

BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MONO SCHIFF BAZ MOLEKÜLÜNÜN ORGANİK FOTOVOLTAİK
HÜCRELER İÇİN ELEKTRON DONÖR-AKSEPTÖR MOLEKÜL OLARAK
TASARLANMASI**

HALİM OĞUR

ARALIK 2016

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MONO SCHIFF BAZ MOLEKÜLÜNÜN ORGANİK FOTOVOLTAİK
HÜCRELER İÇİN ELEKTRON DONÖR-AKSEPTÖR MOLEKÜL OLARAK
TASARLANMASI**

Hazırlayan

HALİM OĞUR

Danışman

Doç. Dr. İsa SIDİR

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cevat SELAM

Doç. Dr. İsa SIDİR

Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDİR

ARALIK 2016

ONAY SAYFASI (Yüksek Lisans)

Halim OĞUR tarafından hazırlanan “**Mono Schiff Baz Molekülünün Organik Fotovoltaik Hücreler İçin Elektron Donör-Akseptör Molekül Olarak Tasarlanması**” adlı tez çalışması 19/12/2016 tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Cevad SELAM

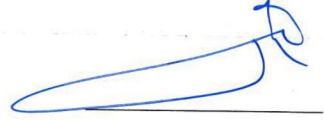
(Başkan)

Doç. Dr. İsa SIDIR

(Danışman)

Doç. Dr. Yedigir GÜLSEVEN SIDIR

(Üye)



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 13.01/2017 gün ve 01/01 Sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. M. Cihan AYDIN

Enstitüsü Müdürü

ÖZET

MONO SCHIFF BAZ MOLEKÜLÜNÜN ORGANİK FOTOVOLTAİK HÜCRELER İÇİN ELEKTRON DONÖR-AKSEPTÖR MOLEKÜL OLARAK TASARLANMASI

Halim OĞUR

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. İsa SIDIR

Aralık 2016, 73 sayfa

Tasarlanan dört yeni konjuge tip ko-polimer Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT) kullanılarak B3LYP/6-31G(d) temel seti ile incelenmiştir. Bis(4-(heziloksi)fenil)amin, benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiyofen-4,8-diamin, phenantro[3,4-*d*:9,10-*d'*]bis([1,2,3]tiyadiazol) moleküllerinden oluşan polimer yapılar elektron donör ve akseptör özelliği göstermektedir. Polimer yapılarda fenantro[3,4-*d*:9,10-*d'*]bis([1,2,3]tiyadiazol)-10,12-dikarbonitril bileşeni ortak akseptör molekül, N^2,N^2 -bis(4-(hekziloksi)fenil)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiyofen-2,8-diamin donör molekül olarak tasarlanmıştır. (*E*)-2-((metilimino)metil)fenol ve (*E*)-*N*-benzilidenemetanamin Schiff bazları donör molekülün farklı konumlarına substitüent olarak eklenerek tasarlanan polimer yapıların HOMO-LUMO enerji aralıkları açık devre gerilimleri (V_{oc}) ve optik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Schiff bazı molekülünde *orto* konumunda bulunan OH grubundaki hidrojen ile -CH=N- grubunda bulunan nitrojen hidrojen bağı yaparak molekülün düzlemsel yapıda kalmasını sağlamıştır. Böylece moleküldeki elektron delokalizasyonu ile birlikte konjugasyonun arttığı gözlenmiştir. Optimize edilmiş polimerlerin düşük HOMO-LUMO enerji 1.57 – 1.79 eV aralığında elde edilmiştir. Polimer yapıların UV-vis absorpsiyon spektrumları solar UV spektrumu ile uyumlu olup absorpsiyon maksimum dalga boyları 592-693 nm aralığında gözlenmiştir. Moleküller için açık devre gerilimi (V_{oc}) 0.58-0.86 eV aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre APTD-2 polimeri organik fotovoltaik hücre tasarımında donör molekül olarak kullanılabilecek bir molekül olduğu belirlenmiştir. Tasarlanan organik fotovoltaik hücrede [6,6]-fenil- C_{61} -butirik asit metil ester (PCBM) akseptör olarak kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organik fotovoltaik hücre, Donör-akseptör molekül, PCBM, Schiff baz, Elektronik yapı, Optik özellikler, Açık devre gerilimi (V_{OC}), HOMO, LUMO, DTF, TD-DFT.



ABSTRACT

DESIGNING OF MONO SCHIFF BASE MOLECULE AS ELECTRON DONOR- ACCEPTOR MOLECULE FOR ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS

Halim OĞUR

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İsa SIDİR

December 2016, 73 pages

Designed four new conjugated copolymers have been investigated by means of Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent DFT (TD-DFT) at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Polymer structures consisted of bis(4-(heziloksi)fenil)amin, benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiyofen-4,8-diamin, phenantro[3,4-*d*:9,10-*d'*]bis([1,2,3]tiyadiazol) indicate donor and acceptor properties depending on the position of Schiff base substituent. In the polimer structures, phenanthro[3,4-*d*:9,10-*d'*]bis([1,2,3]thiadiazole)-10,12-dicarbonitrile has been designed as common acceptor moiety and N^2,N^2 -bis(4-(hexyloxy)phenyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,8-diamine has been designed as donor moiety. HOMO-LUMO energy gap, open circuit voltage and optical properties of the designed polimer structures in which (*E*)-2-((methylimino)methyl)phenol Schiff base and (*E*)-*N*-benzylidenemethanamine are added to the different positions of the donor molecule as a substituent have been investigated theoretically. In Schiff base molecule, the hydrogen bonding form between hydrogen of OH group and nitrogen of -CH=N- group forces the (*E*)-2-((methylimino)methyl)phenol to be planar. Thus, the conjugation increases along with the electron delocalization in the molecule. Low HOMO-LUMO energy gaps of the optimized polymers are obtained in the range of 1.57-1.79 eV. UV-vis absorption spectra of polymer structures are found in consistency with the solar UV spectra and maximum wavelengths of absorption spectra are observed in the range of 592-693 nm. Open circuit voltage (V_{OC}) of the

compounds have been computed in the range of 0.58-0.86 eV. According to the obtained results, it is determined that APTD-2 polymer can be used as a donor molecule in designing of the organic photovoltaic cell. In designig organic photovoltaic cell, [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) is used as acceptor.

Keywords: Organic photovoltaic cell, Donor-acceptor molecule, PCBM, Schiff base, Electronic structure, Optical properties, Open circuit voltage (V_{OC}), HOMO, LUMO, DTF, TD-DFT.



ÖNSÖZ

Günümüzde enerji gereksinimlerinden dolayı yenilenebilir enerji kaynakları araştırmaları büyük bir hızla devam etmektedir. Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olmasından dolayı güneş enerjisi son zamanlarda bir odak noktası olmuştur. Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren elektronik aygıtlar büyük oranda inorganik ve boya tabanlı malzemelerdir. Son zamanlarda bilim dünyası daha verimli, üretimi kolay, maliyeti düşük ve esnek fotovoltaik aygıtlar tasarlamak amacıyla organik malzemeler üzerinde çalışmaktadır, önemli başarılar göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması sırasında her türlü bilgi, teşvik ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeye danışman hocam Sayın Doç. Dr. İsa SIDİR'a, çalışmalarımda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Yadigar GÜLSEVEN SIDİR'a, Gaussian 09W ve GaussWiew 5.0 programlarını temin ederek öğrencilerinin istifadesine sunan, bu programlarla çalışmalarına verdiği katkılardan dolayı Bitlis Eren Üniversitesine, İngilizce desteğinden dolayı kuzenim Servet OĞUR'a ve yüksek lisans eğitimim süresince her türlü maddi ve manevi destekleri ile göstermiş oldukları sabırdan dolayı sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Seda OĞUR, küçük prensesim Feriha Sure OĞUR ve canım oğullarım Muhammed Aslan OĞUR ve Ahmet İhsan OĞUR'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKLİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Organik fotovoltatik hücrelerde kullanılan Schiff bazları	6
1.2 Organik solar hücrelerin işlevi.....	7
1.3 Fotovoltatik aygıtlardaki Schiff bazları	8
2. YÖNTEM	21
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	21
2.2. Temel Setler.....	26
2.3. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	26
2.4. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	28
2.5. Fotovoltatik Hücrelerin Eşdeğer Devre Diyagramı	30
2.6. Fotovoltatik Hücre Verim Analizi Hesap Yöntemi	31
2.7. Kısa Devre Akımı (I_{sc}).....	32
2.8. Açık Devre Gerilimi (V_{oc})	32
2.9. Dolgu Faktörü (FF).....	33
3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	34
4. BULGULAR	37
4.1. Taban Ve Uyarılmış Durum Geometrileri	37
4.2. Elektronik Yapı Analizi	41
4.3. Optik Özellikler Ve Elektronik Geçişler.....	42

4.4. Moleküler Orbital Analizi.....	44
4.5. Heteroyapı Güneş Hücresi Tasarımı.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	Sayfa
1.1. Bazı Schiff baz ve azo boya ligandları ve bunların metal kompleksleri.	15
1.2. Çeşitli Schiff bazların, azo boyaların ve bunların metal kompleks boyalarının UV-vis absorbsiyon spektroskopik parametreleri	18
1.3. Schiff bazları, azo boyaları ve bunların metal kompleksleri tarafından duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin fotovoltaiik parametreleri	20
4.1. Moleküllerin sırasıyla DFT-B3LYP/6-31G(d) ve TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplanan taban ve uyarılmış durumdaki dihedral açıları.	41
4.2. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin taban durumda B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanan optoelektronik parametereleri ve açık devre voltajı V_{oc} .	44

ŞEKLİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	Sayfa
1.1. a) Tek tabakalı b) İki tabakalı c) Yığın-farklı bağlantılı organik fotovoltaiik hücreler için aygıt yapısı (ITO: İndiyum kalay oksit, Al: Alüminyum, Mg: Magnezyum, Ca: Kalsiyum)	4
1.2. Donör-akseptör farklı bağlantılı güneş pillerinde meydana gelen yük transferinin temel aşamaları.....	5
1.3. İnce organik güneş pili ve bileşenleri.....	7
1.4. Yeni nesil organik fotovoltaiik güneş hücresi.....	8
2.1. Fotonun soğurumu ve yük taşıyıcı transferleri.....	31
2.2. Fotovoltaiik hücreye ait eş değeri devre.....	32
2.3. Organik fotovoltaiik hücrenin karanlık ve aydınlıktaki akım-voltaj eğrisi.	34
3.1. APTD-1 ve APTD-2 moleküllerinin geometrik yapıları, IUPAC isimleri ve donör, akseptör bileşenleri.....	38
3.2. . APTD-3 ve APTD-4 moleküllerinin geometrik yapıları, IUPAC isimleri ve donör, akseptör bileşenleri.....	39
4.1. APTD-1 ve APTD-2 moleküllerinin DFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş taban durumu geometrileri ve tek bağ etrafında dönme eksenleri.....	42
4.2. APTD-3 ve APTD-4 moleküllerinin DFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş taban durumu geometrileri ve tek bağ etrafında dönme eksenleri.....	43
4.3. Güneş'in UV spektrumu ile birlikte teorik absorpsiyon ve floresans spektrumları.....	46
4.4. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmış taban durumdaki HOMO ve LUMO şekilleri.....	48

4.5.	APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmış uyarılmış durumdaki HOMO ve LUMO şekilleri.....	49
4.6.	PCBM'nin moleküler geometrik yapısı ve B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş yapısı.....	50
4.7.	APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin ve PCBM'nin B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan enerji seviyesi diyagramları.....	51
4.8.	Önerilen balk heteroeklem güneş hücresinin şematik enerji diyagramı (ITO/APTD-2:PCBM/Mg).....	52

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Adyabatik Yaklaşım
BLA	Bağ Değişim Uzunluğu
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
E	Potansiyel Enerji
ei	Alan Enerjisi
ϵi	Özdeğer
<i>Exc</i>	Değişim-korelasyon Potansiyeli
ΔE_{ij}	i ve j Durumları Arasındaki Enerji Farkı
G	Gibbs Serbest Enerjisi
GGA	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
$\hat{H}$	Hamiltonyen Operatörü
hi	Bir elektron Hamiltonyeni
HOMO	İşgal Altındaki En Yüksek Molekül Orbital
HF	Hartree-Fock
J_{ij}	Yük Değişim İntegrali
K	Değişim İntegrali
KS	Kohn-Sham
k_{ij}	Elektron Transfer Hızı
LC	Uzun mesafe doğrulama
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
m	Kütle
n	Toplam Elektron Sayısı
PCM	Sürekli Kutuplanma Modeli
PCBM	[6,6] -Fenil-C61-Butirik Asit Metil Ester
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
q_i	Kısmi Yüklü i Atomu
q_j	Kısmi Yüklü j Atomu
r_{ij}	i ve j atomları arasındaki mesafe

1.GİRİŞ

A.E. Becquerel 1906 yılında fotovoltaiik hücreyi keşfettikten sonra, Pochettino organik bir bileşikte olan antresen de foto iletkenliği ilk defa gözlemledi [1]. Bununla birlikte birçok foto iletken organik materyal 1950 yılında foto reseptör olarak kullanılmak amacıyla araştırıldı. Bu dönemde (1959 yılında) Kalmann ve Pope antresan molekülünün tek bir kristalin, fotovoltaiik etkisi, özdeş olan iki elektrot arasına sıkıştırılarak bir taraftan aydınlatıldığı gözlemlenmiştir. Daha sonra fotovoltaiik etkiler birçok yaygın boyada örneğin, metilen mavisi ve birçok önemli biyolojik molekülerde, karoten gibi klorofil gibi forfirin gibi yapısalarda gözlemlenmiştir(PC) [2,3].

Birinci nesil organik fotovoltaiik güneş pilleri, farklı işlevlerde iki metal elektrot arasına sıkıştırılmış tek katmana dayanıyordu [3]. Güneşten gelen ışığı elektrike dönüştürme verimliliği genel olarak zayıftı (% 0.001 ile % 0.01 aralığında), ancak ilk günlerde merosiyanin boyaları için dikkat çekici olarak bu verim % 0.7'e ulaştı [4]. Bu durumda, organik katman bir metal- metal oksit ile metal elektrot arasında sıkıştırıldı böylece schottky bariyerinin etkisi geliştirildi [5]. Tang 1986 yılında bakır ftalosiyanin ve bir perilen tetrakarboksilik türevinden iki katmanlı bir organik fotovoltaiik hücre ürettiğinde, bir yerine iki malzeme kullanıldığında çıkış gücünün büyük oranda arttığını keşfetti ve bu alanda büyük bir gelişme olarak kaydedildi [6]. Bu bilinen ilk organik heteroeklem organik hücredir. Organik güneş pillerinin gelişimi sonraki yıllarda ivme kazandı; dönüşüm verimliliği %4'e ulaşırken, yeni tasarımlar geliştirildi, (i)ince film katmanlarının termal buharlaştırma işlemi ile kaplandığı buharlaştırılmış çift katmanlı cihazlar [7,8]; (ii) donör polimerlerin fulleren ile harmanlandığı ve elektrotlar arasına kaplandığı bulk heteroeklem polimer-fulleren cihazlar [9-16]; (iii) uygulama için kullanılacak iki malzeme birarada karıştırılarak buharlaşmış moleküler cihazlar [17-20] ve (iv) şu an daha etkili türde cihazlar olan organik inorganik hibrid cihazlar [21-23].

Bugün, Dünya'nın enerji tüketim ihtiyaçlarını karşılamak için birincil enerji kaynağı karbon bazlı fosil yakıtlardır. Ancak büyük enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanılmasının birçok olumsuzlukları vardır: küresel talebin her geçen gün artmasına rağmen, fosil yakıtların gelecekte bitmesi beklenmektedir. Çevre üzerinde, karbondioksit emisyonu ve böylece sera etkisinin artması sebebiyle ağır atmosferik kirliliğe neden olmak gibi ciddi olumsuz etkilere sahiptir. Emisyonların neredeyse yarısı bu ekosistemler tarafından soğurulduğu için, karbondioksit emisyonu yeryüzü ve okyanus ekosistemi üzerinde de olumsuz etkilere sahiptir [24]. Fosil yakıtların tüketiminin çevresel maliyetleri birçok çalışmanın konusu olmuştur ve

sürdürülebilir bir gelecek sağlamak amacıyla, mevcut durumu değiştirmek için çözümler aranmaktadır.

“Çevresel sürdürülebilirlik” terimi ile gezegensel esnekliğe olanak sağlamasından daha çok, doğal döngüleri bozan insan faaliyetlerinin yaptığı ne gezegensel ne de bölgesel düzeyde olmayan ve aynı zamanda gelecek nesiller ile paylaşılacak doğal sermayeyi zayıflatmayan sistematik koşullar ifade edilmektedir [25]. Sürdürülebilirlik koşullarını sağlamak için, günümüzde araştırmacılar alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya ve bu kaynaklar aracılığıyla enerji üretiminin verimliliğini artırmaya odaklanmışlardır.

Fosil yakıtların hala ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmını sağlıyor olması gerçeğine rağmen, nükleer enerji, biyoyakıt, hidrolik ve jeotermal enerji, rüzgar ve güneş enerjisi gibi diğer kaynaklar da talebi karşılamak için kullanılmaktadır.

Yenilenebilir enerjinin en büyük teorik potansiyeli yaklaşık 89000 Terawatt (TW) olan güneş enerjisidir [26]. 6.5 milyar insanın günlük yaşamını sürdürebilmesi için, yaklaşık 13 TW enerji gereklidir. Günlük yaşamımızı sürdürebilmemiz için 10 TW ekstra bir enerjiye daha ihtiyaç duyacağımız tahmin edilmektedir [27]. Çevresel maliyet, verim ve sürdürülebilirlik dikkate alındığında, güneş enerjisi anılan enerji kaynakları arasında en avantajlı olanıdır. Bu nedenle güneş enerjisinin yerine geçecek yeni yöntemler geliştirmek, insanlığın gelecekteki enerji ihtiyacını temiz ve karbonsuz bir şekilde karşılamak için özellikle önemlidir.

Yaygın bir birincil enerji kaynağı sağlamak için, güneş enerjisi toplanmalı, dönüştürülmeli ve ekonomik bir şekilde depolanmalıdır. Ancak maliyet azaltma bir güneş enerjisi sistemi için tek gereklilik değildir. Aynı zamanda kullanışlı, üretilebilir bir formda toplama-dönüştürme-depolama döngüsünü sağlamak için bilim ve teknolojiye ilerlemeler de gerektirmektedir. Bu nedenle güneş pili teknolojisinde temel amaç; üretim maliyetini azaltırken ve kullanılabilirliği artırırken malzeme verimliliğini geliştirmektir.

Mevcut ticari güneş pilleri Si, CdTe ve $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ [28,29] gibi inorganik maddelere dayanmaktadır. Ayrıca, TiO_2 [30], ZnO [31], Nb_2O_5 [32] bazlı boya hassasiyetli güneş pilleri de günümüzde kullanılmaktadır.

