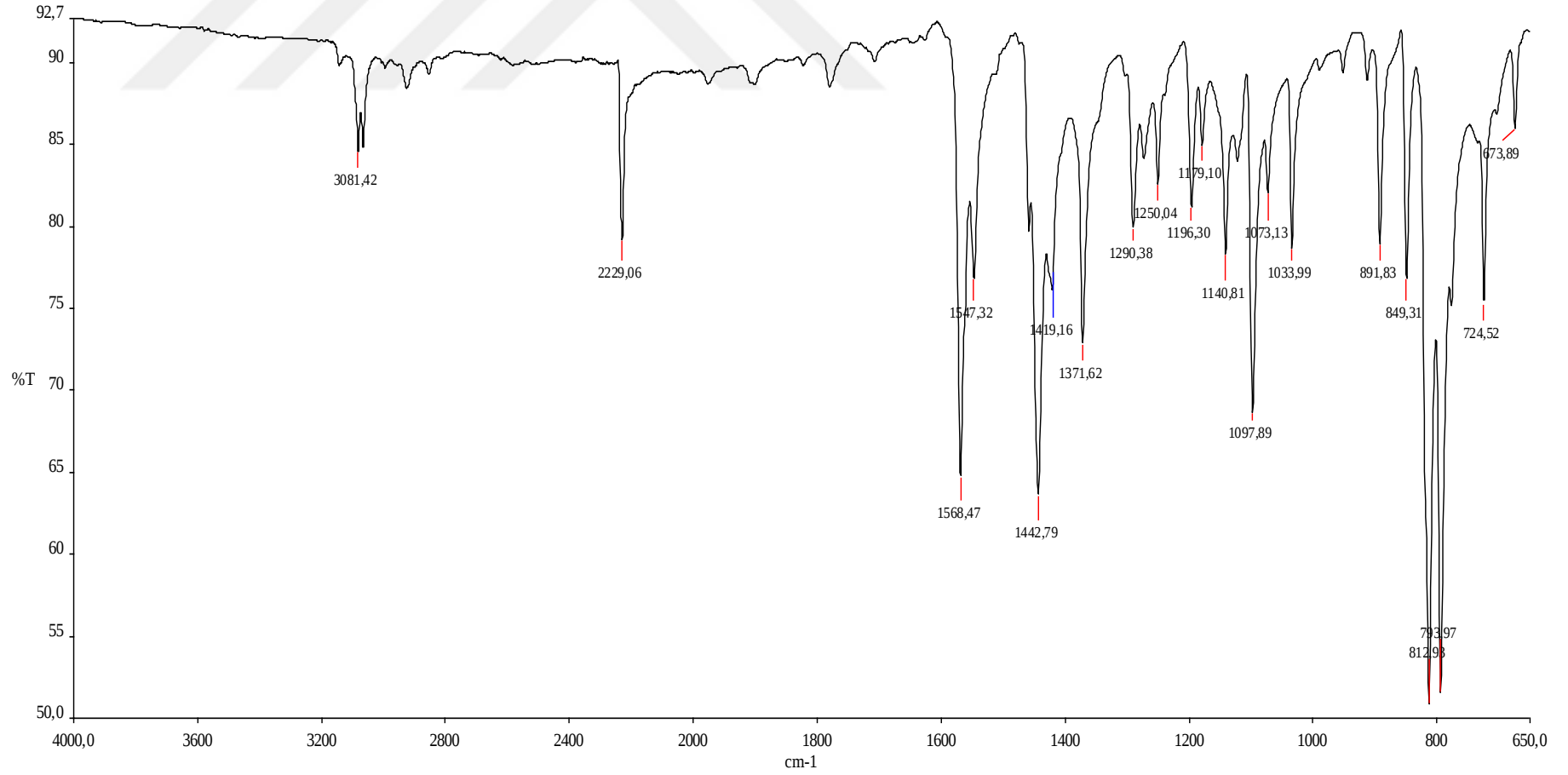
EKLER

EK A: Sentezlenen bileşiklere ait yapısal analiz spektrumları.