Bugün, pazar payının %85’ni tekli veya çoklu kristal p-n bağlantılı silikon güneş pilleri oluşturmaktadır [33]. Bu tip güneş pillerinde, silikon kristalleri alternatif bir şekilde dizilir: n-tipi ve p-tipi. Silikonun n-tipi ve p-tipi doplama yük birikimini sağlamak ve tabakalar arasında fotovoltaiik etki yaratmak için yapılmaktadır. Bu durum doğru akımın üretilmesiyle

sonuçlanmaktadır. Elde edilen akım, hemen kullanılabilir hemde bir pilde depolanabilir. Ancak, bu silikon bazlı güneş pilleri yüksek saflık, yüksek fabrikasyon sıcaklıkları ve yüksek üretim maliyetleri gerektirmektedir.

Güneş pillerinin diğer bir sınıfı CdTe temelli güneş pilleridir. Yüksek verimlilik elde etmek için iyi bir soğurucu olan CdTe, yüksek bozunma sıcaklığına ve uygun yasak enerji bant aralığına sahip bir maddedir. CdTe temelli pillerin özellikleri güneş pili hücrelerini termal ve kimyasal olarak kararlı yapmaktadır ve düşük maliyetli üretim için avantajlıdır. Birkaç farklı biriktirme tekniği ile %10 verimlilik elde edilmektedir [34].

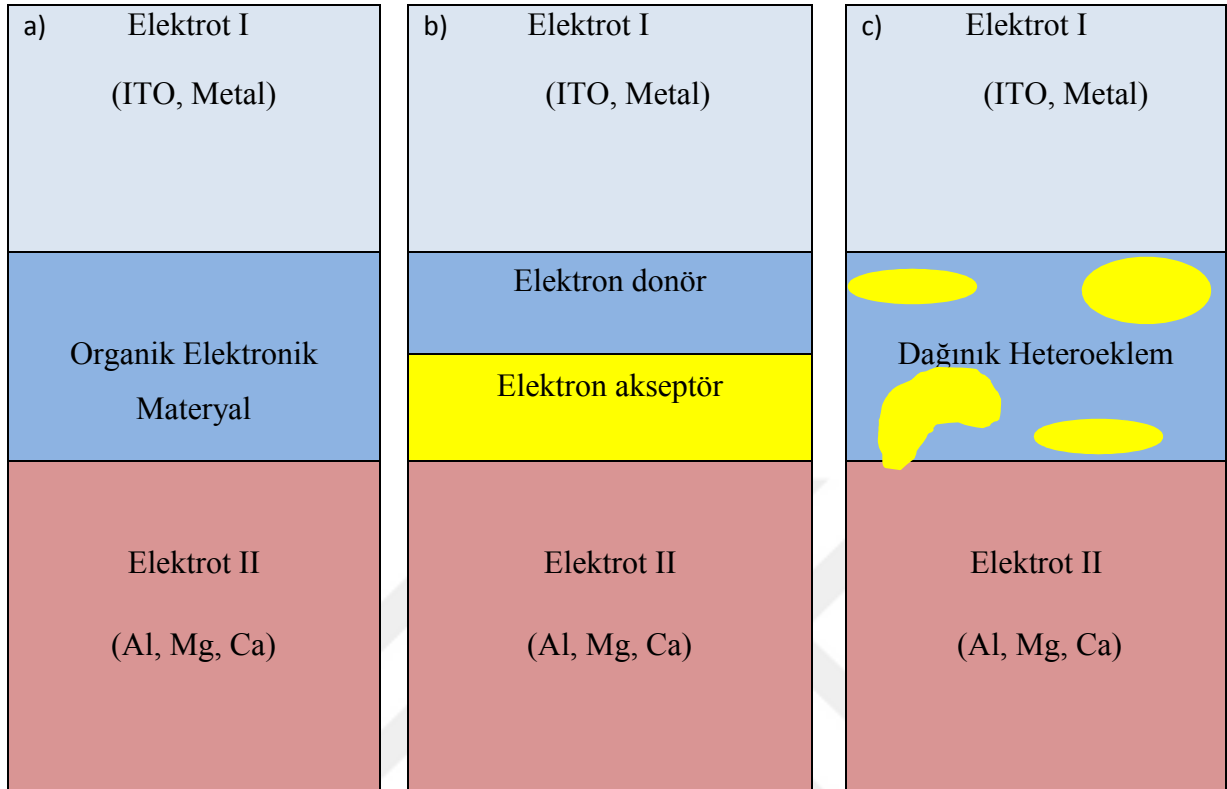
Boya duyarlı güneş pilinde, yük taşıyıcılarını toplamak için tesadüfi, düzensiz bir TiO₂ tanecikleri ağı kullanılır. Absorpsiyon, boya molekülleri aracılığıyla mümkün olur: Oksitin gözenekli yapısı, kimyasal absorpsiyon için mevcut olan yüzey alanını artıracaktır. Sonunda bir katının gözenek yapısına nüfuz etmesinin daha kolay gerçekleşmesi için ara-yüz mesafesini minimumda tutmak üzere bir sıvı veya iletken bir polimer kullanılması gerekmektedir. Bu şekilde yükler toplanır ve devre tamamlanır. Anot ve katot üzerinde meydana gelen reaksiyonların hızı elektrot yanıtını etkilemektedir: eğer elektronlar daha hızlı transfer olurlarsa, katodik akım elde edilecektir. Ancak, eğer hücre transferi daha yüksek oranda gerçekleşirse, o zaman anodik bir akım elde edilecektir [35].

Bu fotovoltaik aygıtların güç dönüşüm verimliliği nispeten yüksek olmasına rağmen, toksisitesi ve maliyet-verimliliği elverişsizdir. Organik yarı iletkenler ayrıca, fabrikasyon kolaylığı, nispeten daha düşük maliyet, hafiflik, çeşitlilik ve esnek aygıtların imalatı olasılığı anlamında yukarıda bahsedilen güneş pillerine göre daha avantajlıdır [36]. Fotovoltaikleri geliştirme araştırmaları birkaç on yıldan önce başlamıştır, ancak maliyetlerin düşürülmesi olasılığı ve üretimin kolaylaştırılması nedeniyle, organik fotovoltaik aygıtlara odaklanılması 2000'li yıllardan sonra hızlı bir artış göstermiştir.

İnorganik madde temelli fotovoltaik hücrelerin aksine, yeni hücreler oluşturmak için çok çeşitli aktif madde ve elektrot kombinasyonları organik fotovoltaik teknolojisi ile mümkün olmaktadır, dolayısıyla aygıt performansını geliştirmek için büyük bir şans bulunmaktadır [37].

Organik fotovoltaik hücreler için literatürde bildirilen farklı aygıt mimarileri vardır: tek tabakalı, iki tabakalı ve yığın-heteroeklem (balk-heterojunction) bağlantılı yapılar. Tek tabakalı ve iki tabakalı aygıtlar çok düşük verimlilikleri ile ilk çalışmaların örnekleridir [38,39]. Ancak

yığın- heteroeklem bağlantılı yapılar, ilk ikisi ile karşılaştırıldığında daha yüksek verimliliğe sahiptir. Aygıt yapıları Şekil 1. 1' de gösterilmiştir.



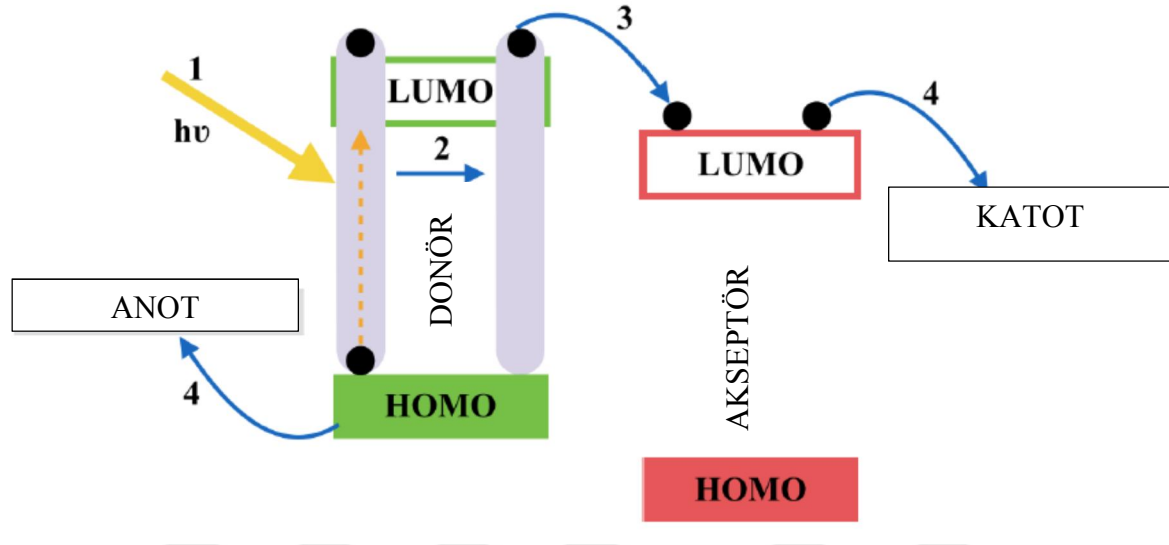
Şekil 1. 1. a) Tek tabakalı b) İki tabakalı c) Yığın-heteroeklem organik fotovoltaiik hücreler için aygıt yapısı (ITO: İndiyum kalay oksit, Al: Alüminyum, Mg: Magnezyum, Ca: Kalsiyum)

Organik güneş pillerinde kullanılan maddeler için temel gereksinimler; daha çok güneş ışığı toplamak için düşük bant enerjisi aralığı, yüksek açık devre voltajı V_{oc} elde etmek için uygun enerji seviyeleri, uygun eksiton ayırma uyarma kuvveti ve yük hareketliliğini tetiklemek için nispeten yüksek molekül ağırlığıdır [40].

“Organik yarı iletken” yük taşıyıcıları taşıyabilen organik maddeleri temsil eden bir terimdir. Tipik bir organik güneş pili verici (donör) agregasyonu olarak p-tip yarı iletken ve alıcı (akseptör) olarak n-tip yarı iletkenine sahip aktif bir tabakadan oluşmaktadır. Yük taşıyıcılar yarı iletkenin π orbitallerindeki oyuklar ve elektronlardır ve yük taşınması taşıyıcıların bir molekülden diğer moleküle hareketine bağlıdır. En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) seviyesi ile en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) seviyesi arasındaki enerji aralığı yük hareket oranını ve verimliliği etkilemektedir. Organik yarı iletken maddenin fiziksel özelliklerini ayarlamak mümkündür. Kimyasal modifikasyonlarla HOMO ve LUMO

seviyeleri, yük taşıyıcı hareketliliği ve kristal yapı düzenlenebilir [41]. Doğru donör ve akseptör grupları birleştiren bu gereksinimleri dikkate almak en uygun tasarlanan organik fotovoltaik aygıt yapısını meydana çıkaracaktır.

p-n bağlantı hücrelerindeki yük transferinin mekanizması iyi anlaşılmış ve açıklanmıştır [42]. Ancak, organik yarı iletkenler için durum farklıdır. Şekil 1. 2 yığın-heteroeklem organik fotovoltaik güneş pillerindeki yük transfer mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 1.2. Donör-akseptör farklı bağlantılı güneş pillerinde meydana gelen yük transferinin temel aşamaları

Mekanizmanın ilk aşaması donör tarafından bir eksitonun oluşturulmasıdır. Farklı bağlantılı güneş pillerinde ise elektronların yerine eksitonlar oluşmaktadır (Aşama 1). Bu eksitonlar 0.1 eV-0.5 eV arasında değişen bağ enerjilerine sahiptir ve nötr eksitonik yapılarla bağlanmıştır. Bağlanma enerjisi büyük olduğundan dolayı bu maddeler yük taşınması için serbest elektronlar ve oyuklar oluşturmadığından dolayı doğru akım elde edilemez. İlk olarak eksitonların ayrılması gerekmektedir. Eksitonlar donör-akseptör ara yüzüne nüfuz ederler (Aşama 2) ve ara yüze ulaşamadıkları takdirde yeniden birleşirler. Difüzyondan sonra, akseptör tabakaya bir elektronun taşınması için ayrışma ortaya çıkmaktadır (Aşama 3). Son olarak, yük dış elektrotlarda toplanmaktadır (Aşama 4).

Güç dönüşüm verimliliği (Power Conversion Efficiency) elektriğe dönüştürülen gelen ışığın ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Üç farklı parametre değerini yükselterek *PCE*'yi yükseltmek mümkündür: kısa devre akım yoğunluğu J_{SC} , dolgu faktörü FF ve açık devre voltajı V_{OC} . Kısa devre akım yoğunluğu yük taşıyıcı yoğunluğu ve yük taşıyıcı hareketliliği ile ilgilidir.

Hareketlilik ve yoğunluk parametrelerindeki artış J_{SC} 'de bir artışa neden olacaktır. Kısa devre akım yoğunluğu, donör-akseptör ara yüzündeki yük ayrılmasının (ΔG_{cs}) termodinamik itici gücündeki artışa neden olan, donörün elektronik eksitasyon enerjisinin azaltılmasıyla yükseltilebilmektedir. Açık devre voltajı V_{OC} donörün en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) seviyesine ve akseptörün en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) seviyesine bağlıdır [43,44]. Açık devre voltajı V_{OC} polimer fulleren yığın-heteroeklem bağlantılı güneş pillerindeki aktif tabakanın nano-morfolojisinden de etkilenmektedir [45]. V_{OC} akseptörün LUMO enerjisinin artmasıyla ve donörün HOMO enerjisinin azalmasıyla yükseltilebilmektedir. Ancak, donörün HOMO'sunun azalması yasak enerji bant aralığını artırdığı için, J_{SC} ve V_{OC} 'un değerlerinin dengelenmesi gerekmektedir. Dolgu faktörü (FF) elektrotlara ulaşan yük taşıyıcılar tarafından belirlenmektedir [46] ve yük ayrılması, hareketlilik ve aktif tabaka derinliği gibi aygıtın morfolojik özelliklerinden etkilenmektedir.

Yığın-heteroeklem güneş pillerinde kullanılan akseptör maddeleri çok farklı değildir. [6,6]-Fenil- C_{61} -butirik asit metil esteri (PCBM) gibi çözünebilen fulleren türevleri, sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu için genellikle akseptör madde olarak kullanılmaktadır [47]. Bunlarla birlikte, yığın-heteroeklem bağlantılı güneş pillerinde kullanılmak için tasarlanmış çeşitli organik yarı iletkenler bulunmaktadır. Bunlar yarı iletkenler küçük molekülü organik güneş pilleri, tekrar eden bir birimin kısa zincirinden oluşan yapılara sahip oligomerler veya polimer zincirleri olabilir.

Politiofenler [43], oligotiofenler [48], oligoselenofenler [49], çözülebilir asenler, triaril aminler, diketopirrolopirrol (DPP) [50] donör maddelerin farklı sınıflarının örnekleridir. Küçük moleküllerin kararlı yapıları ve bir polimer zincirinde mevcut olabilen elektron yakalama özellikleri fotovoltaiik hücrelerde donör gruplar olarak kullanılması için daha tercih edilebilir bir seçenek olarak oligomerleri göstermektedir.

1.1 Organik fotovoltaiik hücrelerde kullanılan Schiff bazları

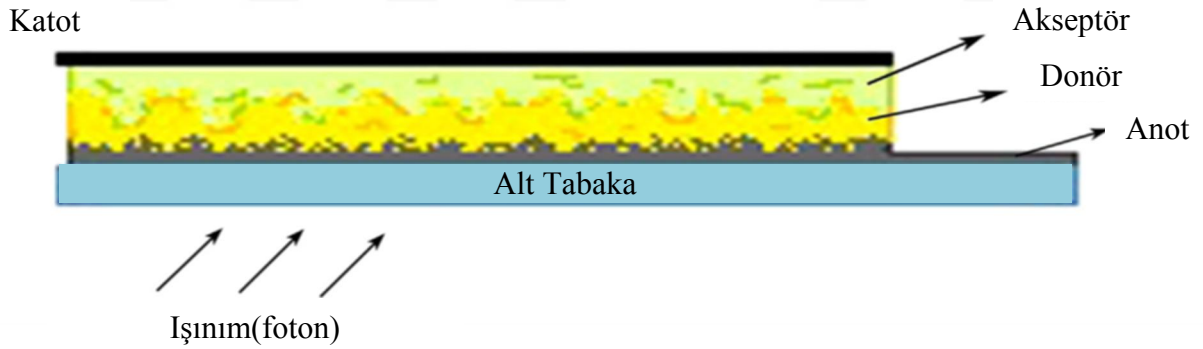
Schiff baz bileşkeleri, konjuge bileşkelerindeki biyo çözünebilirlik, nontoksitlik, iyi elektrik iletkenliğinden daha ucuz daha kolay üretiminden dolayı gelecek vaat etmektedir.

1.2 Organik solar hücrelerin işlevi

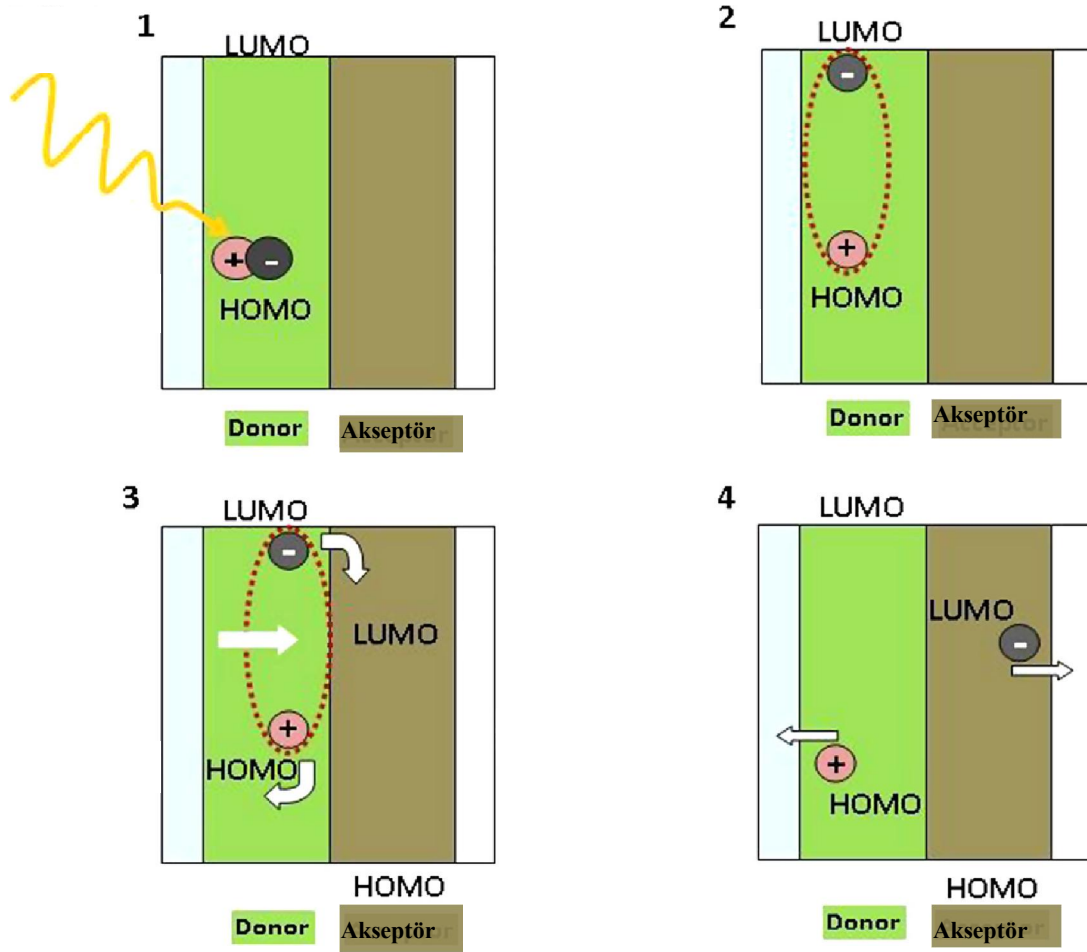
Organik güneş hücreleri elektrik enerjisini bir zincir halinde güneş ışınımlarından direkt bir şekilde elde eder. Bu aygıtların işlevsel mekanizmaları Şekil 1,3 ve Şekil 1,4' de gösterilmiştir.