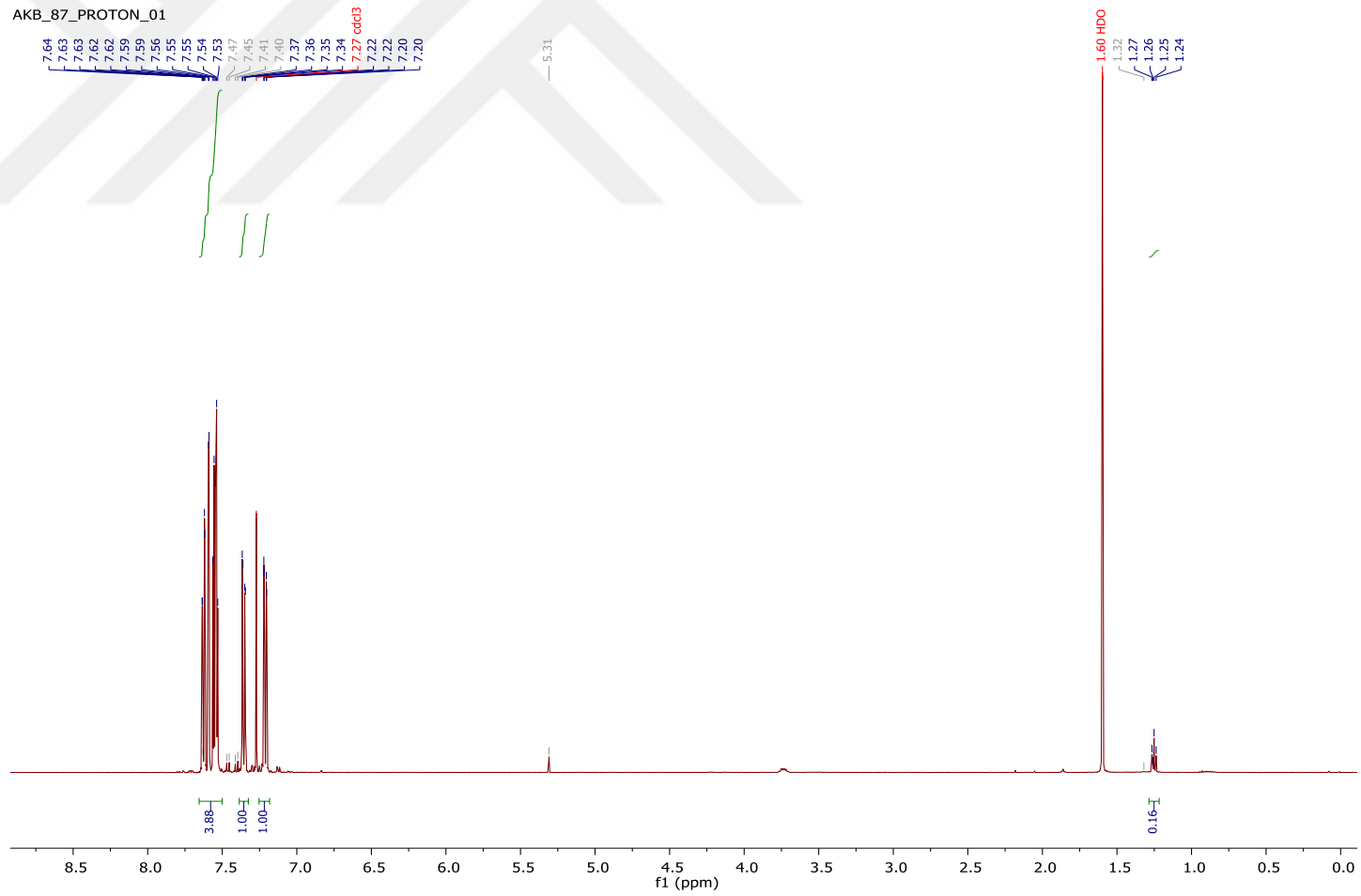




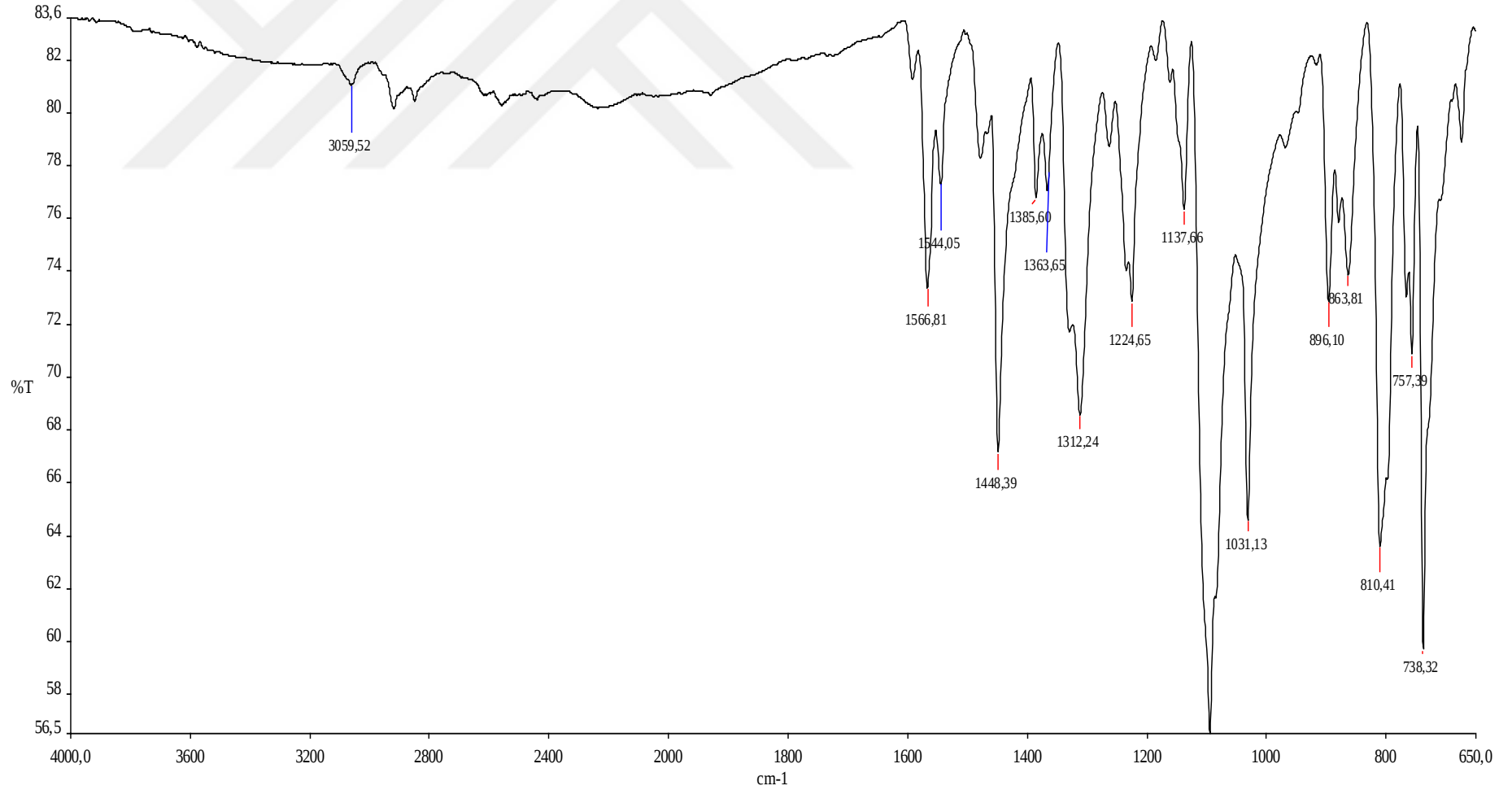
EK A



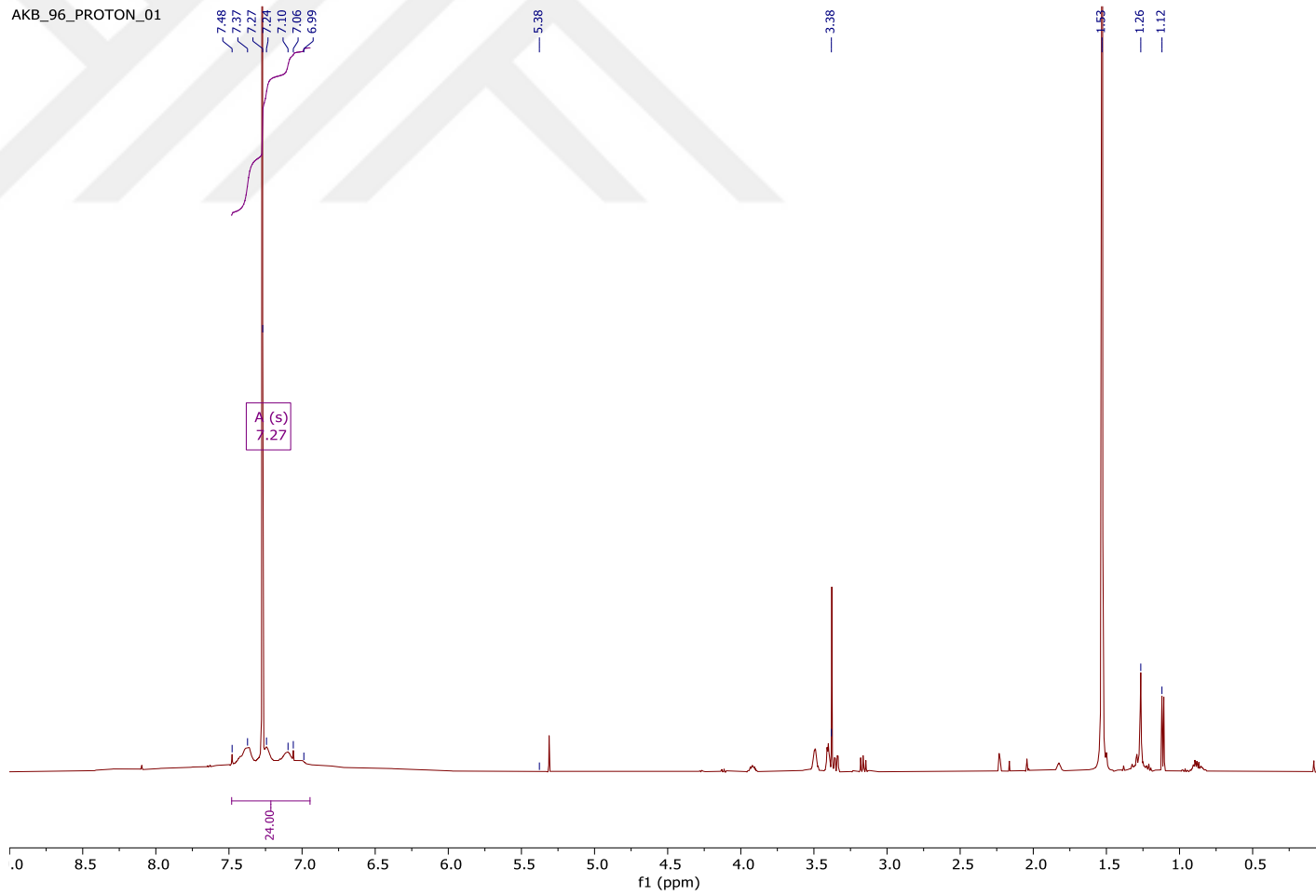
Şekil A.1 : 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin IR spektrumu.



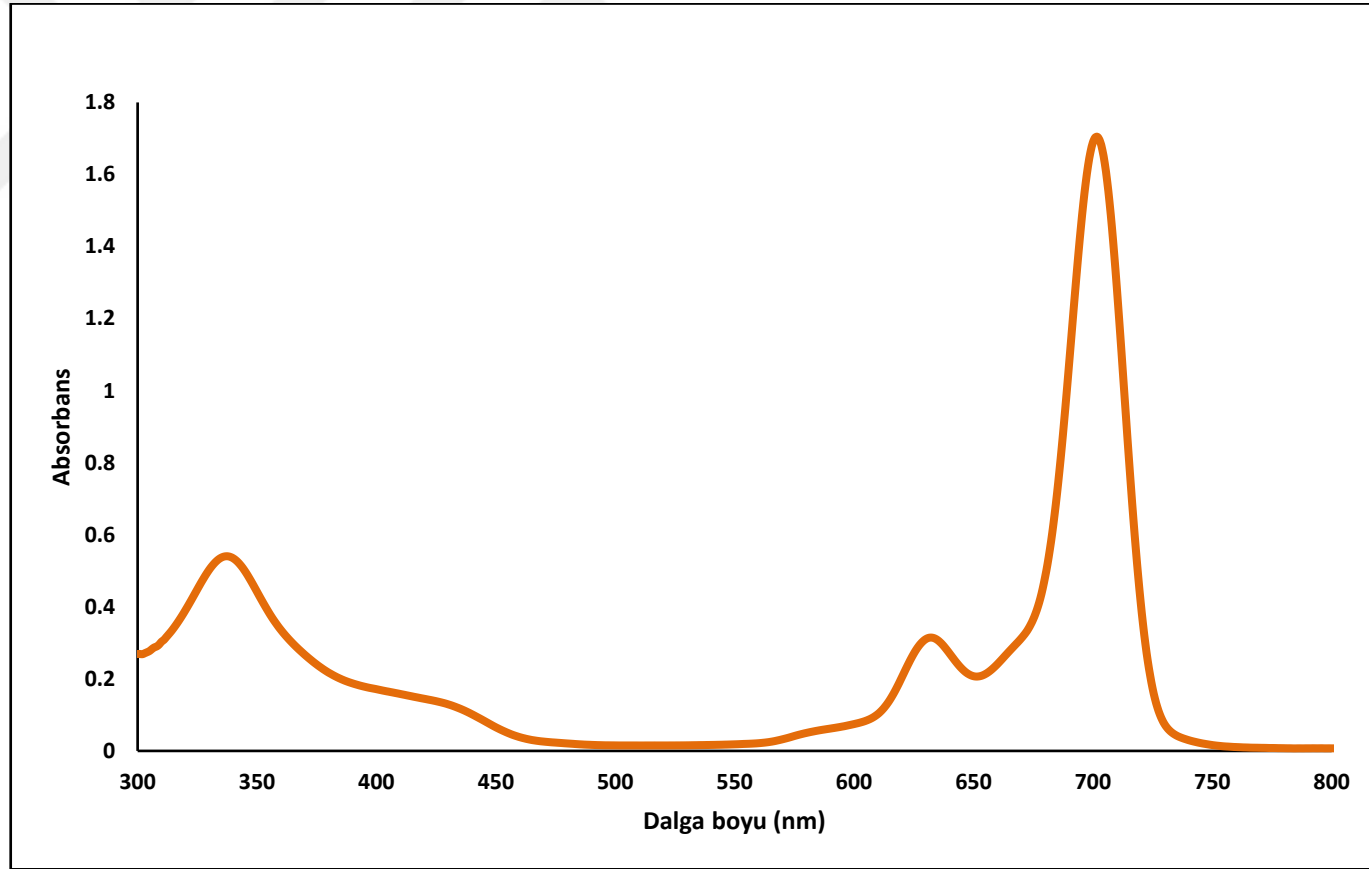
Şekil A.2 : 3-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril (2) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



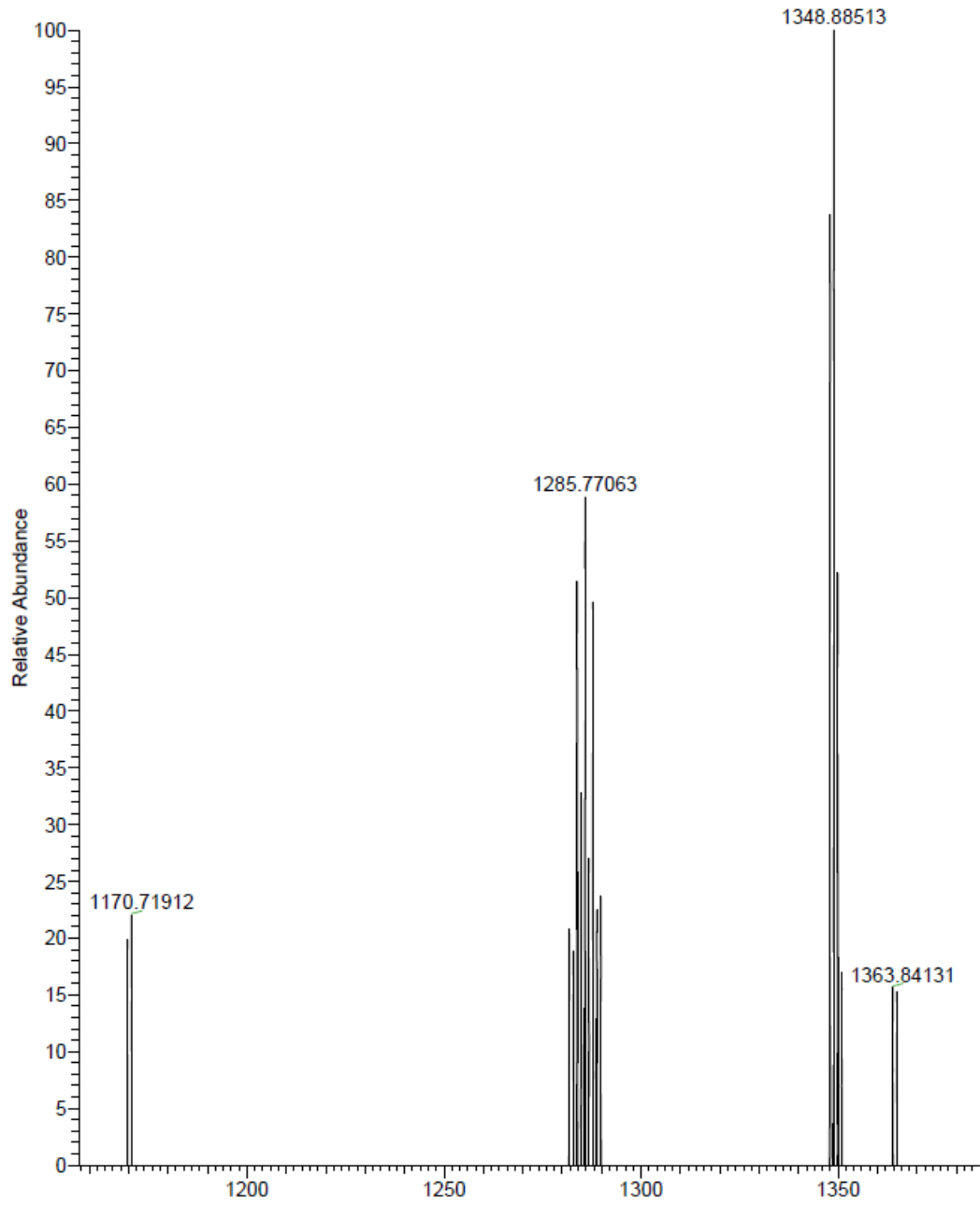
Şekil A.3 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato çınko(II) (**3**) bileşiğinin IR spektrumu.



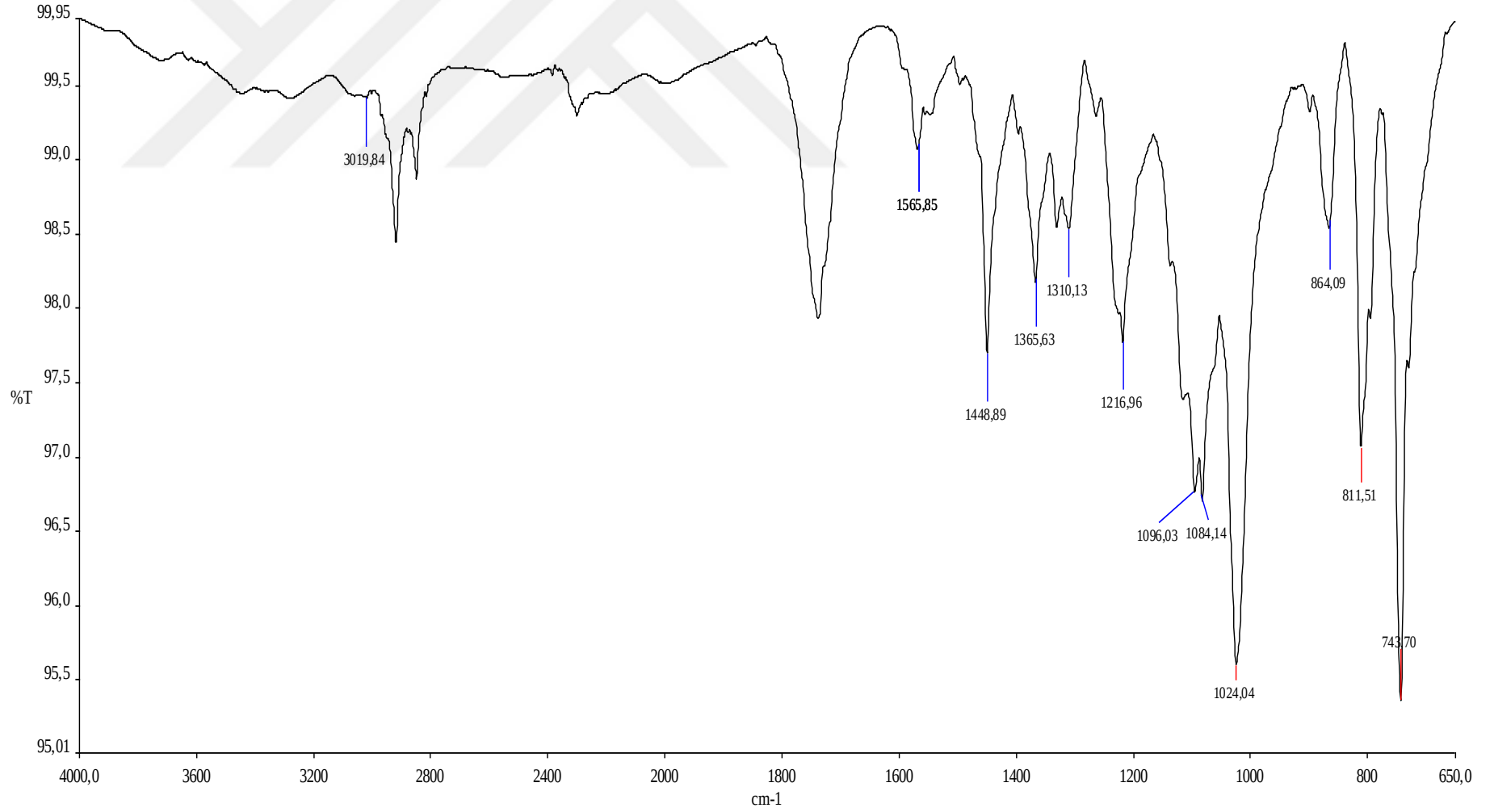
Şekil A.4 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (**3**) ^1H NMR spektrumu.