Bunlar üretim olaylarının PV sürecidir:

- A) Güneş ışığındaki fotonlar aygıtın içine girerek bir organik materyalde en yüksek işgal edilmiş moleküller orbital(HOMO) dolu bir elektron tarafından absorbe edilmektedir.
- B) Foton absorbe eden elektron, bir eksiton (bağlı elektron-oyuk çifti) oluştururken, en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) için uyarılmış olur.
- C) Oluşturulan eksiton iki materyalin (donör elektron ve akseptör elektron) ara yüzüne nüfuz eder ve eksiton ayrışmasından üretilerek taşınır.
- D) Üretilen taşıyıcılar elektrotlar tarafından toplanır. Dış devreye doğru ilerleyip güç üretip iş yapar.



Şekil 1,3. İnce organik güneş pili ve bileşenleri



Şekil 1.4. Yeni nesil organik fotovoltaiik güneş hücresi

1.3 Fotovoltaiik aygıtlardaki Schiff bazları

1864 yılında alman kimyager Hugo Schiff yeni bir organik bileşik türü geliştirdi. Bu gruptaki bileşikler, iminler genelde Schiff baz olarak adlandırılır. Schiff bazların kimyagerlerin dikkatini çekmesinin sebebi sentezinin kolay olmasındandır. Konjuge Schiff bazlarının polimerleri ve oligomeleri son yirmi yıldır önemli özellikleri olan termal, mekanik, elektronik, optik, optoelektronik ve lif şeklerinden dolayı geniş çapta araştırılmaktadır [51–55]. Schiff bazları azometin grubu içermektedir. (- RC = N -) ve genelde yoğunlaşan birincil aminelerin karbonil bileşimiyle şekillenmektedir. Schiff bazlar içerdiği aktif merkezlerden ve geometrik yapısından dolayı ligant olarak kullanılır. Metal Schiff baz kompleksleri 19. yüzyılın ortalarında hatta öncesinden bile bilinip, genel Schiff bazlarının hazırlanışı olarak rapor edilmiştir. Fizikokimyasal özellikleri, molekül yapılarının karmaşıklığı Schiff baz üzerine yapılan yoğun çalışmalar çok ilginç sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Organik fotovoltaiik aygıtlarının üretim ve performansları üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Araştırmalar konjuge poli-Schiff bazlarının

yarı iletken materyallerinin çok iyi bir kararlılığının olduğu, elektroaktivite ve elektrik iletkenliğine sahip olduğunu göstermiştir. Konjuge bağların bileşimi, elektronların polimer zinciri boyunca yer değiştirmesine ve yüksek elektrik yük taşıma olasılığını arttırmaya yol açar. Konjuge polimer, metallerle birlikte Schottky engelini oluşturur. Nitro aromatik bileşimler elektron çeken yapılarıyla oksidatif saldırılara karşı dirençli hale gelirler. Sabit molekülün sonunda bir nitro grupla bileşmesi oksidasyona karşı dirençli olduğu gözlemlenebilir. Bu nedenle organik güneş enerjisi hücrelerinde Schiff baz polimerlerinin kullanılması verimi artıracaktır.

Saf organik boyalar, fotovoltaiik aygıtlarda kullanıldığında birçok avantaj elde edilir. Öncelikle boyaları, metal bileşimlere oranla daha fazla soğurma kat sayısı içermekte ve daha geniş aralıkta soğurma yapmaktadır. Saf organik boyaların maliyeti düşüktür. Kaynakları sınırsızdır ayrıca kolay bir şekilde yenilenebilirler. Yeni saf organik boya tasarımının bilgisayarda yapılan simülasyonu, metal bileşimlere göre daha kolay olduğu için saf organik boyalara ilgi gittikçe artmaktadır [56]. Bu şartlar altında saf organik Schiff bazları ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Kaya ve ark. [57] alifatik ve aromatik grupların termal stabilite, optik ve elektronik özellikler gibi bazı fiziksel özellikler üzerindeki etkisini incelemek için yeni düşük bant aralığı ve termal stabil poliazometin üretilenler (PAMUs) sentezlemiştir. PAMU'ların UV-vis absorpsiyon spektrumu Çizelge 1.1'de ve Çizelge 1.2'de listelenmiştir. PU-VANDAP absorpsiyonu PU-VANDAH absorpsiyonuna göre görünür bölgenin daha derinindedir. PU-VANDAP absorpsiyonu, fotovoltaiik amaç için aromatik grubun alifatik gruptan daha uygun olduğunu gösteren PU-VANDAH'dan daha düşük elektrokimyasal bant aralığına sahiptir. Ayrıca TGA sonuçları, sentezlenmiş PAMU'lar arasında, aromatik halkalı bileşiklerin, alifatik gruptan daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Nitekim araştırma, fotovoltaiik uygulamalarda aromatik gruplu Schiff bazlarının alifatik gruplu olanlarına göre daha güvenilir olabileceğini göstermiştir.

Iwan ve ark. [58] benzotiazol (BTA1 ve BTA2) çekirdekli azometin bazlı iki çözünür organik molekülün optik ve elektriksel özelliklerini bildirmişlerdir. UV-vis absorpsiyonu ve fotoluminesans gibi optik özelliklerini de incelemişlerdir. Her iki bileşen için (BTA1 ve BTA2) UV-vis absorpsiyon değerleri Çizelge 1.2'de listelenmiştir. Yapısında florin zinciri mevcut olduğu için BTA1'in fotoluminesans özelliği BTA2 ile karşılaştırıldığında daha yüksek dalgaboyundadır. Florin atomlarının luminesans spektrumunu sönmülediği ve ayrıca ışımalı geçiş olasılığını artırarak bileşenlerin elektronik yapısını da etkilediği anlaşılmıştır. Fotovoltaiik özellik, aynı zamanda, yığın hetero-eklem (BHJ) aygıtlarda akseptör materyal olarak bu bileşenlerin uygulanmasıyla da belirlenmiştir. Fotovoltaiik özellikler Çizelge 1.3'te sunulmuştur.

BTA1'in PCE'si florin atomlarının varlığından dolayı BTA2'ninkinden üç kat daha büyüktür. Florin gibi polar gruplara sahip bileşenlerin fotovoltaiik uygulamalar için daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Dincalpa ve ark. (59) farklı elektron çeken gruplara sahip salisilaldimin içeren yeni azo boyaların bir serisini sentezlemiştir. Farklı polaritede beş çözücüde sentezlenmiş salisilaldimin bazlı azo ligandlarının absorpsiyon ve emisyon spektrumunu incelemiştir. Optik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmış ve bu yeni tip salisilaldimin bileşenleri bazlı DSSC'lerin fotovoltaiik performansı da incelenmiştir. UV-vis absorpsiyon ölçümleri Çizelge 1.2'de listelenmiştir. Absorpsiyon ve emisyon maksimum dalga sayıları diğer çözücüde (kloroform, etilasetat ve tetrahidrofuran) gözlemlenen aynı spektrumla karşılaştırıldığında, suda ve 1-butanol çözücüsünde dikkate değer bir batokromik kayma elde edildiğini göstermiştir. Azo boya 3'ün ve azo boya 4'ün fotovoltaiik özellikleri Çizelge 1.3'te sunulmuştur. Bu çalışmalar, karboksilat köprüsü aracılığıyla azo boya 3'ün LUMO seviyesinden TiO_2 'in iletim bandına daha etkili elektron geçişi nedeniyle, azo boya 3 tepkilerinin azo boya 4'ten daha iyi olduğunu göstermiştir. Bu ön çalışmalar salisilaldimin bazlı azo ligandların DSSC uygulamalarındaki TiO_2 yüzeyle koordine etmek için uygun duyarlılıkta olduğunu göstermiştir. Ayrıca, donöre bağlı akseptör moleküllerden oluşan azo boyaların yeni molekül modellemesinin DSSC etkinliğini geliştirmek için gerekli olduğu ileri sürülmüştür.

Tan ve ark.[60], boya duyarlı güneş pillerinde kullanmak için iki parfirin boya sentezlemiştir. 3,4,5-Trimetoksibenzaldehid ve akseptör grubundan (karboksil grubu) oluşan, fakat bir Schiff baz yapısından oluşan değişen p-ayırıcıya sahip, donörü (porfirin türevi) kapsayan boyalar; Schiff bazın hangi yapısının aygıtların pil performansını etkilediği incelenmiştir. İki boyanın ($P_{Zn}-COOH$ ve $P_{Zn}-BIA-COOH$) UV-vis absorpsiyonu (Çizelge 1.2) $P_{Zn}-BIA-COOH$ 'nin daha geniş ve daha güçlü bir banda sahip olduğunu ve $P_{Zn}-COOH$ 'den daha kırmızı-kaymış olduğunu göstermiştir. Araştırmaya göre, Schiff baz ünitesinin meta pozisyonlara girmesi, azaltılmış bir HOMO-LUMO enerji aralığını belirten referans $P_{Zn}-COOH$ ile karşılaştırıldığında, Eox'un (uyarılmış hal oksidasyon potansiyelleri) enerji seviyesini pozitifte kaydırmıştır. Fotovoltaiik özellikler Çizelge 1,3'te listelenmiştir. Elde edilen sonuçlar duyarlı olarak porfrin $P_{Zn}-BIA-COOH$ kullanan pil performansının porfrin boyadan daha üstün olduğu kaydedilmiştir. $P_{Zn}-BIA-COOH$ AM-1.5G "Air Mass" ışınması altında %1.75'e ulaşan daha yüksek bir güç dönüşüm etkinliği sergilemiştir. AM-1.5G "Air Mass" Hava kütle katsayısı, standartlaştırılmış koşullar altında güneş pillerinin performansını karakterize etmek için sıklıkla kullanılır ve "AM" sözdizimi ve ardından bir sayı gelir. Yerde güç üreten panelleri karakterize ederken "AM1.5G" evrenseldir.

Sharma ve ark. [61] furan-2-aldehit ile p-aminobenzenin kondensasyonu ile poli-Schiff bazın konjüge bir sistemini, poli (fenil azometin furan) (PPAF) sentezlemişlerdir. Optik ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Aseton çözücüsünde UV-vis absorpsiyon spektrumu alınmış ve görünür bölgede bir pik elde edilmiştir. Değerler Çizelge 1.2’de listelenmiştir. Fotovoltaik karakteristiklerin incelemesi PPAF için çözücü olarak dimetil formamid (DMF) kullanılarak spin kaplama tekniğiyle PPAF’ın çökeltilmesiyle ITO/PPAF/Al ve ITO/PPAF/Ag aygıtlarının imalatıyla yapılmıştır. Al/PPAF/ITO aygıtı, Al-PPAF arayüzünde bir Schottky bariyeri ve ITO-PPAF arayüzünde ohmik temas göstermiştir. Ag/PPAF/ITO aygıtı her iki arayüzde ohmik temas göstermiştir. Bu sonuçlar, PPAF’ın p-tipi organik yarı iletken olduğu anlamına gelmektedir. Bu aygıtta PPAF tarafından ince tabakadaki ışığın absorpsiyonu Schottky bariyerinde ayrılan ve fotoakımı vermek için hollerin yarı iletkenine (PPAF) doğru ve elektronların Al elektroduna doğru hareket ettiği eksitonlar üretmektedir.

Huang ve ark. [62] akseptör materyal olarak fulleren eklenmiş hidrojen-bağlayıcı barbutirik asit ve melamin ile sonlandırılmış π -konjüge tiyofen bazlı oligomeraz ve donör materyal ile altın üzerinde hidrojen bağı ile sonlandırılmış mono tabakaları (SAMs) kullanarak fotovoltaik bir aygıt imal etmişlerdir. Altın elektrot yüzeyinin, hidrojen-bağlayıcı moleküler tanıma uç grupları taşıyan kendinden bir araya getirilmiş mono tabakalarla değiştirilmesinin, hidrojene bağlı olmayan, daha yüksek moleküler seviye düzenlemesi için olduğu bilinen, C60-oligomer sistemleri içeren benzer sistemlere kıyasla, foto-akımda 2,5 misli arttırmaya yol açtığı bildirilmiştir.

Organik boya bazlı güneş pilleri, inorganik fotovoltaik aygıtlara göre birkaç yönden avantajlı olmasına rağmen, yine de verimliliğinden yoksundurlar. Saf organik boya, fotovoltaik uygulama için metal komplekslerine kıyasla düşük duyarlılık özellikleri göstermektedir [63]. Uyarılmış hallerinin emisyon ömrü daha kısadır ve ayrıca yarı iletkenin iletim bandı, organik boyalardaki elektronun uyarma seviyesinden çok daha büyüktür [56]. Karşılaştırıldığında; inorganik metal kompleksi boyaları, daha yüksek kimyasal ve termal kararlılık, görünür bölgede şiddetli absorpsiyon, yarı iletken yüzey üzerine kuvvetli adsorpsiyon ve yarı iletken iletim bandına elektronların etkin enjeksiyonu gibi bazı özellikleri saf organik boyaya göre daha iyi yerine getirmektedir [64]. Bu nedenle, metal iyonları inorganik bileşiklere ekleyerek, bileşiklerin fotovoltaik özellikleri gelişir ve böylece daha yüksek verimlilik elde edilebilir. Bu koşullar altında, Schiff bazlı metal kompleks tabanlı fotovoltaik uygulamalar incelenmektedir.

Kaya ve ark. [65] Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Zr^{4+} iyonlarıyla O-2-MPIMP’nin reaksiyonundan 2-[(4-morfolin-4-il-fenil)imino]metilfenol (2-MPIMP)’ün bir Schiff baz oligomerini ve oligomer metal kompleks bileşenlerini sentezlemiştir. Schiff baz oligomerin ve

metal komplekslerinin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve iyodin doplama ajanı olarak kullanıldığında, bu oligomerin ve metal komplekslerinin iletkenliğinin arttığı bildirilmiştir. O-2-MPIMP-Zn bileşiğinin iletkenlik değeri O-2-MPIMP, O-2-MPIMP-Co, O-2-MPIMP-Cd, O-2-MPIMP-Cu, O-2-MPIMP-Pb ve O-2-MPIMP-Zr bileşiklerinininkinden daha yüksek olmuştur. Monomer, oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin UV-vis spektrum absorpsiyon değerleri Çizelge 1,2'de gösterilmiştir. Ayrıca, monomer, oligomer ve oligomer-metal kompleksinin elektrokimyasal ve optik bant boşluk değerleri saptanmıştır. Sonuçlar oligomer metal komplekslerinin bir elektron donörü olan azo metin grubundan dolayı monomer ve oligomerden daha düşük bant aralığına sahip olduğunu ve bunun HOMO'yu LUMO'dan daha çok artırdığı ve böylece bant boşluğunu düşürdüğünü göstermiştir. Gözlemlenen bant boşlukları düşük olduğu için bu oligomer ve oligomer-metal kompleks bileşiklerin fotovoltaiik uygulamalar için son derece umut verici olduğu ileri sürülmüştür. Termal analizler monomer ve oligomerin oligomer-metal kompleksi bileşiklerden daha az stabil olduğunu göstermiştir.

Kaya ve ark. [66], benzer bir çalışmada oligo-2-[(fenilimino)metil]fenol (O-2-PIMP) ve Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları ile onun metal kompleksleri oligo-2 - [(fenilimino)metil]fenol (O-2-PIMP) olan Schiff baz oligomer sentezlemiştir. Termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Voltametri ölçümleri ve UV-vis absorpsiyon spektrumu okumaları, oligomerin lineer olmayan poli konjügasyona bağlı olarak 2-PIMP'den daha düşük bir bant aralığına sahip olduğunu bildirmiştir. Metal kompleks oligomerlerin, oligomerden daha düşük bant aralığında değerlere sahip olduğu rapor edilmiştir. Azometin grubunun elektron verici özelliği nedeniyle, monomer ve oligomerin bant aralık değerleri oligomer-metal komplekslerinden daha yüksek olmuştur. İletkenlik ölçümü, katkılı koşullar altında oligomer ve oligomer-metal kompleks iletkenliğinin iki kat arttığını göstermiştir. O-2-PIMP-Cu kompleks bileşiğinin iletkenlik değeri O-2-O-2-PIMP-Co, O-2-PIMP-Ni, O-2-PIMP-Cr, O-2-PIMP-Pb ve O-2-PIMP-Zn komplekslerinininkinden daha yüksek olmuştur. Bu bileşenlerin gözlemlenen bant aralığı değerleri ve iletkenliği bu oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin fotovoltaiik uygulamalar için çok umut verici olduğunu göstermektedir.

Paşa ve ark. [67] tiyo Schiff baz ligandlarını ve bunların metal komplekslerini spektral tekniklerle sentezlemiş ve karakterize etmiştir. Suzuki reaksiyonlarında sentezlenmiş Schiff baz ligandı verimliliği hesaplanmıştır. Ni (II) kompleksinin transmisyon ve absorpsiyon spektrumu incelenmiş ve bant aralığı değerleri optik metot ile tespit edilmiştir. Bir fotodiyot imal edilmiş ve elektriksel karakteristikleri belirlenmiştir. Fotovoltaiik özellikler bir güneş simülatörü kullanılarak incelenmiştir.

Kaya ve ark. [68] yeni poliaminofenolleri ve bunların metal komplekslerini sentezlemiş ve FT-IR, UV-Vis, ^1H NMR ve ^{13}C NMR teknikleriyle yapılarını doğrulamıştır. Polimerlerin iletkenlik gibi elektriksel özellikleri dört nokta prob tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Polimerlerin iletkenliği, dört nokta prob tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Floresan ölçümleri çeşitli solüsyonlarda gerçekleştirilmiş ve optimum konsantrasyonlar ve maksimum yoğunluklar tespit edilmiştir. Yeni sentezlenen poliaminofenollerin karakterizasyonu, bu bileşiklerin poli konjuge yapıları nedeniyle elektronik, opto-elektronik ve fotovoltaiik uygulamalar için iyi adaylar olduğunu göstermiştir.

Daha önce de belirtildiği gibi, foto elektro-kimyasal özelliklerin değerlendirilmesindeki kolaylık ve yeni organik boyaların dizaynı organik boyaların araştırılması alanındaki büyümesi ve ilgili alanlarda büyük bir etki yaratmıştır [56]. Birçok araştırmacı, bir boyanın gerekliliklerinin bazılarını yerine getirmemiş olsalar da, fotovoltaiik aygıtlarda kullanılma potansiyeli olduğu ileri sürülen yeni materyaller geliştirmiştir. Bu şartlar altında, olası fotovoltaiik özelliklere sahip Schiff bazlarına dayanan çalışmalar da gözden geçirilmiştir.

Kaya ve ark. [69] azometin bağ içeren çözünebilir polifenol türevleri sentezlemiştir. Bu salisilaldehit (2-HBA- DIAN), 4-hidroksibenzaldehit (4-HBADIAN), vanilin (MHBADIAN) ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHBADIAN) ile o-dianisidin kondensasyon reaksiyonu ile dört fenolik Schiff bazı sentezlemiştir ve bu monomerler oksidatif poli-kondensasyon reaksiyonu (OP) aracılığıyla onların polifenol türevlerine dönüştürülmüştür. Sentezlenen bileşenler, materyallerin UV-vis spektrumu kullanılarak optik bant aralıklarının (E_g) belirlenmesi ile karakterize edilmiştir ve sentezlenen materyallerin hem katkılı ve katkısız hallerinin elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüştür. Çevrimsel voltametri okumaları elektro-kimyasal bant aralığını hesaplamak için kullanılmıştır ve polikondensasyon sürecinden sonra, HOMO enerji seviyelerinin arttığı ve LUMO enerji seviyelerinin azaldığı, böylece daha düşük bir elektrokimyasal bant aralığı verdiği görülmüştür. Polimerlerin bu özelliği, monomerlerden daha iyi bir elektro-iletkenliği kolaylaştırmaktadır. Polimerlerin bu özelliği, monomerlerden daha iyi bir elektro-iletkenliği kolaylaştırır. Polimerlerin elektrik iletkenliği yarı iletken olduklarını ve polimer P-2-HBADIAN'ın elektrik iletkenliğinin, diğer sentezlenen polimerlere göre 130 kat daha yüksek katkısız iletkenlik olduğunu göstermiştir. Yarı iletken doğası ve yüksek termal stabilitelerinden ötürü, elektronik, optoelektronik, elektro-aktif ve fotovoltaiik uygulamalar olarak önerilmişlerdir.

Kaya ve ark. [70], farklı metil grubu ile piridin bazlı Schiff bazlarının (3-MAPDHB, 4-MAPDHB ve 6-MAPDHB) bir dizisini sentezlemiştir ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonu (OP) aracılığıyla onların polifenol türlerine (P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB)

dönüştürmüşlerdir. Sentezlenen bileşenlerin optik ve elektriksel bant aralığı, elektriksel iletkenliği ve termal stabilitesi karakterize edilmiştir. UV-vis absorpsiyon spektrumu, polifenoller için monomerlerinden daha düşük bir optik bant aralığı bildirmiştir (Çizelge 1,2). Elektrokimyasal bant aralığı, çevrimsel voltametri ile belirlenmiştir ve optik bant aralıklarıyla uyuşmuştur. Polimerler, poli konjuge yapılarından dolayı daha düşük bir bant aralığı değerine sahip olmuştur. Elektrik iletkenliği çalışması, polimerlerin iletkenliğinin iyot ile doping yoluyla artırılabilceğini göstermiştir. Bir elektron verici grup olarak P-3-MAPDHB'deki metil ikame edici grup, polimerin elektrik iletkenliğini geliştirmiştir. Termal stabilite sonuçları polifenollerin monomerlerinden daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Yazarlar, polifenollerin yarı iletken yapısı nedeniyle, elektronik, optoelektronik, elektro-aktif ve fotovoltaiik uygulamalarda kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Kaya ve ark. [71] çalışmalarında, bir Schiff baz olan 4-[1-(4-hidroksifenil) etilidenamino]fenol (4-HPEAP)'in bir polimerini hazırlamıştır. Polimerin gelişimine birkaç parametrenin etkisi üzerine çeşitli çalışmalar ortaya konmuştur. Dahası, polimerin elektrokimyasal özelliği ve elektrik iletkenliği de belirlenmiştir. Optik ve elektrokimyasal bant aralıklarının sonuçları polimerlerin, monomerden daha düşük bant aralıklarına sahip olduğunu bildirmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektrum sonuçları Çizelge 1,2'de listelenmiştir. P-4-HPEAP'in elektrik iletkenliği, polimerin tipik bir yarı-iletken olduğunu göstermiştir.

Demir. [72] 4-((2-fenilhidrazon)metil)fenol (4-PHMP)'ün oksidatif olikondensasyonu ile yeni bir polifenol sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni polimer Schiff bazının termal özellikleri ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar polimerin düşük bir bant aralığına ($E'_g = 1,52 \text{ eV}$) sahip olduğunu bildirmiştir. Daha düşük bant aralıklı bileşenler fotovoltaiik uygulamalar için en elverişli olduklarından, bu yeni sentezlenen polimerin güneş pili uygulamaları için ilgi çekici bir aday olarak kullanılabileceği ileri sürülmüştür.

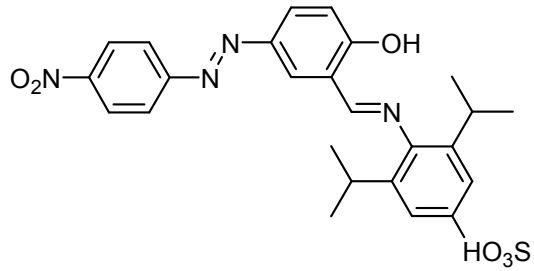
Çizelge 1.1. Bazı Schiff baz ve azo boya ligandları ve bunların metal kompleksleri.

Boyalar	Kısaltmalar	Yapı	Referans
	PU-VANDAP		[33]
	PU-VANDAH	Hexamethylenediisocyanate	[33]
N-[(E,Z)-1,3-benzothiazol-2-ylmethylidene]-4-(heptadecafluorooctyl)aniline	BTA1		[34]
N-[(E,Z)-1,3-benzothiazol-2-ylmethylidene]-4-hexadecylaniline	BTA2		[34]
3,5-Diisopropyl-4-amino benzenesulfonic acid	Azo boya1		[35]
1-[3-(((4-Ethyl carboxylatepyridyl)imino)methyl)-4-hydroxyphenylazo]-4-nitrobenzene	Azo boya2		[35]
1-[3-(((4-Carboxypyridyl)imino)methyl)-4-hydroxyphenylazo]-4-nitrobenzene	Azo boya3		[35]

Çizelge 1.1.(devam)

1-[3-(((2,6-Diisopropyl-4-sulfophenyl)imino)methyl)-4-hydroxyphenylazo]-4-nitrobenzene

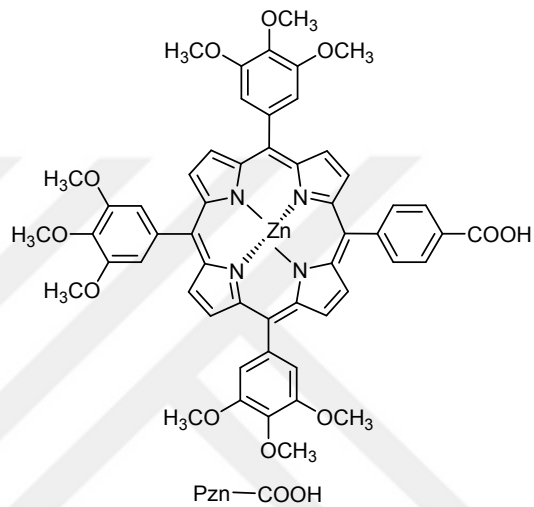
Azo boya4



[35]

5-(4-Carboxylphenyl)-10,15,20-tris(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin

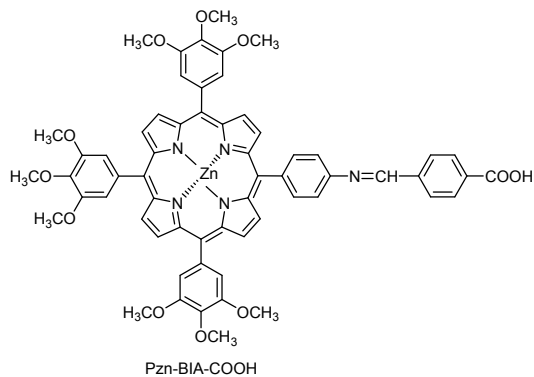
PZn-COOH



[36]

5-[p-(4-Carboxylbenzylideneamino)]phenyl-10,15, 20-tris(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin

PZn-BIA-COOH

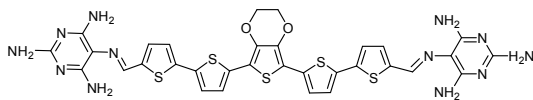


[36]

Poly(phenylazomethinefurane)PPAF

PPAF

N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-1,4-bis(o-amino phenylthio)butane



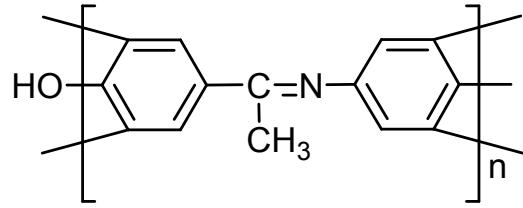
[37]

[38]

Çizelge 1.1.(devamı)

Poly-4-[1-(4-hydroxyphenyl)ethylideneamino]phenol

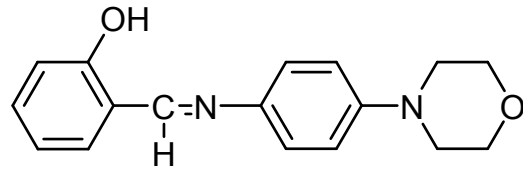
P-4-HPEAP



[41]

2-[(4-Morpholin-4-ylphenyl)imino]methylphenol

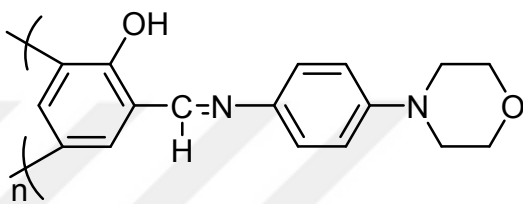
2-MPIMP



[43]

Oligo-2-[(4-morpholin-4-ylphenyl)imino]methylphenol

O-2-MPIMP



[43]

O-2-MPIMP-metal complexes

O-2-MPIMP Cu

[43]

O-2-MPIMP Co

[43]

O-2-MPIMP Cd

[43]

O-2-MPIMP-Zn

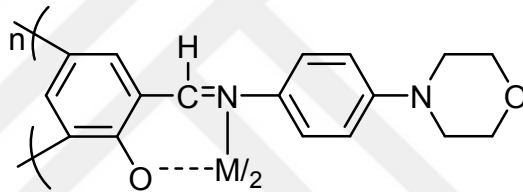
[43]

O-2-MPIMP Pb

[43]

O-2-MPIMP-Zr

[43]



Çizelge 1. 2. Çeşitli Schiff bazların, azo boyaların ve bunların metal kompleks boyalarının UV-vis absorpsiyon spektroskopik parametreleri

Boyalar	Çözücü	Dalga titreşim boyu λ (nm)	Referans
PU-VANDAP	DMSO	272, 335, 444	[33]
PUVANDAH	DMSO	281, 333, 425	[33]
BTA1	Kloroform	324	[34]
	Solid stateasthin film	335	[34]
	(Katı hal olarak ince film)		[34]
BTA2	Kloroform	315, 355	[34]
	solid state as thin film	353	[35]
Azo boya1	(Katı hal olarak ince film)		[35]
	Kloroform	1359	[35]
	Etil Asetat	356	[35]
	Tetrahidrofuran	362	[35]
	1-Butanol	380	[35]
Azo boya2	Su	381	[35]
	Kloroform	379	[35]
	Etil Asetat	373	[35]
	Tetrahidrofuran	271	[35]
	1-Butanol	407	[35]
Azo boya3	Su	447	[35]
	Kloroform	378	[35]
	Etil Asetat	370	[35]
	Tetrahidrofuran	273	[35]
Azo boya4	1-Butanol	276	[35]
	Su	448	[35]
	Kloroform	267	[35]

	Etil Asetat	277	[35]
	Tetrahidrofuran	268	[35]
	1-Butanol	380	[36]
PZn-COOH	Su	379	[36]
PZn-BIA-COOH	DMF çözeltisi	423, 559, 600	[37]
PPAF	DMF çözeltisi	431, 564, 606	[41]
4-HPEAP	Aseton çözeltisi	330.8, 527	[41]
P-4-HPEAP	Metanol ve DMSO	289	[43]
2-MPIMP	Metanol ve DMSO	296	[43]
O-2-MPIMP	Metanol	364	[43]
O-2-MPIMP-Cu		367	[43]
O-2-MPIMP-Co	DMSO	423	[43]
O-2-MPIMP-Cd		454	[43]
O-2-MPIMP-Zn		435	[43]
O-2-MPIMP-Pb		466	[43]
O-2-MPIMP-Zr		445	[44]
2-PIMP		459	[44]
O-2-PIMP	Metanol	332	[44]
O-2-PIMP-Cu		341	[44]
O-2-PIMP-Ni	DMSO	384	[44]
O-2-PIMP-Co		354	[44]
O-2-PIMP-Cr		358	[44]
O-2-PIMP-Pb		372	[44]
O-2-PIMP-Zn		377	
		373	

Çizelge 1. 3. Schiff bazları, azo boyaları ve bunların metal kompleksleri tarafından duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin fotovoltatik parametreleri.

Kompleks	$J_{sc} (Acm^{-2})$	$V_{oc} (V)$	ff	$\eta (\%)$	Referans
P3HT:BTA1(1: 1)	1.47×10^{-6}	4.4×10^{-3}	0.25	0.2×10^{-5}	[34]
P3HT:BTA2(1: 1)	1.56×10^{-6}	2.4×10^{-3}	0.13	0.05×10^{-5}	
P3HT:PCBM:BTA1(1:1:1)	1190×10^{-6}	400×10^{-3}	0.23	0.1	
P3HT:PCBM:BTA2(1:1:1)	15×10^{-6}	30×10^{-3}	0.28	12.6×10^{-5}	
Azo boya3	0.80×10^{-3}	0.33	0.51	0.14	[35]
Azo boya 4	0.65×10^{-3}	0.35	0.52	0.12	
PZn-COOH	4.0×10^{-3}	0.40	0.66	1.06	[36]
PZn-BIA-COOH	5.5×10^{-3}	0.49	0.65	1.75	
PPAF	0.2×10^{-3}	1.2	0.38	1.9×10^{-2}	[37]

Organik fotovoltatik malzemeler ve cihazlardaki etkileyici ilerlemelerle, son birkaç yılda, Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin fotovoltatik malzeme olarak kullanımı, kolay sentez prosedürleri ve metal iyonları ile kompleksleşmesi nedeniyle ilgi görmüştür. Schiff bazlarının ve onların metal komplekslerinin kalitesi, onları organik güneş pilleri için bir potansiyel madde haline getirmiştir. Schiff bazlarıyla ve boya duyarlı güneş pillerinde duyarlılaştırıcı ve akseptör materyali olduğu için onların metal kompleksleriyle araştırma yapılmıştır, fakat onların inorganik güneş pillerindeki uygulamaları bilinmemektedir. Yüksek termal stabilite, daha geniş absorpsiyon spektrumu, daha düşük bant aralığı ve iyi elektrik iletkenlik özellikleri, Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin organik fotovoltatikler için gelecekteki materyal olarak kullanılmasını vaat etmektedir.

2. YÖNTEM

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi bir sistemin elektronik yapısının hesaplanmasını sağlayan bir kuantum mekanik yöntemidir. Kuantum mekaniğinde bir parçacığın tam konumunu ve momentumunu aynı anda belirlemek imkansızdır. Bu nedenle konum, belirli bir alandaki parçacığı bulma olasılığı olarak ifade edilmektedir. Olasılık dalga fonksiyonunun karesidir ve dalga fonksiyonu Schrödinger Denklemi'nin çözülmesiyle bulunmaktadır:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2.1)$$

$\hat{H}$ Hamiltoniyendir ve onun özdeğeri sistemin enerjisini belirler.

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k^{n_k} \frac{e^2 Z_k}{r_{ij}} + n_k \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.2)$$

Burada i, j elektronlar, k, l çekirdekler, $\hbar$ ($\frac{h}{2\pi}$) sabiti, m_k çekirdeğin kütlesi, m_e elektronun kütlesi, ∇^2 Laplace Operatörü, n_k moleküldeki atom sayısı, Z atom numarası ve r_{kl} parçacıklar arasındaki mesafedir.

Eşitlik 2. 2'de bir sistemin enerjisine katkıda bulunan beş farklı bileşen vardır. İlk iki terim sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjileri, üçüncü terim elektronların çekirdeklerle etkileşmesi, dördüncü terim elektronların birbiri ile etkileşmesini ve sonuncu terim çekirdeklerin etkileşme enerji operatörleridir.

Eşitlik 2. 1. birçok kabuledilebilir özfonksiyona Ψ sahiptir, her biri çözümlerin sonsuz bir dizisine sahip olabildiği anlamına gelen farklı bir özdeğerle ilişkilidir. Bu yüzden her bir Ψ_n için bir özdeğer E vardır.

$$H\psi_n = E\psi_n(x), n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

Ancak, sistem için türetilmiş doğru Hamiltonyen'de elektron-elektron etkileşim terimi çok karmaşık olduğu için çok elektronlu sistemlerin Schrödinger Denklemi'nin kesin çözümünü bulmak son derece zordur. Bu nedenle, uygun çözümü bulmak için, bütün sistemi tanımlayan dalga fonksiyonu birçok tek elektronlu sistemlerin ürününe ayrılmalıdır, yani, $X_1(1)$, $X_2(2)$,

$X_3(3)$ Hamiltoniyen tek elektron kinetik enerji ve nükleer çekim kuvveti terimlerinden oluştuğu için:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.4)$$

Olarak yazılabilir.

Burada, N elektron sayısı ve h_i bir elektronlu Hamiltonyendir:

$$h_i = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (2.5)$$

Burada M çekirdeklerin toplam sayısıdır.

Dolayısıyla bu sağlanmalıdır.

$$h_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.6)$$

Bu, tek elektronlu Hamiltonyen'in özdeğerleri tek elektronlu Schrödinger Denklemi'ni sağladığı anlamına gelmektedir. Eşitlik 2. 4 ile tanımlanan Hamiltonyen operatörü ayrılabilirliği için onun öz fonksiyonları da ayrılabilir.

$$\psi_{HP} = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N \quad (2.7)$$

Ψ_{HP} "Hartree" dalga fonksiyonu olarak adlandırılır. Birbirlerinden bağımsız olarak davranan elektronlar sistemdeki bazı etkileşimleri ihmal edilmelerine sebep olduğundan dolayı düzeltme terimleri hesaplamalardan sonra eklenmelidir.