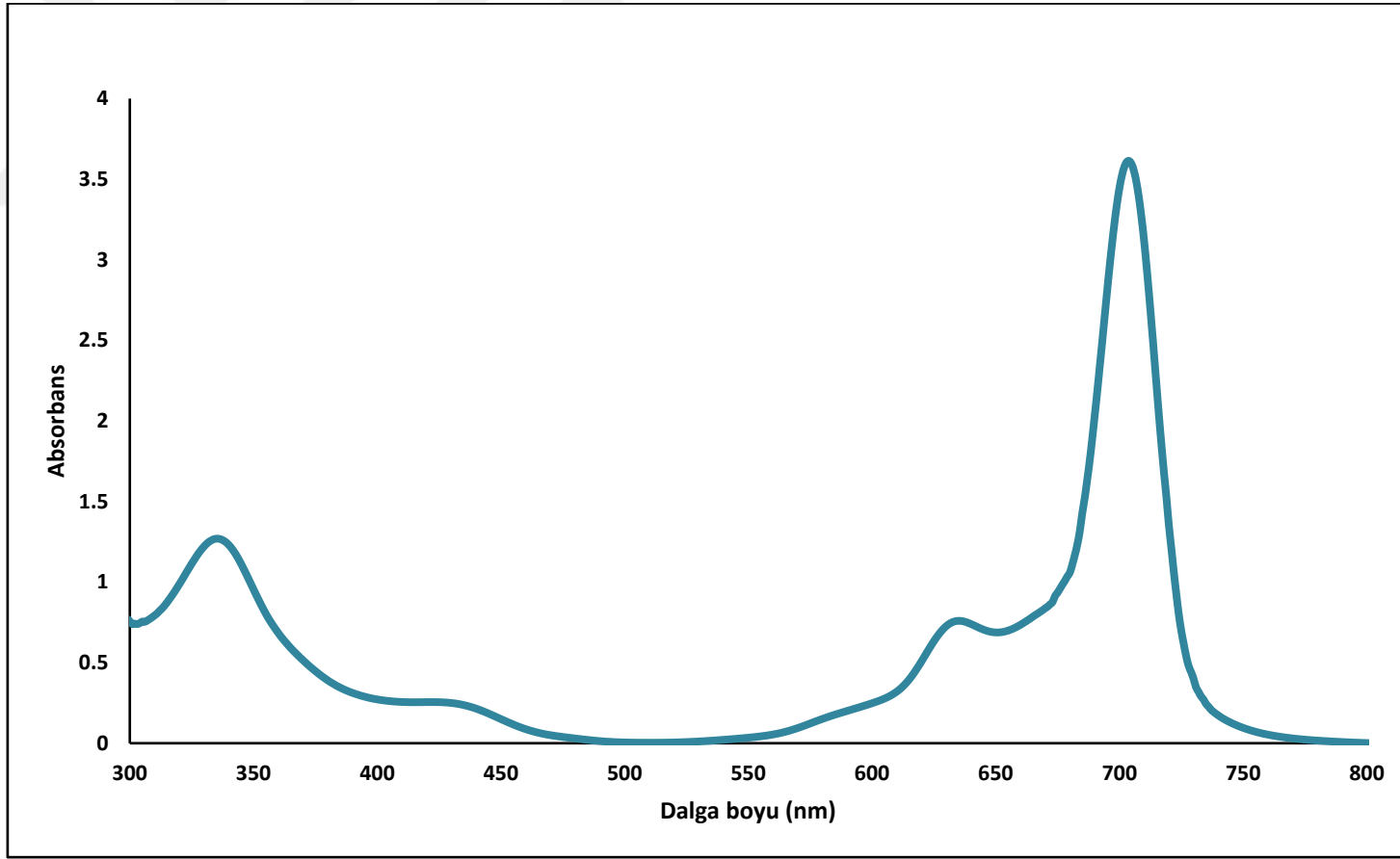
Şekil A.5 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko(II) (3) UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



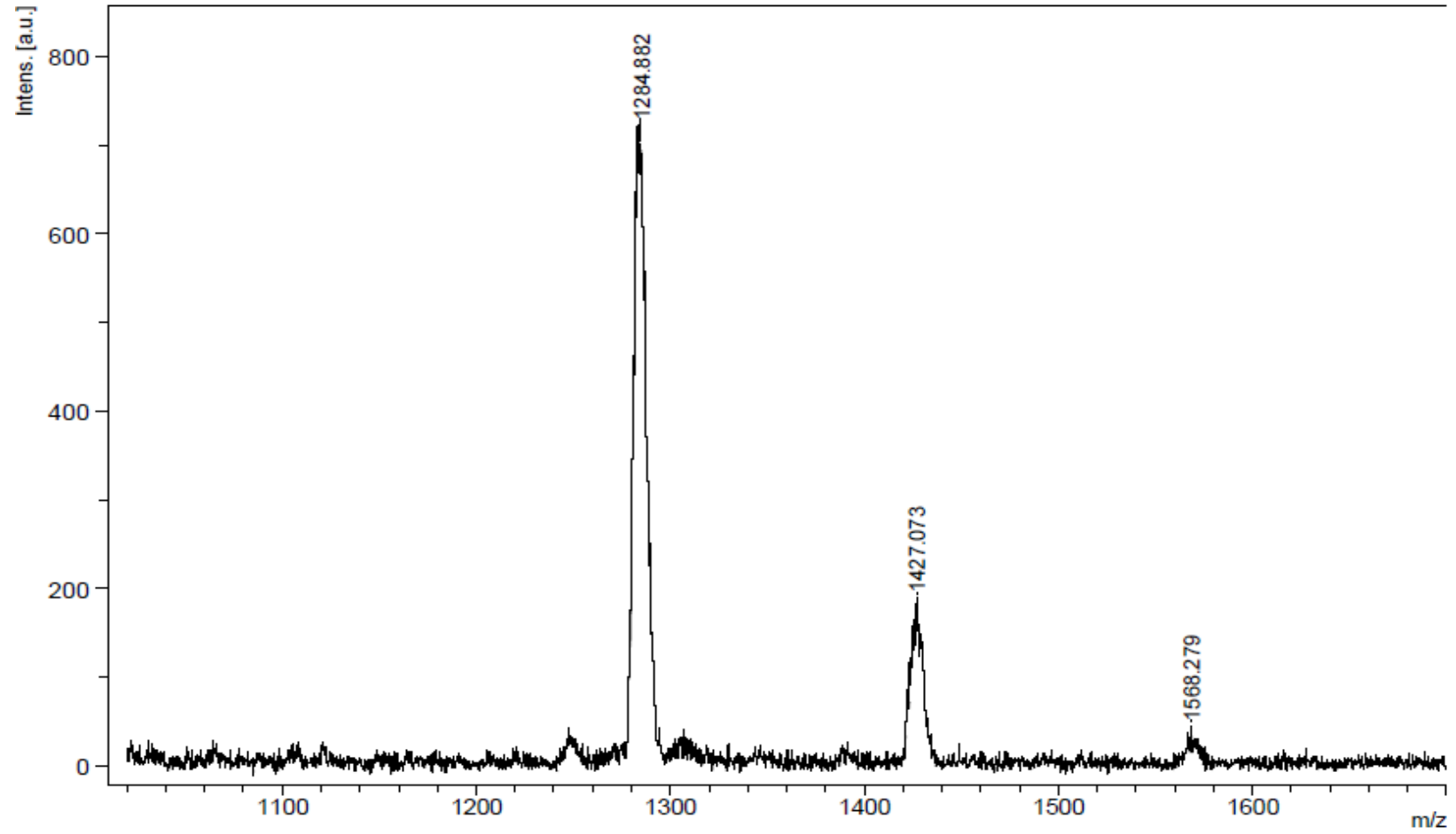
Şekil A.6 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyoftalosiyanimato çinko(II) (**3**) ESI kütle spektrumu.