Pauli Dışlama İlkesi'nin dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerektirdiği unutulmamalıdır. Bununla birlikte Ψ dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının bir ürünü olarak alınırsa Pauli Dışlama ilkesine uymaz ve Ψ Slater determinantı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

N elektronların toplam sayısıdır ve X bir spin-orbitaldir.

$$E_{HF} = \int \psi_0 H_0 \psi_0 = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (2.9)$$

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(x_1) N \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \chi_i(x_1) dx_1 \quad (2.10)$$

$$(ii | jj) = \iint |\chi_j(x_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(x_2)|^2 dx_1 dx_2 \quad (2.11)$$

$$(ij | ji) = \iint \chi_i(x_1) \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) \chi_i^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.10 bir elektronun kinetik enerjisini ve bu elektron ve çekirdekler arasındaki etkileşim enerjisini tanımlamaktadır. Eşitlik 2.11 iki elektron arasındaki toplam Coulombic itmeyi veren Coulomb integrali olarak bilinir. Eşitlik 2.12 dönüşüm integrali K olarak adlandırılır. Klasik karşılığı yoktur ve tamamen Pauli Dışlama İlkesi'nden doğmaktadır [73].

Elektron-elektron etkileşimlerini hesaba katmadığı için Hartree-Fock metodu belirli düzeltmelerden yoksundur. Elektronların hareketi birbirlerinin uzaydaki konumundan bağımsızdır ve bu nedenle incelenen elektronlardan kaynaklanan hatalar ayrı sistemler olarak düzeltilmelidir. Bu hataları minimize etmek için geliştirilen metotlar vardır, ancak bunlar zaman alıcı ve pahalıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, bununla birlikte bu metotlara bir alternatiftir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde, elektronlar birbirleriyle ve aynı zamanda bir dış potansiyelle de etkileşimdedir. Hohenberg-Kohn Teoremi işlenmiş zemin durum yoğunluğunun Hamiltonyeni ve bu nedenle dalga fonksiyonunu belirlemek için yeterli olduğunu bildirmektedir. Hohenberg-Kohn varyasyon Teoremi, daha düşük enerjileri sağlayan farklı yoğunlukları seçebileceğimizi bildirmektedir. Yani, bir yoğunlukla tahmin edilen enerji, bütün Schrödinger eşitliğini çözmedikçe gerçek enerjiden daha büyük olacaktır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin motivasyonu bütün eşitliğin çözülmesini önlediğinden dolayı, doğru bir sonucu elde etmede yetersiz kalır.

Kohn ve Sham [74] 1965'te, eğer Hamiltonyen elektronların interaktif olmayan bir sistemi için ifade edilirse hesaplamaların çok daha basit olacağını ifade etmiştir.

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13 etkileşim içinde olmayan elektronların kinetik enerjisini, çekirdek-elektron etkileşme enerjisini, kinetik enerji düzeltme terimini ve elektron-elektron itme enerjisine klasik olmayan düzeltmeleri içerir.

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left(\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.14)$$

Burada N elektronların sayısıdır ve yoğunluk fonksiyonu şöyledir:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (2.15)$$

ΔT ve ΔV_{ee} dönüşüm korelasyon enerjisi olan E_{xc} terimine dahil olmaktadır. Dönüşüm korelasyon enerjisi kuantum mekanik dönüşümü ve korelasyonun ve klasik kendi etkileşim enerjisi için düzeltme teriminin her ikisini de kapsar. Ayrıca, interaktif olmayan sistem ve gerçek sistem arasındaki kinetik enerjideki farkı da kapsamaktadır.

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (2.16)$$

ve Kohn-Sham operatörü şu şekilde tanımlanır:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{çekirdek}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{xc} \quad (2.17)$$

ve fonksiyonel türevi şöyledir:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.13'te E 'yi minimize ettiğimizden dolayı, orbitaller x tam yoğunluğu vermelidir. Bu orbitaller Eşitlik 2.17 için Slater-determinant öz fonksiyonunu oluşturur, şöyle ki;

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |X_1 X_2 \dots X_N\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |X_1 X_2 \dots X_N\rangle \quad (2.19)$$

Bu nedenle Kohn-Sham yaklaşımı kendi içinde uyumludur.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin tam şekli bilinmez. Bu nedenle, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi geliştirildiğinden dolayı, E_{xc} için farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı gerçek homojen olmayan sistemi sonsuz hacimlere bölen ve bu hacimlerdeki elektron yoğunluğunu sabit olarak alan bir metottur. Ancak, yoğunluğun bir gradyanı gerekli olduğu için, farklı materyallerin hızla değişen elektron yoğunlukları için uygun bir yaklaşım değildir.

Hibrid fonksiyonelleri HF fonksiyonelinin DFT'ye dönüşümü ve korelasyonu aracılığıyla hesaplanan tam dönüşüme eklenmektedir. Adiyabatik bağlantı formülü, Eşitlik 2.20 interaktif olmayan sistemle gerçek sistemi bağlamaktadır.

$$E_{xc} = \int U_{xc}^{\lambda} d\lambda \quad (2.20)$$

Burada, λ elektronlararası bağlanma kuvvet parametresidir.

En yaygın olarak kullanılan fonksiyonel B3LYP [75]'nin, aşağıdaki formu vardır:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_1(E_x^{HF} - E_c^{LSDA}) + a_2\Delta E_x^{GC} + a_3\Delta E_c^{GC} \quad (2.21)$$

B3LYP Becke'nin Lee-Yang-Parr korelasyonuna sahip olan üç parametrelili hibrid fonksiyoneli. Parametreler $a_1=0.2$, $a_2=0.72$, $a_3=0.81$ 'dir. E_{xc}^{LSDA} yerel spin yoğunluk yaklaşımından elde edilen dönüşüm enerjisidir, E_x^{GC} ve E_c^{GC} sırasıyla dönüşüm ve korelasyon için gradyan düzeltmeleridir. BH&HLYP, PBE, MPW1K, X3LYP gibi diğer düzeltmeler de B3LYP gibi aynı metodu kullanmaktadır, ancak farklı katsayılarla.

M06 ve M06-L ile fonksiyonellerin aynı sınıfına ait olan diğer fonksiyonel M06-2X, sadece metal olmayanlar için parametrize edilen Zhao ve Truhlar'ın hibrid meta dönüşüm korelasyon fonksiyoneli. M06-2X, termokimyasal özellikler, uyarılmış durum hesaplamaları için kullanılır ve elektronik eksitasyonlar dikkate alındığında doğru sonuçlar verir [76].

ω B97XD uzun menzilli düzeltilmiş (LC) hibrid yoğunluk fonksiyoneli. Uzun menzilli elektron-elektron etkileşimleri için %100 Hartree-Fock değiş-tokuş korelasyonlarını ve kısa menzilli olanlar %22 oranında değiş-tokuş korelasyonlarını uygular. Donör ve akseptör arasında uzun menzilli yük transfer eksitasyonları durumunda B3LYP gibi hibrid yoğunluk fonksiyonelleri çoğunlukla başarısız olur. ω B97XD gibi diğer hibrit fonksiyonelleri bu problemi ortadan kaldırır [77].

CAM-B3LYP, B3LYP'ye benzerdir, fakat uzun menzilli özellikleri geliştirir. “CAM” “Coulomb Attenuating Method” yani “Coulomb Zayıflatıcı Metodu” anlamına gelir. Fonksiyonel kısa menzilde 0.19 Hartree Fock (HF) ve 0.81 Becke değiş-tokuş kolerasyonuna ve uzun menzilde 0.65 HF ve 0.35 Becke değiş-tokuş kolerasyonuna sahiptir [78]. Yükün daha iyi transfer edilmesini tahmin etmek için uygulanır.

2.2. Temel Setler

Temel setler dalga fonksiyonlarını tanımlamaktadır ve Schrödinger Eşitliği'nin çözülmesi gerekir. Pople'nin bölünme değeriği temel setleri en sık kullanılan temel setlerdir. 321G, 6-21G, 6-31+G ve 6-311G* bunlara örnektir. Fonksiyonlar bölünür, ilk sayı çekirdek fonksiyonlarındaki primitifleri tanımlar ve sonraki sayılar kullanılan değeriik fonksiyonlarındaki primitiflerin sayısını gösterir. İki sayı çift değeriikli-ç temel seti ve üç sayı üç değeriikli-ç temel seti anlamına gelir. Polarizasyon fonksiyonları eklenirse ve temel set yeniletilebir uzatılabilir, sistemi daha iyi tanımlayabilir ve hesaplamalarda daha çok matematiksel esnekliğe sahip olunur. Çekirdekten çok uzaktaki bir elektronu eklemek için temel set için yeterli esnekliği sağlamanın mümkün olmadığı yerlerde difüz fonksiyonları da eklenebilir. Difüz fonksiyonları “+” işareti ile gösterilir. Hidrojen olmayan atomlardaki polarizasyon fonksiyonları “*” ile gösterilir ve eğer iki yıldız “**” verilmişse, polarizasyon fonksiyonları hafif atomlara hidrojen(H) ve helyum(He) da eklenir.

2.3. Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, TD-DFT, elektronik uyarılmış durumları hesaplamak için bir araçtır. Eşitlik 2. 1 ve Eşitlik 2. 2'deki Hamiltoniyen şu şekilde ifade edilebilir:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (2.22)$$

$$\hat{H} = \hat{T}(\underline{r}) + \hat{W}(\underline{r}) + \hat{V}_{ext}(\underline{r}, t) \quad (2.23)$$

Öyleki; ilk terim elektronların kinetik enerjisini gösterir, ikinci terim elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini açıklar ve üçüncü terim elektronların etkisi altında oldukları zamana bağlı potansiyeli tanımlar. Uyarılmış durum enerjisi dış potansiyele bağlıdır; bu yüzden sistem üzerindeki uyarılmış durum özelliklerini hesaplayabilmek için potansiyelin etkisini bilmek gerekir.

Hohenberg-Kohn Teoremi eylemi kapsayan bir varyasyon ilkesi olarak uygulanır:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \psi(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \psi(t) \right\rangle dt \quad (2.24)$$

ve dalga fonksiyonu zamana bağlı bir katsayı olarak belirlenir:

$$\psi(r_1, \dots, r_N, t) = \psi[\rho](t) e^{-i\alpha(t)} \quad (2.25)$$

Faz faktörü Eşitlik 2.29'deki eyleme bir sabit ekler:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \tilde{\psi}[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \tilde{\psi}[\rho](t) \right\rangle dt + \alpha(t_1) - \alpha(t_0) = A[\rho] + \text{const.} \quad (2.26)$$

Ve $A[\rho]$ şu şekilde yazılabilir:

$$A[\rho] = B[\rho] - \int dr \int_{t_0}^{t_1} dt v(r, t) \rho(r, t) \quad (2.27)$$

Burada $B[\rho]$ dış potansiyelden bağımsızdır. Eşitlik 2.24'teki özelliğe sahip olan bağımsız bir sistem varsayalım:

$$\rho(r, t) = \sum_i f_i |\psi_i(r, t)|^2 \quad (2.28)$$

Bu nedenle $B[\rho]$ yeniden yazılır,

f_i herbir durum için tanımlanan normalizasyon katsayısıdır.

$$B[\rho] = \sum_i f_i \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \psi_i(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i(t) \right\rangle - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \iint dr_1 dr_2 \frac{\rho(r_1, t) \rho(r_2, t)}{|r_1 - r_2|} - A_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

Burada $A_{xc}[\rho]$ dönüşüm ve korelasyon eylem fonksiyoneli. Varyasyonel prensibini (2.32)'e kısıtlamayla uygulayarak;

$$\rho(r, t) = \sum_i f_i |\psi_i(r, t)|^2 = \sum_i^N |\psi_i(r, t)|^2 \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.35'teki zamana bağlı Kohn-Sham Eşitliği elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r, t) \right] \psi_i(r, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(r, t) \quad (2.31)$$

$$V_{\text{eff}}(r, t) = V_H(r, t) + V_{xc}(r, t) + V_{\text{ext}}(r, t) \quad (2.32)$$

ve şimdi bilinmeyen zamana bağılı dönüşüm potansiyelidir ve TD-DFT'nin bütün dönüşüm ve korelasyon etkileri Eşitlik 2.38'de toplanır:

$$V_{xc}(r, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \quad (2.33)$$

Zamana bağılı yoğunluk fonksiyonel teorisi eşitlikleri, yapılmış hiçbir yaklaşım yoktur ve teori kesindir. Ancak, dönüşüm korelasyon eylem fonksiyoneli bilinmediği için yaklaşımların geliştirilmesi gereklidir.

Adyabatik yaklaşım (AA) Eşitlik 2.39'de gösterilmiştir:

$$V_{xc}[\rho](r, t) = \frac{\delta A_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \approx \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho=\rho(r, t)} \quad (2.34)$$

Bunun anlamı, eğer elektron yoğunluğu değişirse dönüşüm ve korelasyon potansiyeli anında değişir.

2.4. Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

Anorganik kristal malzemelerdeki fotovoltaiik özellikler, enerji bandı modeliyle açıklanabilir. Anorganik malzemelerin aksine organik malzemelerde, üç boyutlu kristal yapı bulunmazken, farklı molekül içi ve moleküller arası etkileşimler mevcuttur. Organik fotovoltaiik hücrenin çalışma prensibini anlamak için anorganik p-n eklemi temel alınmaktadır. Organik fotovoltaiik hücrelerinde ışığın elektrik akımına dönüştürölme işlemi arka arkaya dört adımda açıklayabiliriz;

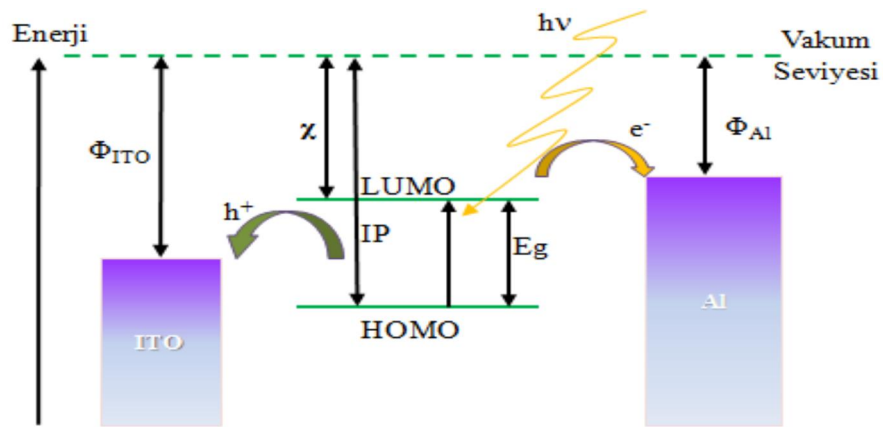
- 1) Eksiton (elektron-oyuk çifti) oluşturulması için foton soğurulması,
- 2) Alıcı (akseptör) ve verici (donör) ara yüzeyine eksiton difüzyonu (yayılması),
- 3) Bu bölgede yük ayrımının olması,
- 4) Son olarak da doğru akım elde etmek için deşiklerin anotta ve elektronların katotta toplanması [79].

Organik güneş pillerinin çalışma prensibine göre küçük bir mesafe içerisinde eksitonun ayrışması gerekmektedir. Elektron transferi ile gerçekleşen eksiton ayrışması metal kontak ile organik yarıiletken ara yüzeyinde veya farklı elektron akseptör/donör özellikteki molekül ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektron, yüksek elektron ilgisi olan malzeme (akseptör) tarafından,

elektron boşluğu ise düşük iyonlaşma potansiyeline sahip malzeme (donör) tarafından kabul edilmektedir. Ayrıca eksiton, elektron ve oyuk arasındaki Coulomb çekim kuvvetinden daha güçlü bir elektrik alan tarafından da ayrıştırılabilir.

Organik güneş pillerinin büyük çoğunluğunda oluşan elektron ve elektron boşlukları birbirinden farklı bölgelere taşınmaktadır. Bu taşınma işlemi, elektrotların simetrik olmayan (farklı iş fonksiyonları) veya uygulanan potansiyel sebebi ile oluşan elektrik alanda gerçekleşmektedir. Geri yük geçişini önlemek amacı ile elektron ve elektron boşlukları tercihen farklı malzemelerde veya fazlarda taşınmaktadır. Örneğin donör-akseptör hücrelerde elektron iletkenliği iyi olan akseptör ve boşluk iletkenliği iyi olan donör malzeme kullanımı daha uygundur. Yüksek yük toplama verimliliği yani iyi bir performans için organik yarıiletken malzeme ile metal elektrot arasında herhangi bir enerji bariyeri olmaması gerekmektedir. Bazı durumlarda iki malzeme arasındaki enerji bariyerini gidermek için ilave bir malzeme daha kullanılması yük toplama verimliliğini arttırmaktadır[80].

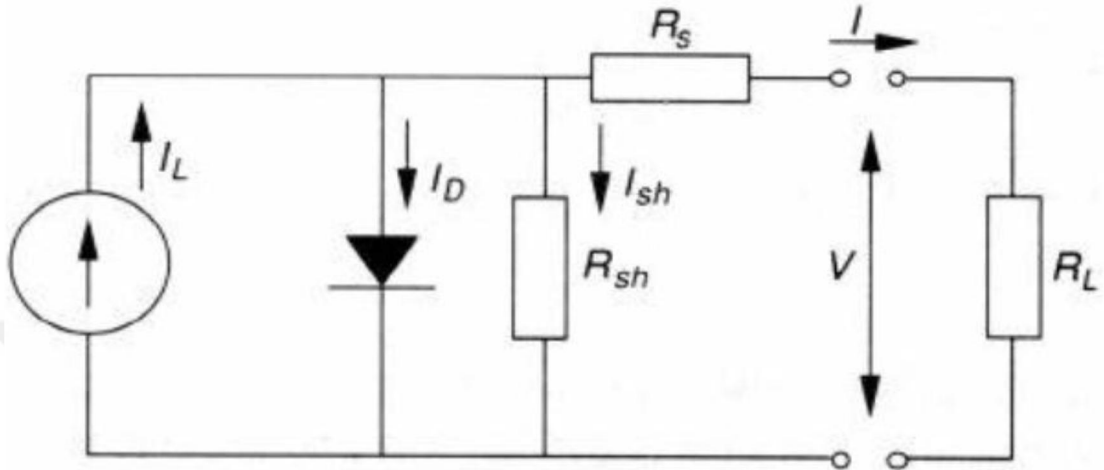
Bir foton $h\nu$ enerjisine sahiptir ve bu enerjinin bant boşluğu enerjisinden büyük olması halinde foton, yarıiletken malzeme tarafından soğurulur ve elektron arkasında bir boşluk bırakarak (the highest occupied molecular orbital) HOMO denilen en yüksek işgal edilen molekül orbitali seviyesinden (thelowest unoccupied molecular orbital) LUMO olarak adlandırılan en düşük işgal edilemeyen molekül orbitali seviyesine çıkar ve eksiton olarak şekillenir. Enerji seviyesi ve ışığın soğurma yapması sürecindeki işlemler Şekil 2.1'te gösterilmektedir. Organik güneş pillerinde bu süreç eksitonların ayrılmasıyla devam eder. Yük ayrımını yapabilmek için elektriksel alana ihtiyaç vardır. Elektriksel alan ise simetrik olmayan iyonlaşma enerjisi veya iş fonksiyonlarından sağlanır [81].



Şekil 2.1. Fotonun soğurumu ve yük taşıyıcı transferleri [82].

2.5. Fotovoltaik Hücrelerin Eşdeğer Devre Diyagramı

Herhangi bir fotovoltaik hücre fotonlar tarafından meydana getirilen akımı geçirecek durumda olan bir diyot üzerine paralel bağlı, sabit bir akım kaynağı gibi davranır. Bir fotovoltaik hücrenin eş değer devre diyagramı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.2. Fotovoltaik hücreye ait eş değer devre [83]

Burada I_L ışık altında meydana gelen akımı (fotoakım), I_0 karanlık doyma akımını, R_s seri direnci, R_{sh} paralel direnci, I_D diyot akımını, I_{sh} kaçak akımı ifade etmektedir. Devreden geçen akım, a düzeltilmiş idealite faktörü olmak üzere, I_L , I_0 , R_s , R_{sh} ve a 'ya bağlıdır. Düzeltilmiş idealite faktörü: N_{cs} seri bağlı güneş gözesi veya modül sayısı, n diyot idealite veya kalite faktörü, k_B Boltzmann sabiti, q elektron yükü, T_c Kelvin olarak etkin güneş gözesi sıcaklığı olmak üzere $a = N_{cs} n k_B T_c / q$ olarak hesaplanmaktadır. Kirchhoff'un akım kuralına göre seçilen herhangi bir noktada devreden geçen akım için; I_L güneş gözesinde ışıqla üreyen akımı; V sürülen R_L yükü üzerine düşen gerilimi, I_D diyot akımını, I_{sh} kaçak akım olmak üzere devreden geçen akım;

$$I = I_L - I_D - I_{sh} \quad (2.35)$$

yazılabilir.

I_D diyot akımı ve paralel direnç üzerinden geçen I_{sh} kaçak akım yukarıdaki denklemde yerine konulursa devreden geçen akım;

$$I = I_L - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{V - I R_s}{a} \right] - 1 \right\} - \frac{V - I R_s}{R_{sh}} \quad (2.36)$$

olarak elde edilir. Karanlık akımı I_0 , fotovoltaik hücrelerin yapıldığı malzemelerin bant yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Işık altında herhangi bir besleme olmaksızın ve ideal durumda devreden

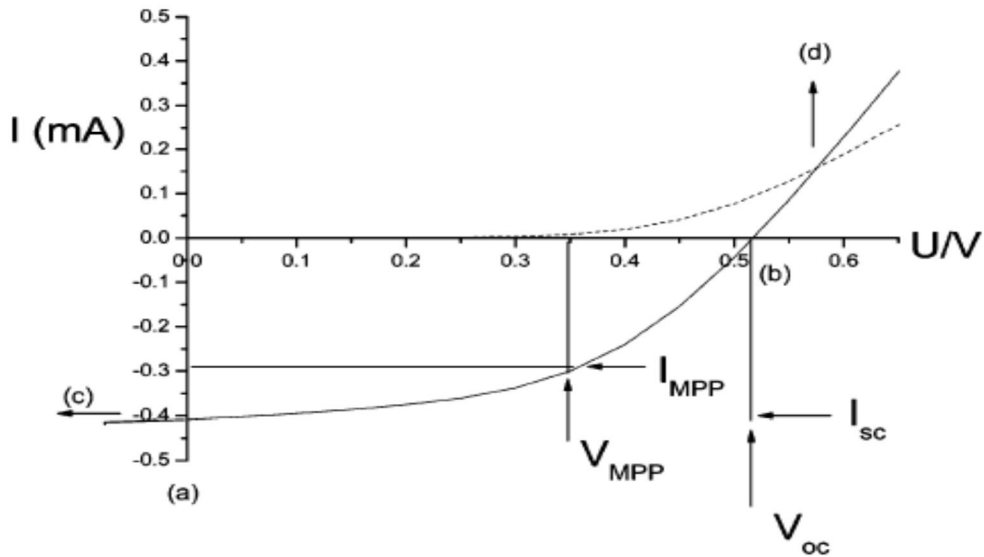
geçen akım I_{SC} olarak gösterilip kısa devre akımı olarak ifade edilir. I_{SC} yakşalık olarak I_L değerine eşittir ve gelen ışığın karakteristiği ile orantılıdır. İdeal bir fotovoltaiik hücrede seri direnç sıfır, paralel direnç sonsuz olmalıdır. Oysa seri direnç sıfırdan büyük paralel dirençte sonsuzdan küçük olduğu için fotovoltaiik hücrelerde güç kaybı meydana gelmektedir [83].

2.6. Fotovoltaiik Hücre Verim Analizi Hesap Yöntemi

Foton ile uyarıldıktan sonra oluşan fotoakımı karakterize etmenin en iyi yolu akım-voltaj eğrilerine bakmaktır. Aşağıdaki grafikte tipik bir fotovoltaiik hücrenin akım yoğunluğu voltaj grafiği lineer ölçekte gösterilmiştir. Bu grafikte; I_{MPP} ve V_{MPP} sırasıyla akım ve gerilim için maksimum güç noktalarını göstermektedir. Bu noktalar ile verimin hesaplanmasında kullanılan dolgu faktörü hesaplanabilir. Verim fotovoltaiik hücreden elde edilen maksimum gücün fotovoltaiik hücre üzerine düşen maksimum güce oranı olarak tanımlanır. Fotovoltaiik hücrenin verimi η simgesi ile gösterilir. Buna göre bir fotovoltaiik hücrenin verimi P_{MPP} (maksimum güç çıkışı) ve P_{in} (optik giriş gücü) olmak üzere;

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (2.37)$$

olarak tanımlanır. Denklemden görüldüğü üzere verim üç önemli parametreye bağlıdır. Bunlar açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akımı (I_{SC}) ve dolgu faktörü FF 'dir. Bu üç kritik parametre ne kadar büyükse devrenin veriminin de o kadar büyük olacağı söylenebilir [83].



Şekil 2.3. Organik fotovoltaiik hücrenin karanlık ve aydınlıktaki akım-voltaj eğrisi.

Ordinat ve apsisin kesişim noktaları sırasıyla kısa devre akımı I_{sc} (c) ve açık devre voltajı V_{oc} (b)'yi verir. Maksimum çıkış gücü (P_{max}) voltaj ve akımın maksimum olduğu nokta ile belirlenir. P_{max} 'ın I_{sc} ve V_{oc} 'ye oranı dolgu faktörünü verir [46].

2.7. Kısa Devre Akımı (I_{sc})

İdealde, kısa devre akımı I_{sc} fotonla üretilen yük taşıyıcı yoğunluğuna ve organik yarı iletkendeki yük taşıyıcı mobilitisine bağlıdır. Yük taşıyıcı mobilitesi;

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (2.38)$$

ile ifade edilir. Burada n taşıyıcı yüklerin yoğunluğu, e elektron yükü, μ mobilite ve E 'de elektrik alandır. Foton ile yük üretim veriminin %100 olduğu bir hacim heteroeklem karışımında, n hacim başına soğrulan foton sayısını ifade eder. Mobilite organik yarı iletken ince filmlerin yüzey morfolojisine bağlıdır. Hazırlanan bir filmde nanomorfoloji ise çözücü tipi, çözücünün buharlaşma (kristalizasyon) zamanına, alttaş sıcaklığına bağlıdır [46].

Kısa devre akımı ışık altında açık devre geriliminin sıfır olduğu durumda devredeki akımı ifade eder ve I_{sc} ile gösterilir [83]. Kısa devre akımı malzemenin soğurma aralığı ile güneşten gelen ışığın soğurma spektrumlarının çakışmasıyla orantılıdır. Çakışma ne kadar büyükse devreden geçen akımın o kadar çok olması beklenir [84].

İç kuantum verimi ($IPCE$), kısa devre koşulları altında toplanan elektron sayısının gelen foton sayısına oranı olarak ifade edilir. $IPCE$ aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$IPCE = \frac{1240 * I_{sc}}{\lambda * P_{in}} \quad (2.39)$$

Burada λ [nm] gelen ışığın dalga boyunu, I_{sc} [mA/cm²] devrenin fotoakımı ve P_{in} [W/m²] gelen ışığın gücünü ifade etmektedir [46].

2.8. Açık Devre Gerilimi (V_{oc})

Genel olarak metal-yalıtkan-metal devrelerde açık devre voltajı iki metal kontak arasındaki iş fonksiyonu farkı olarak tanımlanır [82]. Ancak $p-n$ ekleme elde edilebilecek en yüksek voltajı sırasıyla n katkılı yarı iletken ile p katkılı yarı iletkenin fermi seviyeleri arasındaki fark olarak tanımlanır. Organik fotovoltaiik hücrelerde açık devre voltajı p tipli yarı iletkenin HOMO seviyesi ile n tipli yarıiletkenin LUMO seviyesi arasındaki farka bağlıdır [46].

Açık devre voltajı akımın sıfır olduğu anda devredeki voltajı ifade eder ve V_{oc} ile gösterilir. İdeal bir fotovoltaiik de $I_{SC} \gg I_0$ olduğundan V_{oc} aşağıdaki bağıntıyla ifade edilir.

$$V_{oc} = a \ln \left(\frac{I_{SC} + I_0}{I_0} \right) \approx a \ln \left(\frac{I_{SC}}{I_0} \right) \quad (2.40)$$

Denklemda a ile gösterilen ifade düzeltilmiş idealite faktörüdür ve

$$a = N_{CS} n k_B T_C / q \quad (2.41)$$

ifade edilir [83].

2.9. Dolgu Faktörü (FF)

Dolgu faktörü, fotovoltaiik hücrenin bir güç kaynağı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür ve maksimum gücün, açık devre gerilimi ile kısa devre akımı çarpımına oranına eşittir.

$$FF = \frac{I_{MPP} * V_{MPP}}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (2.42)$$

Dolgu faktörünün değeri seri ve paralel dirençlere bağlıdır. Kullanılan malzemelerden ve elektrotlarla kontakların direncinden kaynaklanan iç direncin mümkün olduğu kadar küçük, paralel direncin ise mümkün olduğu kadar yüksek olması beklenmektedir [83].

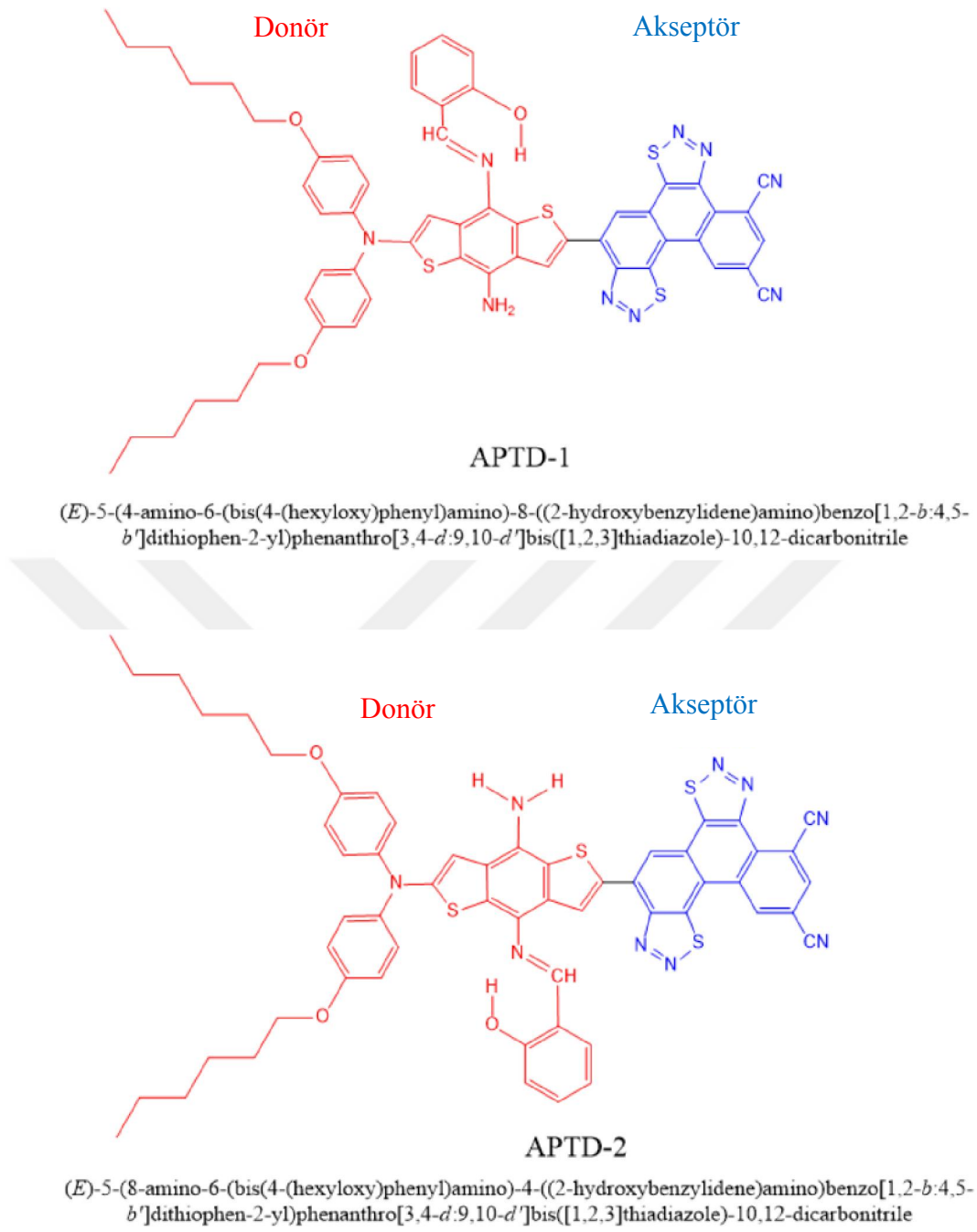
3. TEORİK HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada, APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2) polimerlerinin taban durum geometrilerini elde etmek amacıyla teorinin B3LYP/6-31G(d) [85] seviyesinde optimize edildi. Optimize edilmiş geometrik yapılar üzerinden frekans hesabı B3LYP/6-31G(d) yapıldı ve titreşim dalgasayılarında negatif frekans değerine rastlanmadı. Bu durum optimize edilmiş geometrik yapıların taban durumda olduğunu göstermektedir.

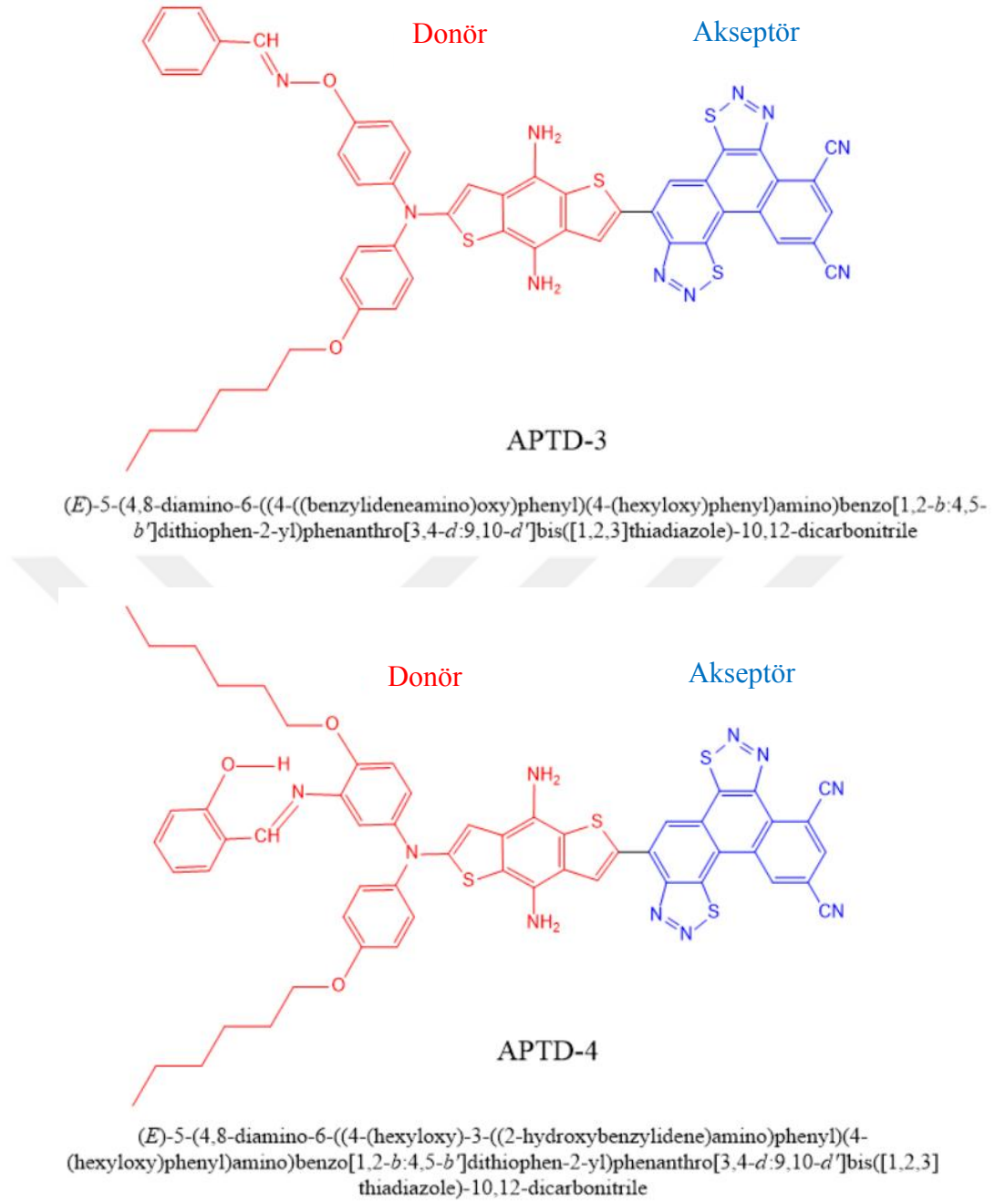
Polimer yapıların UV/vis absorbsiyon spektrumları B3LYP/6-31G(d) seviyesinde taban durumunda optimize edilmiş yapıları üzerinden Franck-Condon dikey uyarılma prensibine göre DFT-B3LYP/6-31G(d) [86] yöntemi ile hesaplandı.

Polimer yapılar, B3LYP/6-31G(d) seviyesinde taban durumunda optimize edilmiş yapıları üzerinden yeniden TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edildi ve uyarılmış durum geometrileri elde edildi. Uyarılmış durum geometrileri üzerinden “Energy” hesabı yapılarak polimer yapıların floresans spektrumları hesaplandı.

Polimer yapıların moleküler orbital şekilleri, taban ve uyarılmış durumda E_{HOMO} , E_{LUMO} değerleri ve açık devre gerilimi (V_{OC}) sırasıyla B3LYP/6-31G(d) ve TDDFT-B3LYP/6-31G(d) ile hesaplandı. Teorik hesaplamalar Gaussian 09W (Frisch vd., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.) [87] paket programını ile yapıldı. Hesaplama çıktıları GaussView 5.0 [88] programı kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.1. APTD-1 ve APTD-2 moleküllerinin geometrik yapıları, IUPAC isimleri ve donör, akseptör bileşenleri.



Şekil 3.2. APTD-3 ve APTD-4 moleküllerinin geometrik yapıları, IUPAC isimleri ve donör, akseptör bileşenleri.