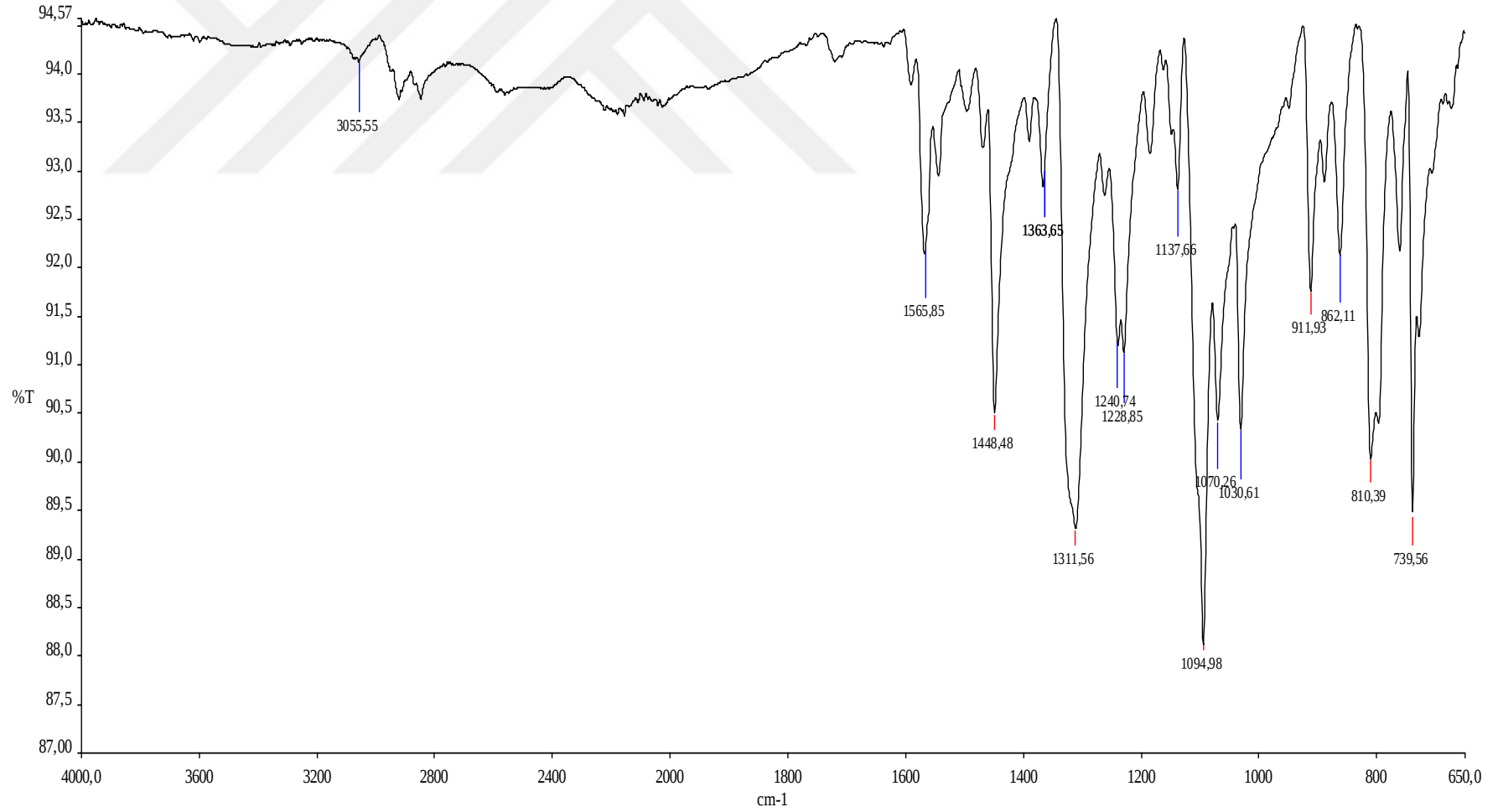
Şekil A.7 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato bakır(II) (4) bileşiğinin IR spektrumu.



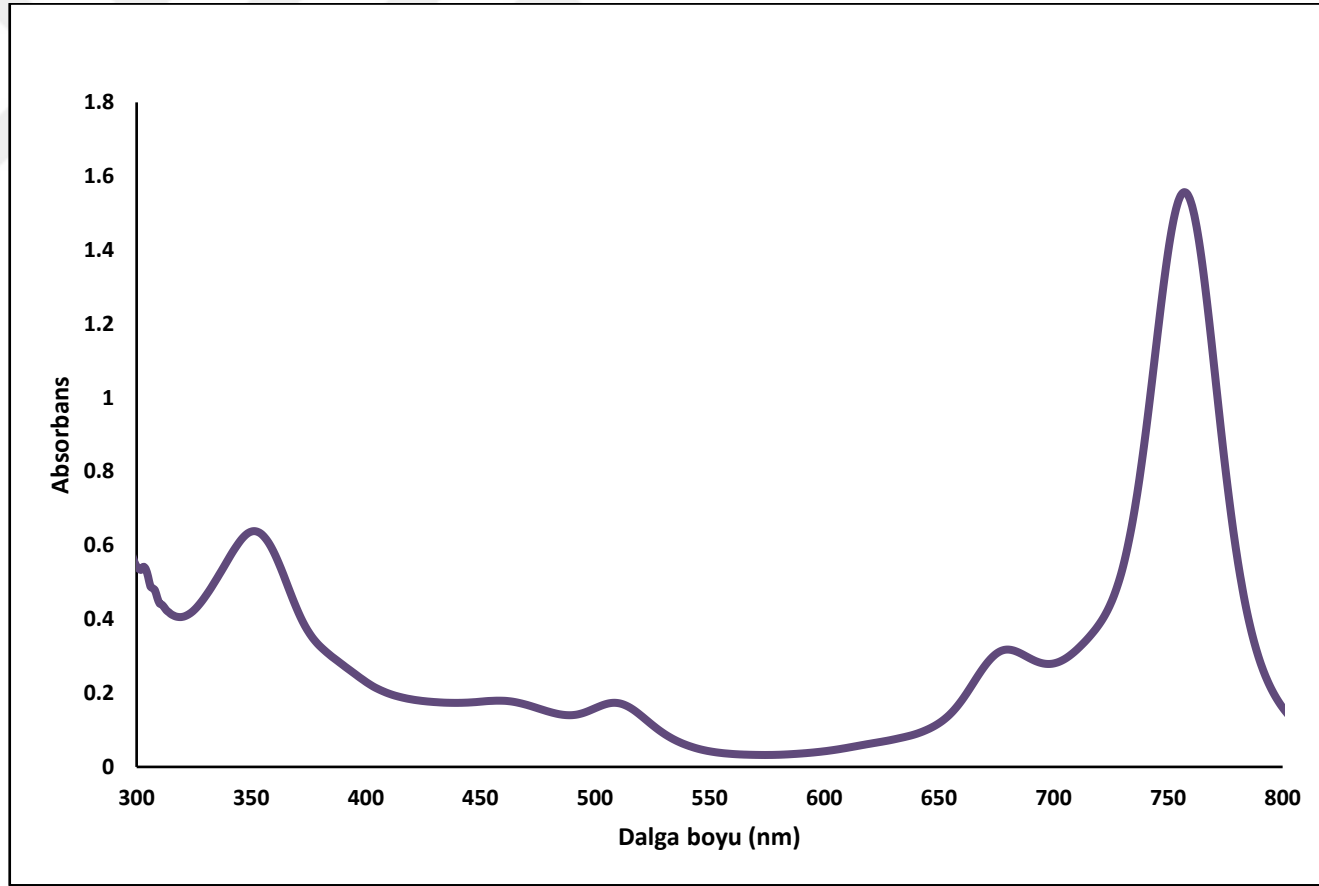
Şekil A.8 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato bakır(II) (4) UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