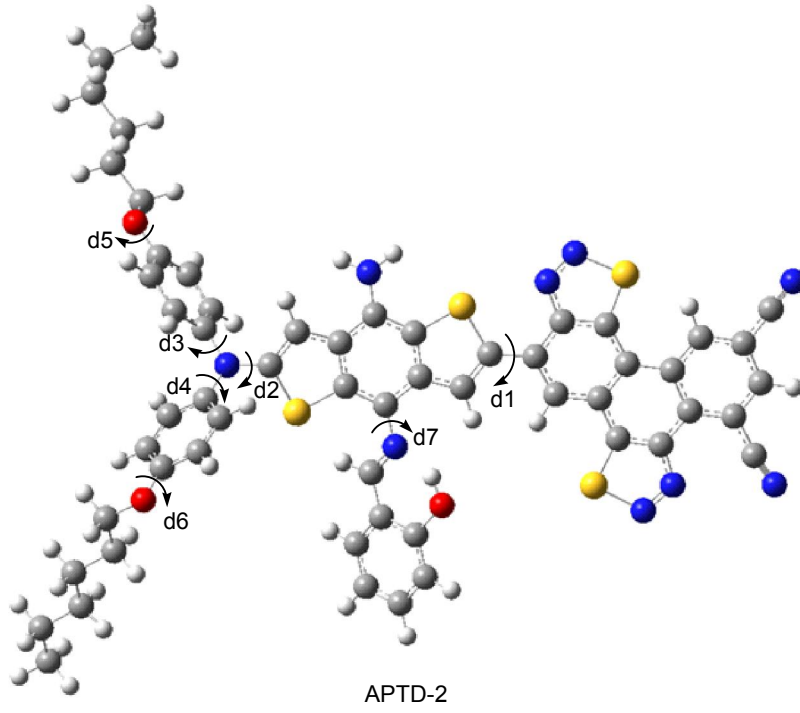
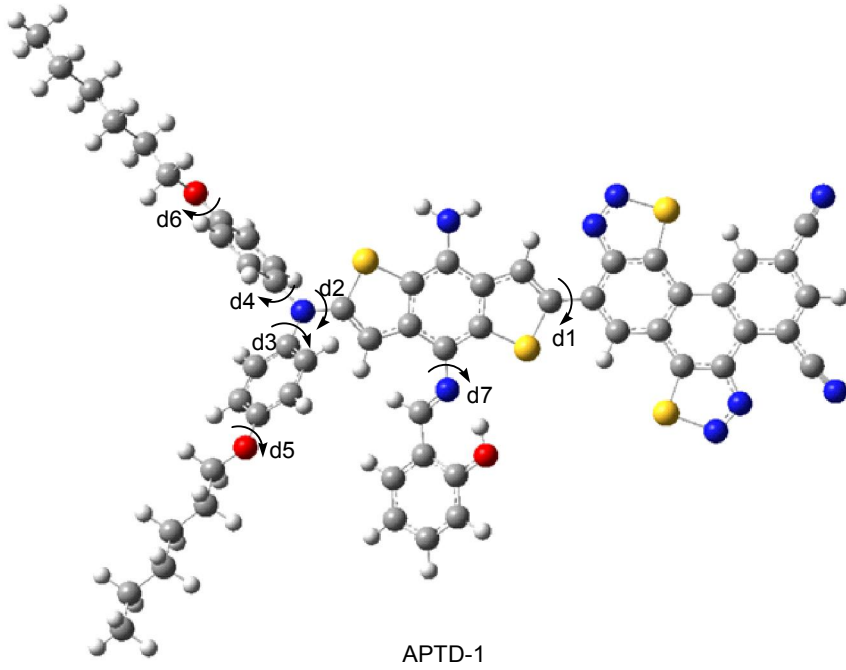
4. BULGULAR

4.1. Taban Ve Uyarılmış Durum Geometrileri

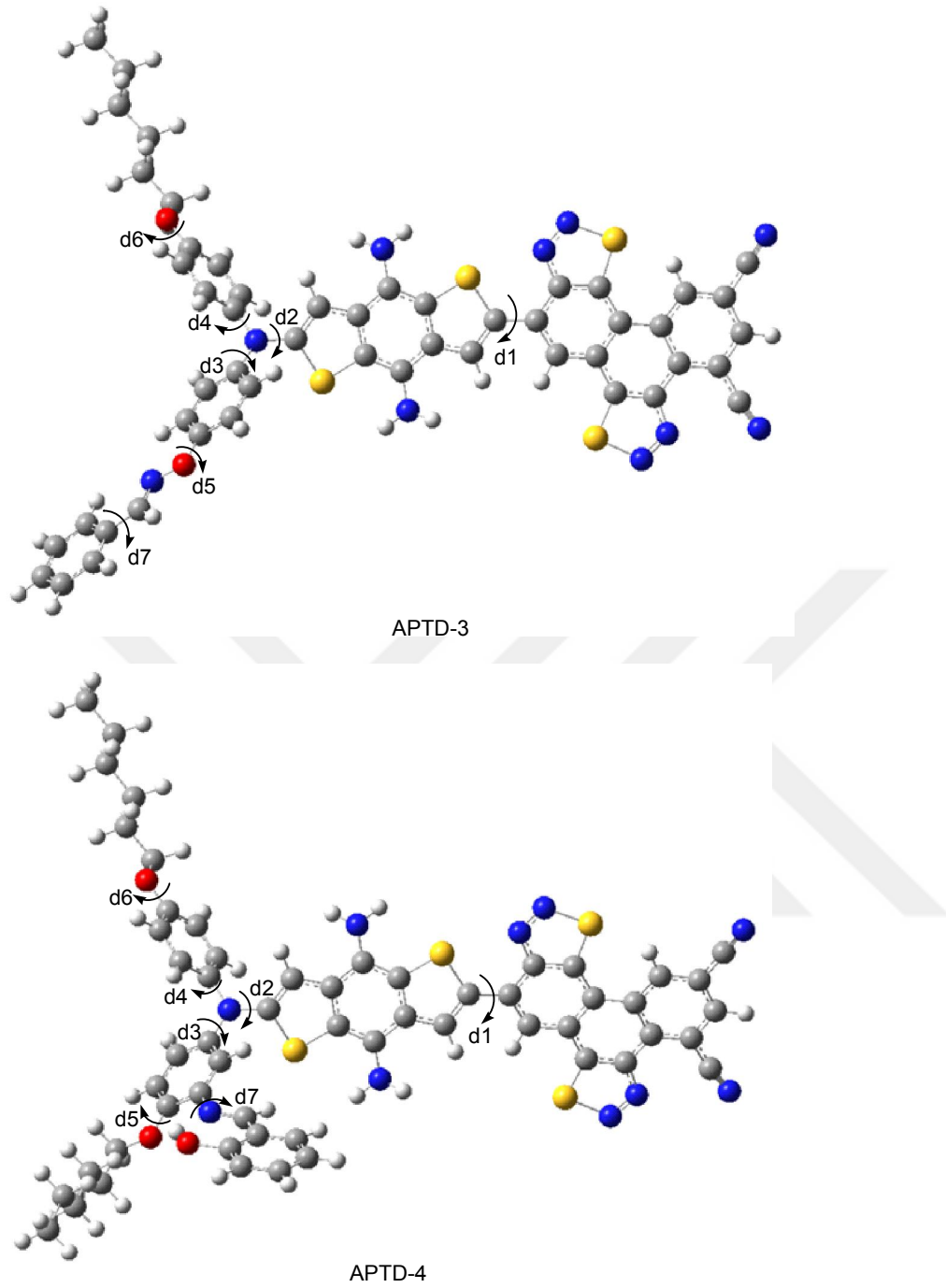
APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin taban durumu (S_0) geometrileri DFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilerek elde edilmiştir. Moleküllerin uyarılmış durum (S_1) geometrileri ise TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilerek elde edilmiştir. Moleküllerin taban durumu geometrileri ve tek bağ etrafında dönme eksenleri ve dihedral açıları (d_1 , d_2 , d_3 , d_4 , d_5 , d_6 , d_7) Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Taban ve uyarılmış durum geometrileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Polimer yapıların donör ve akseptör molekülleri arasındaki dihedral açı d_1 , taban durumunda 2° - 9° derece sapmalar ile *trans* formundadır. Uyarılmış durumda d_1 dihedral açısı *trans* formundan yaklaşık 74° sapmıştır. Bu durum polimer yapılarda uyarılma durumunda donör ve akseptör moleküller arasında şiddetli yük transferi olduğunu göstermektedir. Polimerlerin taban durumunda d_2 dihedral açısı APTD1-4 için sırasıyla -144.1° ile -152.7° aralığında değişmektedir. Uyarılmış durumda ise d_2 , 10° ile 19° dönerek farklılık göstermiştir. Bis(4-(hekziloksi)fenil)amin yapısı içerdiği fenil ve alkiloksi gruplarından dolayı 2,8-dimetilbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiyofen-4-amin yapısına doğru elektron iter ve molekülü geometrisinde kırılmalara sebep olur. d_3 ve d_4 dihedral açıları bis(4-(hekziloksi)fenil)amin ile 2,8-dimetilbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiyofen-4-amin yapıları arasındaki açılardır. d_3 ’ün taban durumundaki değerleri APTD1-4 için -131° ile -137° arasında değişirken uyarılmış durumda bu değer -117° ile -125° aralığındadır. Görüldüğü gibi taban durumu ile uyarılmış durum değerleri arasındaki fark küçük değerdedir. Benzer durum d_4 için de geçerlidir. d_5 ve d_6 dihedral açıları hem taban durumda hem de uyarılmış durumda yaklaşık olarak *trans* formundadır. d_7 dihedral açısı polimer yapıların donör kısmına sübstitüent olarak eklenen (*E*)-2-((metilimino)metil)fenol Schiff bazının oluşturduğu açıdır. APTD1, APTD-3 ve APTD-4 moleküllerinin taban ve uyarılmış durumunda d_7 açısı için küçük farklar gözlenirken APTD-2 molekülünde taban ve uyarılmış durumda bu açı sırasıyla -152.7° ve -129.4° olarak hesaplanmıştır ve dihedral açının 23.3° kırıldığı gözlenmiştir. (*E*)-2-((metilimino)metil)fenol Schiff bazında OH grubundaki hidrojen atomu ile $-\text{CH}=\text{N}-$ grubundaki nitrojen atomu molekül içi hidrojen bağı yapmaktadır ve bu bağı uzunluğu incelenen polimer yapılar için $1.76 \text{ \AA}$ civarındadır. Burada, hidrojen bağı oluşumu molekülün düzlemsel yapıda olmasını sağlar ve böylece elektron delokalizasyonunun artmasıyla birlikte yapıdaki konjugasyon artar.

Çizelge 4.1. Moleküllerin sırasıyla DFT-B3LYP/6-31G(d) ve TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemleri ile hesaplanan taban ve uyarılmış durumdaki dihedral açıları.

Moleküller								
Dihedral Açı (°)	APTD-1		APTD-2		APTD-3		APTD-4	
	Taban durum	Uyarılmış durum	Taban durum	Uyarılmış durum	Taban durum	Uyarılmış durum	Taban durum	Uyarılmış durum
d1	170.9	106.2	-177.9	-106.4	176.2	106.1	-169.3	-106.4
d2	-152.7	-163.6	-144.7	-163.6	-147.1	-164.1	-144.1	-159.8
d3	-131.4	-125.5	-133.7	-123.1	-135.2	-122.1	-137.2	-117.9
d4	-124.7	-123.7	-131.1	-124.2	-129.9	-122.4	-127.1	-126.1
d5	-178.4	178.5	178.6	-179.3	179.9	-179.2	176.1	176.9
d6	-178.7	-179.9	179.6	-178.6	-179.9	-179.7	-179.7	-178.9
d7	-143.1	-143.9	-152.7	-129.4	-179.6	-179.9	141.6	139.9



Şekil 4.1. APTD-1 ve APTD-2 moleküllerinin DFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş taban durumu geometrileri ve tek bağ etrafında dönme eksenleri.



Şekil 4.2. APTD-3 ve APTD-4 moleküllerinin DFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş taban durumu geometrileri ve tek bağ etrafında dönme eksenleri.

4.2. Elektronik Yapı Analizi

İncelenen moleküller için taban durumda ve uyarılmış durumda hesaplanan HOMO, LUMO enerjileri ve orbital dağılımları, HOMO-LUMO enerji aralığı $E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ sırasıyla Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Açık devre gerilimi (V_{OC}) yalnızca taban durumda hesaplanmış olup değerleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir. Organik fotovoltatik hücrelerde akseptör olarak kullanılan PCBM’nin HOMO, LUMO enerji değerleri ve HOMO-LUMO enerji aralığı E_g Çizelge 4.2’de verilmiştir. İncelenen moleküllerin HOMO-LUMO enerji aralığı taban durumunda 1.57-1.79 eV aralığında hesaplanmıştır. Bu değer organik yarıiletken malzemelerin sahip olduğu HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri aralığındadır. Enerji aralığı 1.8 eV ve daha düşük olan malzemeler organik yarıiletken malzeme olarak kabul edilmektedir. Düşük HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri, APTD1-4 moleküllerinin organik fotovoltatik hücrelerde donör molekül olarak kullanılabileceği yönünde ipuçları vermektedir. Bununla birlikte açık devre gerilimi (V_{OC}) değerleri 0.58 eV - 0.86 eV değerleri aralığında hesaplanmış olup en yüksek V_{OC} değeri APTD-1 polimeri için 0.86 eV olarak hesaplanmıştır. V_{OC} değeri organik fotovoltatik hücrelerde güç dönüşüm verimi ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla APTD-1 ve APTD-2 polimer yapılarının V_{OC} değeri organik fotovoltatik hücrelerde kullanılabilecek kadar yüksek olduğu kabul edilebilir.

Çizelge 4.2. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin taban durumda B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanan optoelektronik parametereleri ve açık devre voltajı V_{OC} .

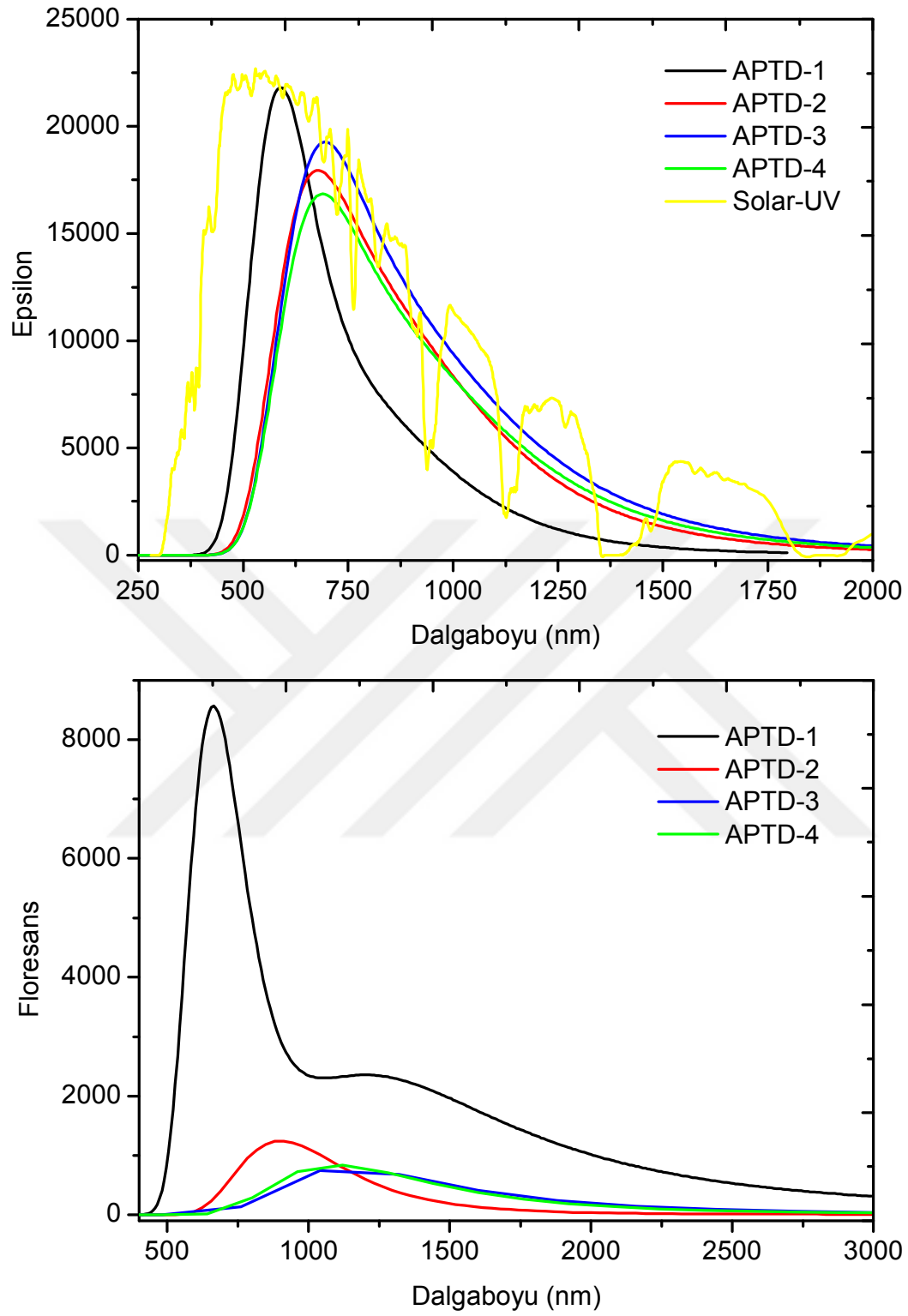
Moleküller	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{OC} (eV)
APTD-1	-4.86	-3.07	1.79	0.86
APTD-2	-4.75	-3.02	1.63	0.79
APTD-3	-4.63	-3.06	1.57	0.58
APTD-4	-4.68	-3.10	1.59	0.60
PCBM	-5.65	-3.09	2.56	

4.3. Optik Özellikler Ve Elektronik Geçişler

İncelenen ko-polimerlerin optik absorpsiyon ve floresans spektrumları TD-FT/B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmıştır. Şekil 4.3. Güneş'in UV-vis spektrumu ile birlikte teorik absorpsiyon ve floresans spektrumlarını göstermektedir. Moleküllerin geniş absorbans spektrumları molekül içi yük transferini göstermektedir ve tek dalga boyunda pik vermektedir. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin maksimum absorbans dalga boyları sırasıyla, 591 nm, 677 nm, 694 nm, 689 nm'dir. Elde edilen dalga boylarının NIR (yakın infrared) bölgesinde olduğu görülmektedir. 591-694 nm aralığında gözlenen absorbans dalga boylarının N^2,N^2 -bis(4-(hekziloksi)fenil)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiyofen-2,8-diamin molekülünün HOMO enerji seviyelerinde bulunan elektronların fenantro[3,4-*d*:9,10-*d'*]bis([1,2,3]tiyadiazol)-10,12-dikarbonitril molekülünün LUMO enerji seviyelerine geçişi ile meydana gelen molekül içi yük transferine karşılık gelen π - π^* geçişleri olduğu görülmektedir. Sırasıyla, APTD-1 molekülünün absorbans dalga boyuna göre 86 nm, 103 nm ve 98 nm'lik batokromik kayma molekülün omurgası boyunca daha şiddetli π -konjugasyonundan kaynaklanır [89, 90]. Moleküllerde gözlenen düşük HOMO-LUMO enerji aralığı Schiff baz süstitüentinin konumuna bağlı olarak sadece konjugasyonun artmasına değil aynı zamanda sterik engellerin azalmasına da bağlıdır.