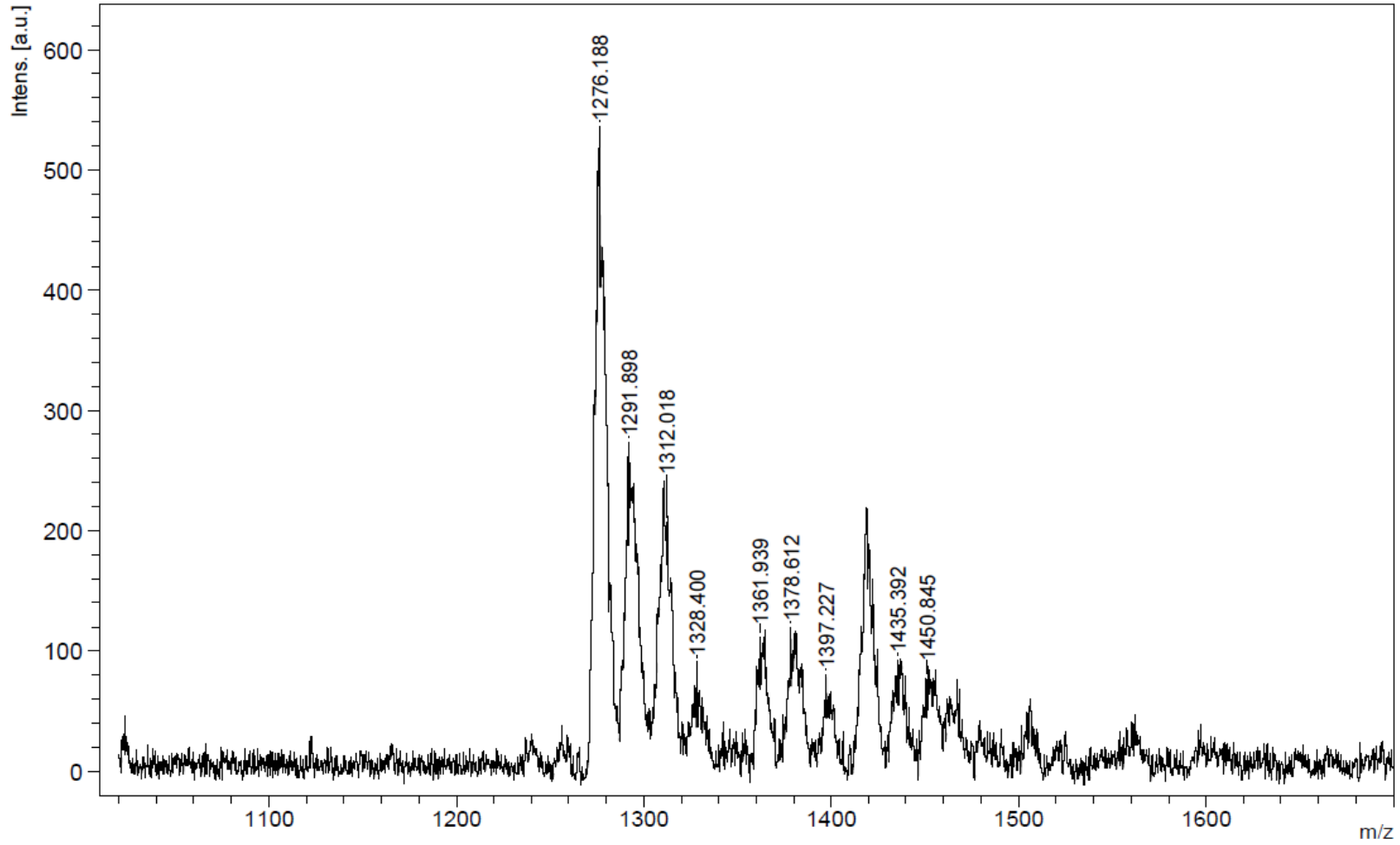
Şekil A.9 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato bakır(II) (4) MALDI-TOF kütle spektrumu.



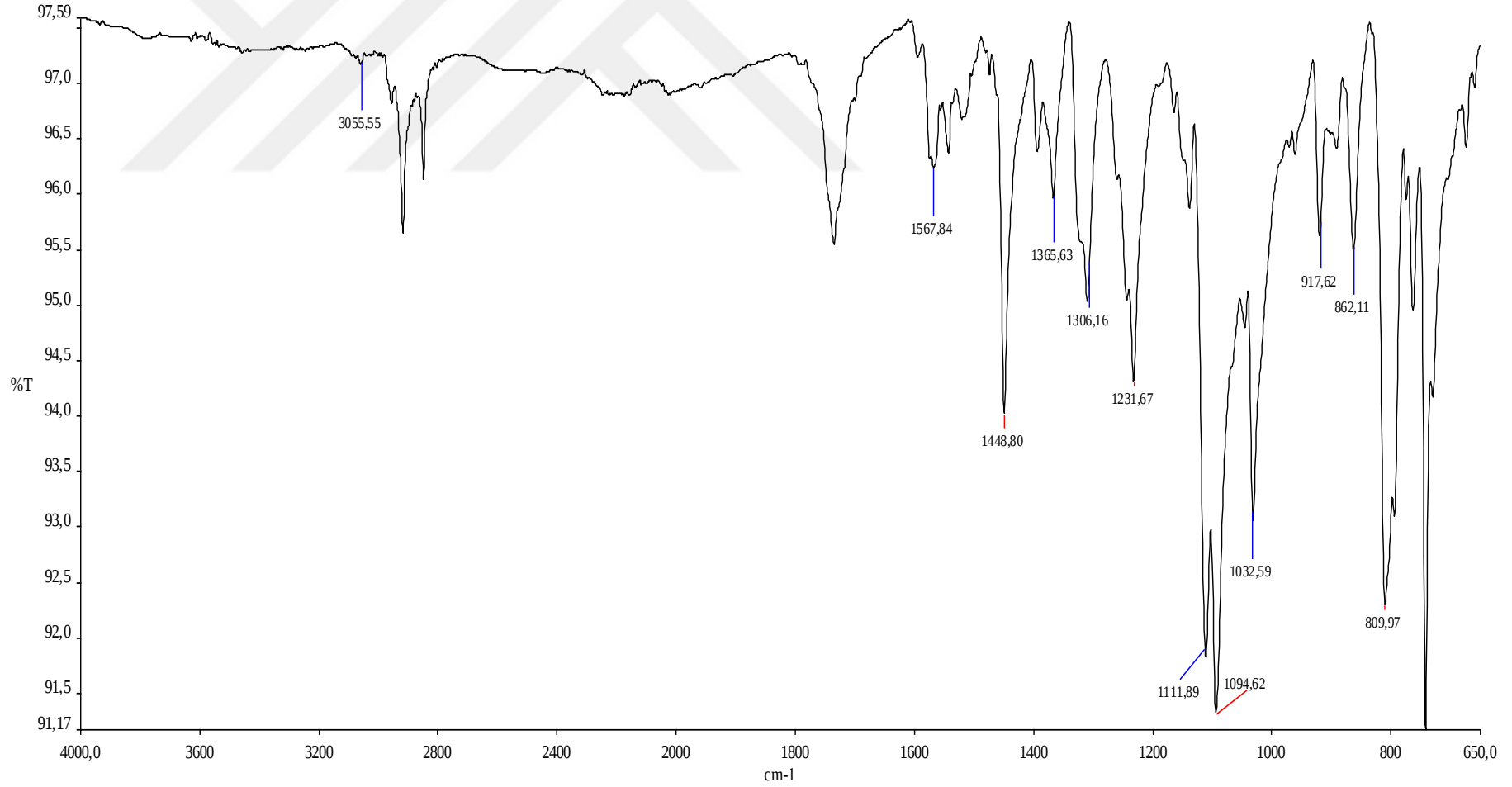
Şekil A.10 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanoato mangan(II) klorür (5) bileşiğinin IR spektrumu.



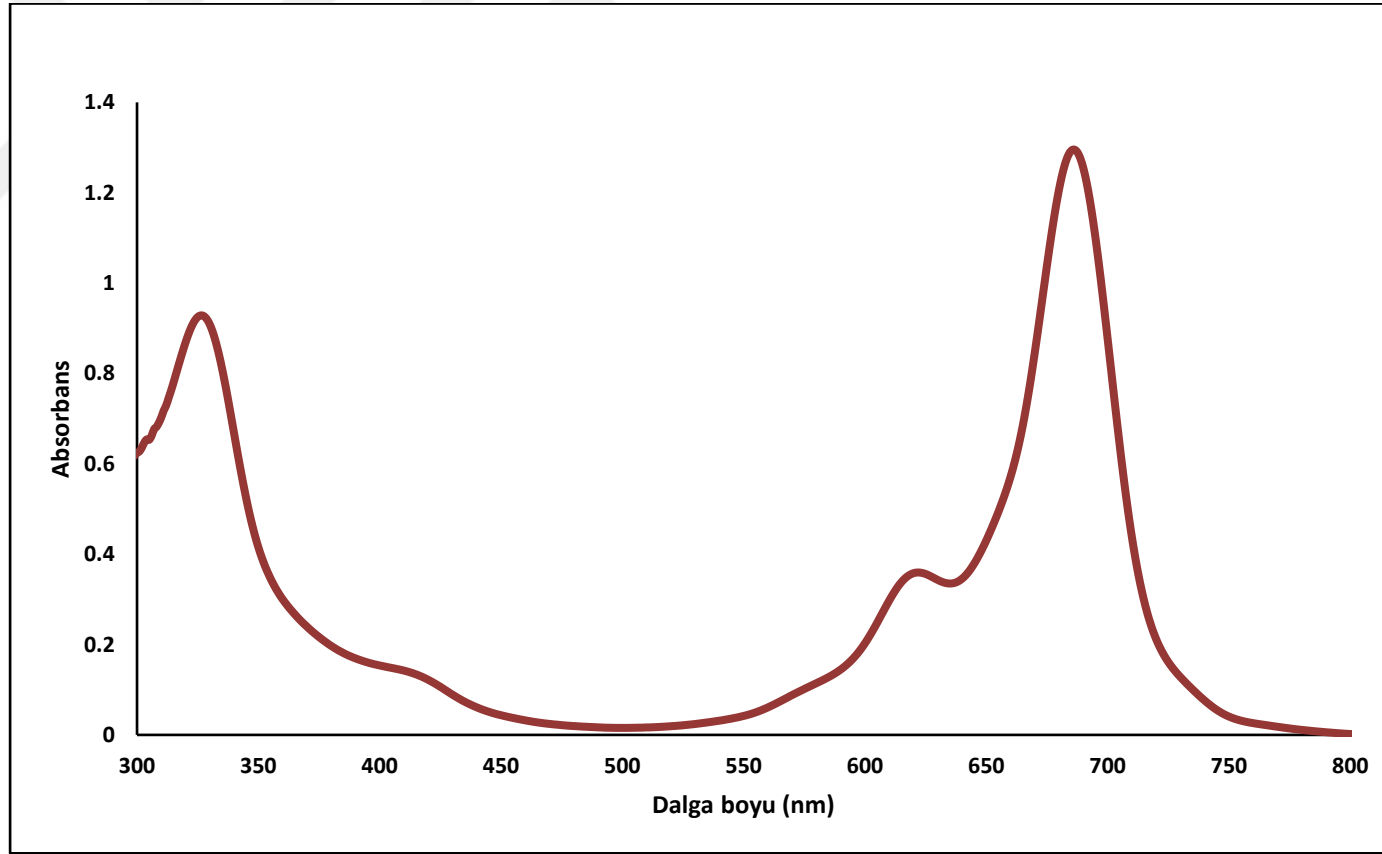
Şekil A.11 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato mangan(II) klorür (5) UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



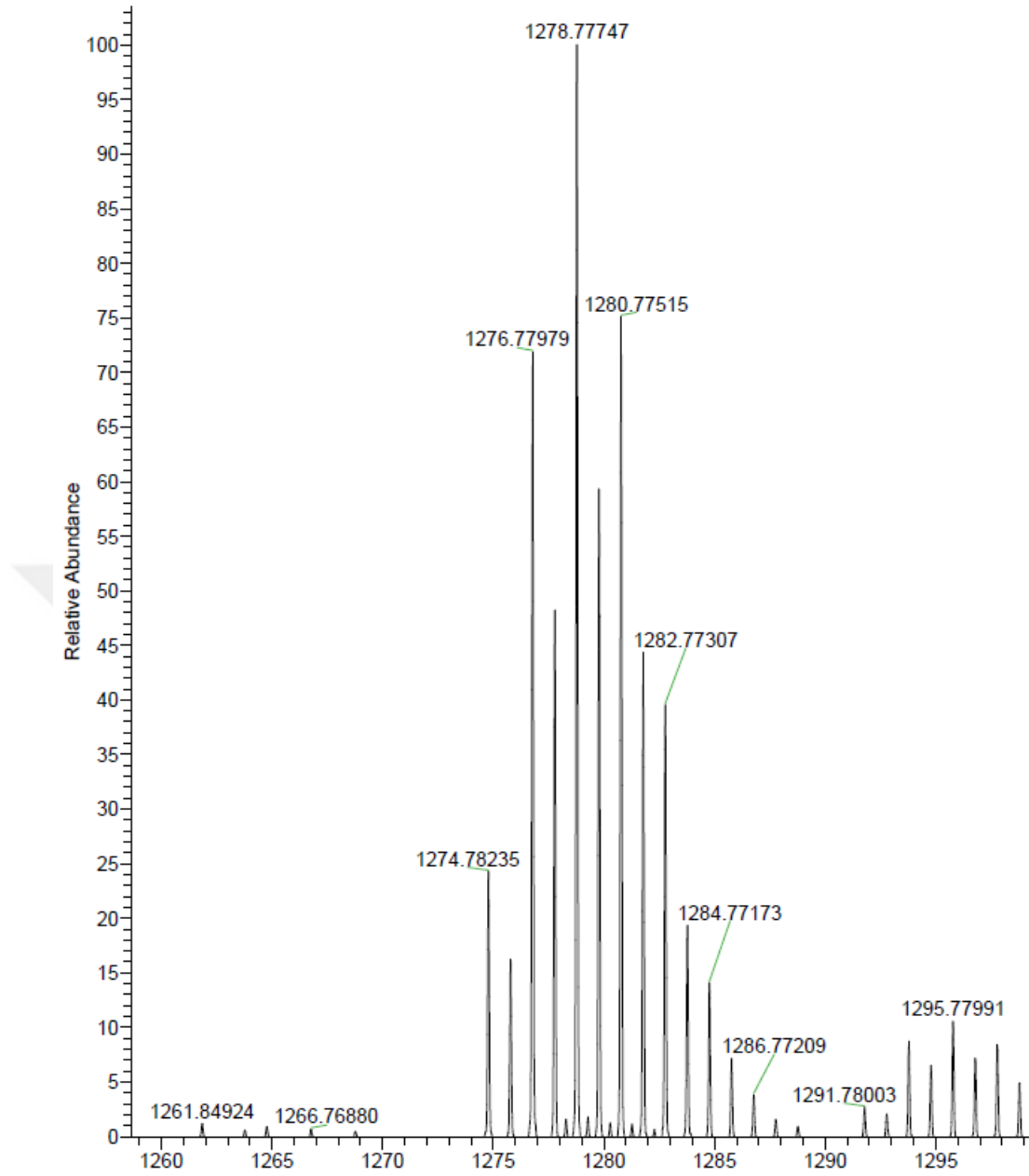
Şekil A.12 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaniato mangan(II) klorür (5) MALDI-TOF kütle spektrumu.



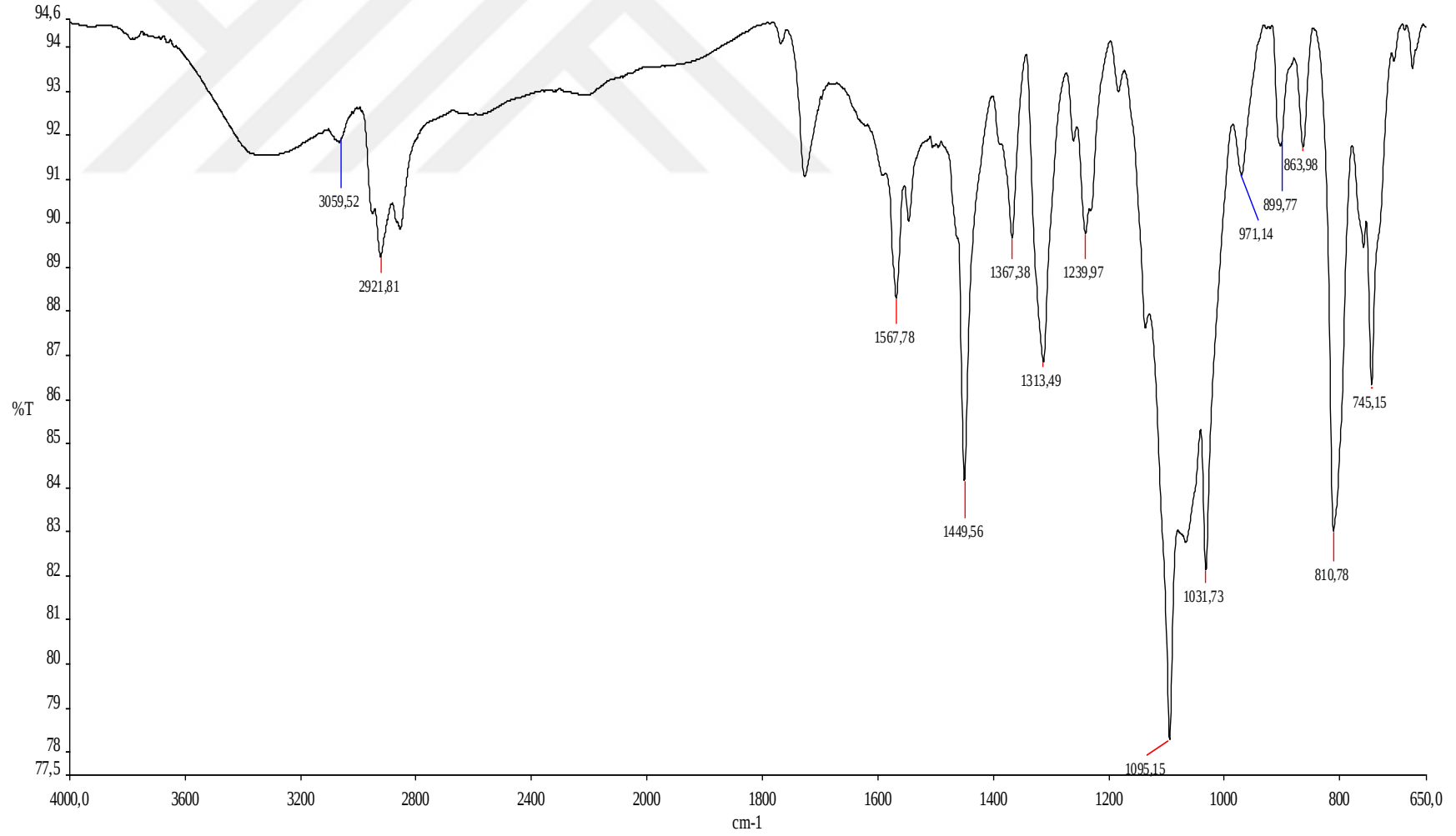
Şekil A.13 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyeninato kobalt(II) (6) bileşiğinin IR spektrumu.



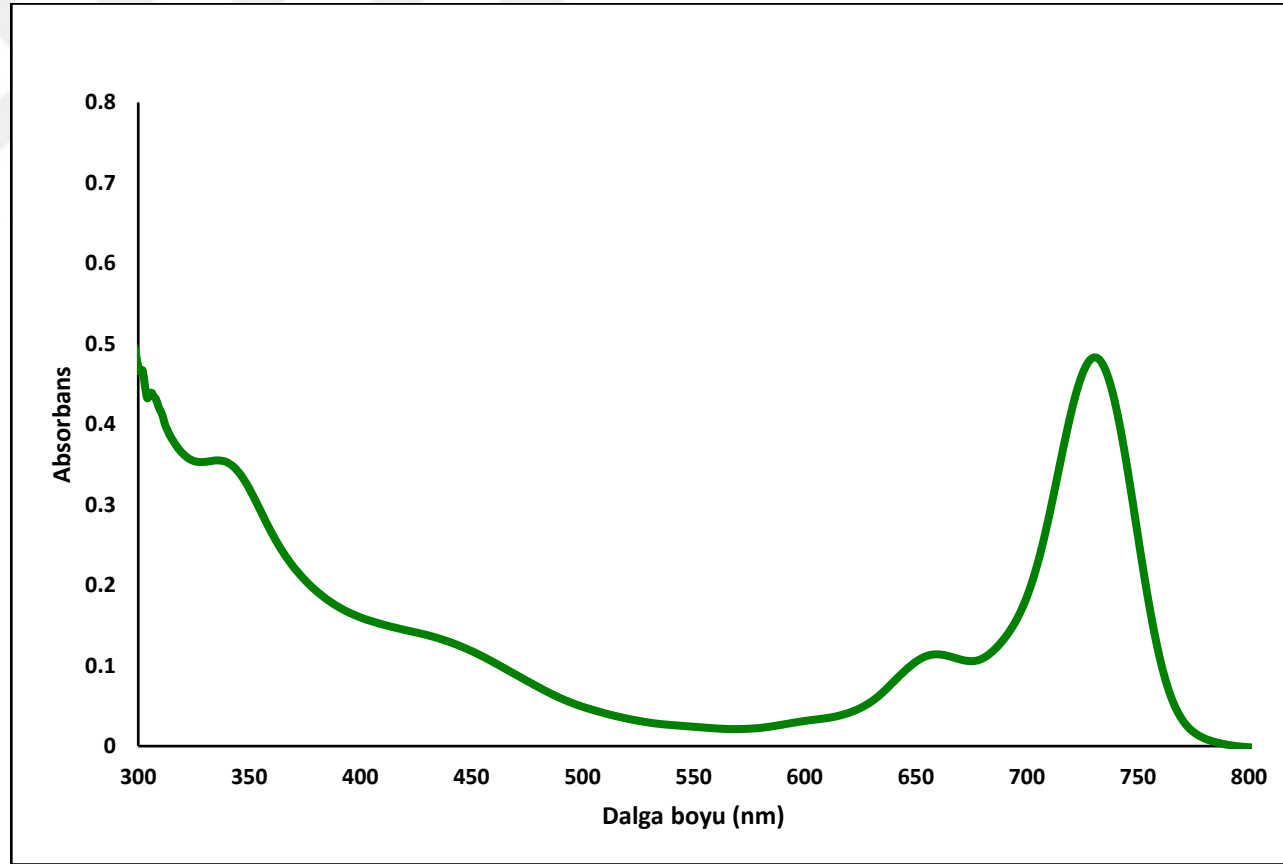
Şekil A.14 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato kobalt(II) (**6**) UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



Şekil A.15 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato kobalt(II) (**6**) ESI kütle spektrumu.



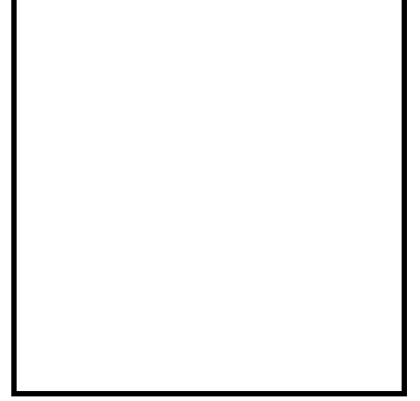
Şekil A.16 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato oksotitanyum(IV) (7) bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil A.17 : 1, 8(11), 15(18), 22(25)-Tetrakis-(2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaniato oksotitanyum(IV) (7) UV-Vis spektrumu ($1,4 \times 10^{-5}$ M).



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Büşra Çuhadar



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2021, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Programı

MESLEKİ DENEYİM:

- TÜBİTAK Araştırma Projesi Bursiyeri; Yeni tasarlanmış hibrit organik-inorganik boşluk taşıyıcı tabaka ve karbon elektrotla oluşturulan perovskit ve yakın kızılötesi duyarlı kuantum nokta güneş hücrelerinin maliyet etkin üretimi