Şekil 4,3'ten görüldüğü gibi Güneş'in UV spektrumu ile incelenen polimer yapıların UV absorpsiyon spektrumlarının spektrum şekilleri ve dalga boyu aralıkları oldukça uyumlu görünmektedir. Bu durum tasarlanan polimer yapıları organik fotovoltaiik güneş hücrelerinde kullanılabilecekleri anlamına gelmektedir.

Şekil 4,3'den görüldüğü gibi APTD-1 molekülü 661 nm ve 1201 nm olarak iki farklı floresans dalga boyuna sahip iken, APTD-2, APTD-3, APTD-4 molekülleri sırasıyla 907 nm, 1108 nm, 1124 nm'de tek floresans piki vermektedir. Görüldüğü gibi moleküller NIR (yakın infrared) bölgesinde pik vermektedir ve floresans dalga boyu batokromik kayma (kırmızıya kayma) göstermektedir. APTD-1 molekülünü iki dalga boyunda floresans piki vermesi molekülde iki farklı florofor yapı olduğunu göstermektedir.



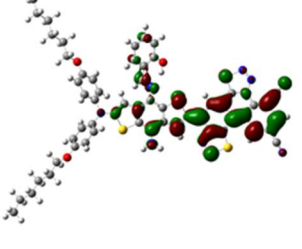
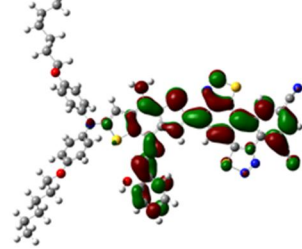
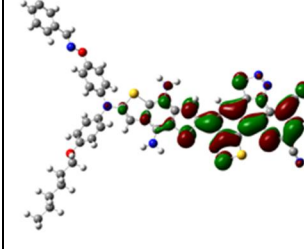
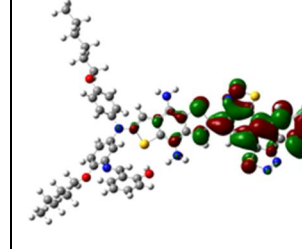
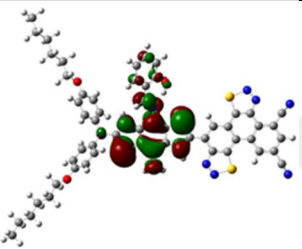
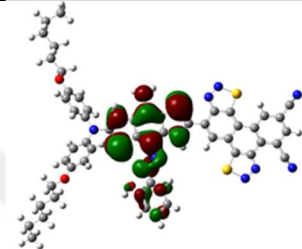
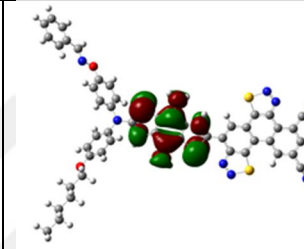
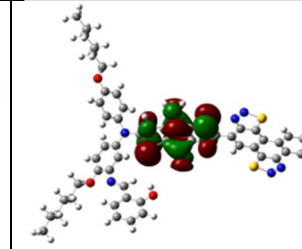
Şekil 4.3. Güneş'in UV spektrumu ile birlikte teorik absorpsiyon ve floresans spektrumları

4.4. Moleküler Orbital Analizi

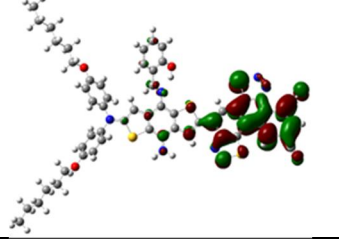
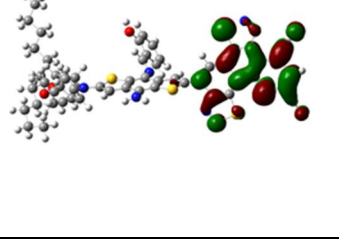
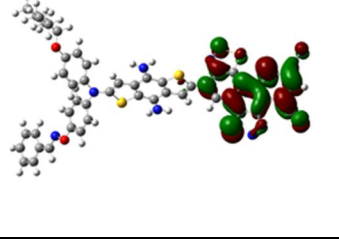
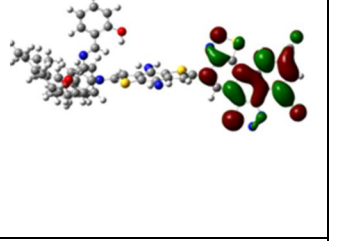
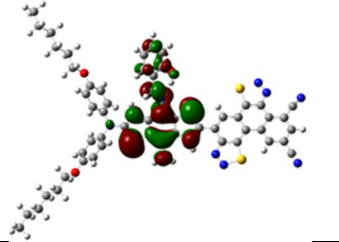
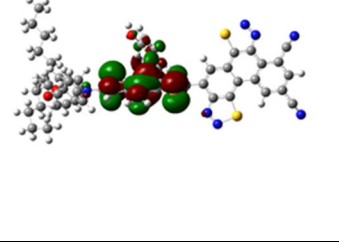
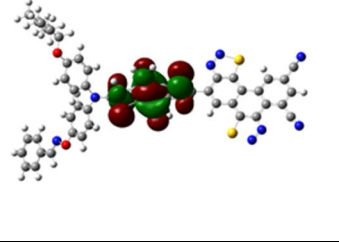
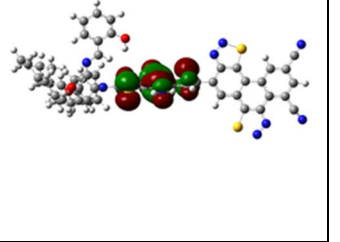
Bu çalışmada incelenen polimer yapıların taban ve uyarılmış durumlarında en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitalleri (HOMO: The Highest Occupied Molecular Orbital) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbitalleri (LUMO: The Lowest Unoccupied Molecular Orbital) incelenmiş olup HOMO ve LUMO şekilleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmiştir. Tasarlanan polimer yapılar π -elektronlarına ve bağ yapmamış elektron çiftlerine (lone-pair) sahiptir. π -elektronları aromatik bölgelerde yoğunlaşmış olup, bağ yapmamış elektron çiftleri O, N, S atomları üzerinde yer almaktadır. Moleküller tasarlanırken HOMO ve LUMO arasında etkin bir yük dağılımı ve uygun mesafelerde yoğunlaşmış bir yük düzensizliği sağlamak amaçlanmıştır. APTD-1 polimeri hem taban hem de uyarılmış durumda HOMO orbitallerini donör kısımdaki (E)-2-(((8-aminobenzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4-il)imino)metil)fenol molekülü üzerinde taşır. Taban durumunda LUMO orbitalleri donör kısım olan (E)-2-(((8-aminobenzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4-il)imino)metil)fenol üzerinde ve uyarılmış durumda yoğun olarak akseptör molekül olan fenantro[3,4-d:9,10-d']bis([1,2,3]tiyadiazol)-10,12-dikarbonitril üzerine dağılmıştır. APTD-2 polimeri için de taban ve uyarılmış durumda HOMO orbitalleri donör kısımdaki (E)-2-(((8-aminobenzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4-il)imino)metil)fenol molekülü üzerine lokalize olmuştur. Taban durumda LUMO orbitalleri molekülün donör kısmı ve akseptör molekülü üzerine dağılmıştır. Uyarılmış durumda ise LUMO net olarak sadece akseptör molekül üzerinde lokalize olmuştur. APTD-3 polimerinde taban ve uyarılmış durumunda HOMO’nun benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-diamin üzerinede yoğunlaştığı görülmektedir. Taban durumda LUMO orbitalleri benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-diamin ve akseptör yağı üzerinde dağılım gösterirken uyarılmış durumda LUMO orbitalleri net olarak akseptör üzerine yerleşmiştir. APTD-4 polimerinde taban ve uyarılmış durumların her ikisinde HOMO donör molekülün benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-diamin yapısı üzerine yerleşmişken, taban durumda LUMO orbitallerinin çok az bir kısmı benzo[1,2-b:4,5-b']ditiyofen-4,8-diamin yapısı üzerinde kalır büyük bir kısmı ise akseptör yapı üzerine göç eder. Uyarılmış durumda ise HOMO orbitallerinin tamamı akseptör yapı üzerindeki LUMO orbitallerine göç eder.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’den gibi alkiloksi grupları ve bu yapılara bağlı aromatik halkalar HOMO ve LUMO orbitalleri taşımazlar. Bu durum alkil grupların doymuş hidrokarbon yapılarından (π yerine σ bağı vardır) ve aromatik halkaların bağlı olduğu grupların geometrik yapılarından ileri gelir. Buna rağmen bu yapılar sisteme elektron veririler. Uyarılmış durumdaki HOMO ve LUMO dağılımlarından görüldüğü gibi uyarılmış durumda moleküller çok net bir yük

dağılımı ve yük ayrılığı göstermektedir. Bu durum bu polimer yapıların organik fotovoltaiik hücrelerde kullanılabileceğini göstermektedir.

			
LUMO	LUMO	LUMO	LUMO
			
HOMO	HOMO	HOMO	HOMO
APTD-1	APTD-2	APTD-3	APTD-4

Şekil 4.4. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmış taban durumdaki HOMO ve LUMO şekilleri.

			
LUMO	LUMO	LUMO	LUMO
			
HOMO	HOMO	HOMO	HOMO
APTD-1	APTD-2	APTD-3	APTD-4

Şekil 4.5. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin TDDFT-B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmış uyarılmış durumdaki HOMO ve LUMO şekilleri.

4.5. Heteroyapılı Güneş Hücresi Tasarımı

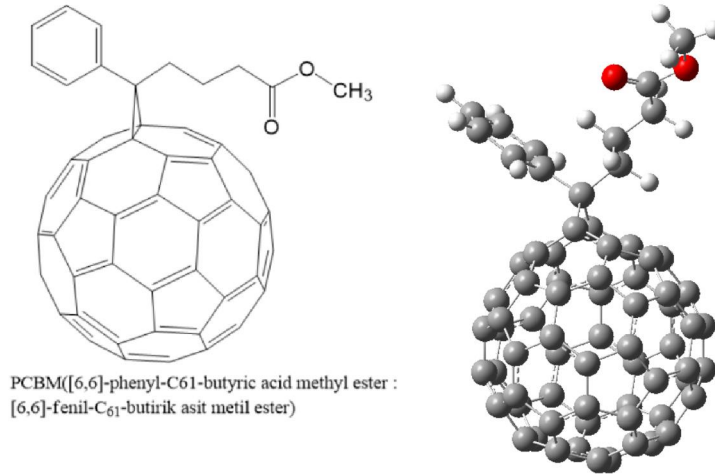
Genellikle, en verimli polimer güneş hücreleri elektron akseptör olarak fulleren türevleri ve elektron donör olarak π -konjuge ko-polimer içeren yığın heteroeklem tabanlı güneş hücreleridir [91, 92]. [6,6]-Fenil- C_{61} bütirik asit metil ester (PCBM) (Şekil 4.6) gibi orijinal üç boyutlu fullerenler ve türevleri enerji depolama ve fotovoltaiik dönüşüm için yüksek potansiyele sahiptir [93]. İncelenen ko-polimer yapıların optoelektronik özelliklerini organik fotovoltaiik hücrelerde kullanılabilecek düzeyde tasarlamak için ilk olarak donör PCBM'nin orbital enerji seviyeleri DFT-B3LYP/6-31G(d) ile optimize edilmiş polimer yapılardan elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır. İkinci olarak odak noktası, PCBM'nin LUMO enerji seviyesine kıyasla incelenen ko-polimer yapıların LUMO enerji seviyelerinin daha yüksek değerde olmasıdır. Son olarak, verimli organik fotovoltaiik hücre elde etmek için ko-polimer ile PCBM'nin birleşik adapte edilmiş, bant yapıları analiz edilmiştir. Organik fotovoltaiik hücrelerde güç dönüşüm verimi aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir [94].

$$PCE = \frac{FFV_{oc}J_{sc}}{P_{in}} \quad (4.1)$$

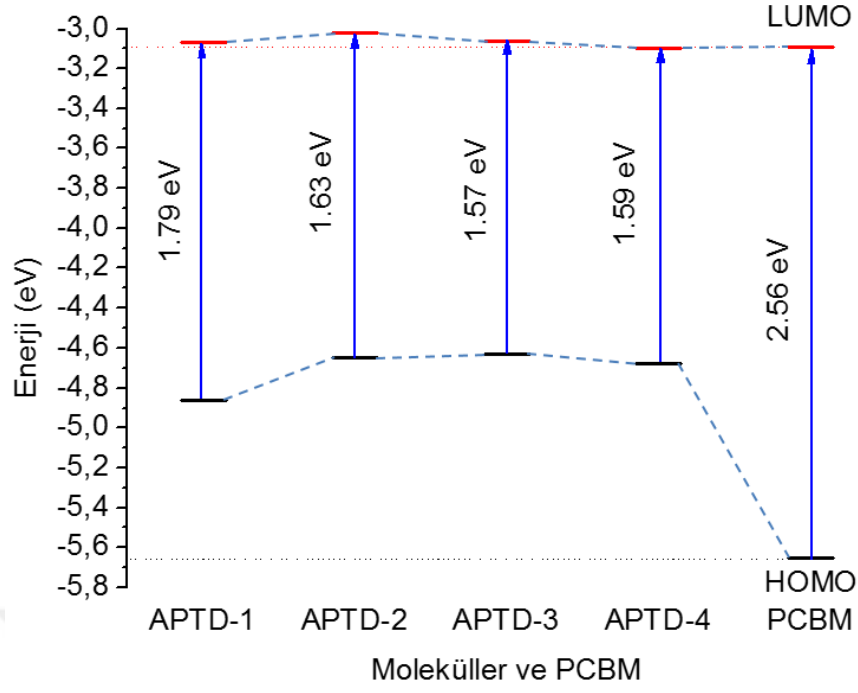
Burada P_{in} gelen ışığın güç yopunluğu, J_{SC} kısa-devre akımı, V_{OC} açık devre voltajı, FF dolgu faktörüdür. Görüldüğü gibi açım devre voltajı güç dönüşüm verimi ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla V_{OC} parametresinin belirlenmesi gerekir [95]. Bir diğer önemli konu V_{OC} 'nin tamamen teorik olarak belirlenebiliyor olmasıdır [96]. Polimerlerdeki donör molekülün sınır moleküler orbital özellikleri organik güneş hücresinin açık devre voltajıyla ve optik özellikleriyle ilişkilidir [97]. Yığın heteroeklem güneş hücresinin maksimum V_{OC} değeri elektron donörün HOMO'su ve elektron akseptörün LUMO'su arasındaki farktan hesaplanabilir. V_{OC} 'nin teorik değeri aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir [94]. Polimer yapıların V_{OC} değerleri ve HOMO, LUMO enerji değerleri Çizelge 4,2'de verilmiştir. Polimer yapıların ve PCBM'nin HOMO, LUMO enerji diyagramı Şekil 4,7'de verilmiştir.

$$V_{OC} = |E(HOMO)^{donör}| - |E(LUMO)^{akseptör}| - 0.3 \quad (4.2)$$

PCBM'nin ve incelenen polimer yapıların HOMO, LUMO değerleri ve polimer yapıların V_{OC} değerleri (0.58 eV – 0.86 eV) gözönüne alındığında yalnızca APTD-2 molekülünün (V_{OC} =0.79 eV) organik fotovoltaiik hücrelerde kullanılabilecek bir molekül olduğu görülmektedir. Çünkü yalnızca APTD-2 molekülü ile donör ve akseptör arasında elektron transferi sağlanabilmekte ve böylece akım oluşturulabilmektedir. Elektron transferi Şekil 4.8'da gösterilen heteroeklem güneş hücresinde gösterilmiştir.

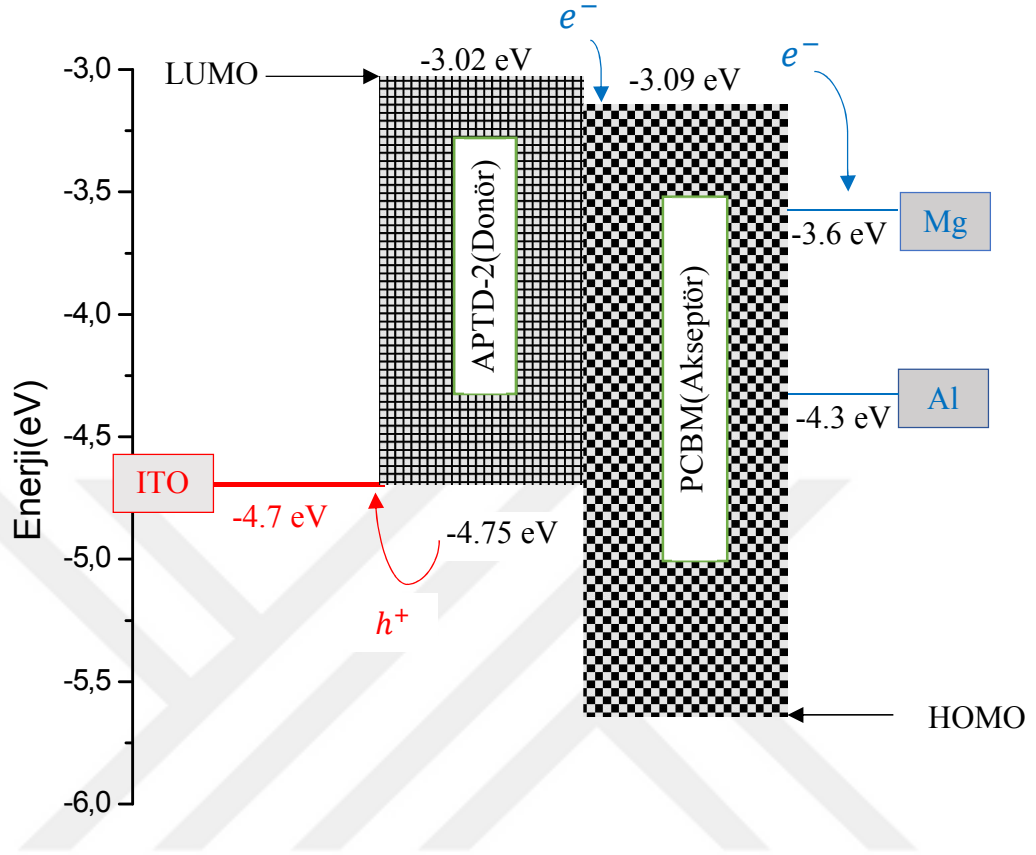


Şekil 4.6. PCBM'nin moleküler geometrik yapısı ve B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilmiş yapısı.



Şekil 4.7. APTD-1, APTD-2, APTD-3, APTD-4 moleküllerinin ve PCBM'nin B3LYP/6-31G(d) ile hesaplanan enerji seviyesi diyagramları.

Tasarlanan yığın heteroeklem güneş hücresinden görüldüğü gibi HOMO ve LUMO değerlerine göre PCBM'nin akseptör APTD-2 molekülü donör olarak kullanılabilir (Şekil 4,8). Yığın heteroeklem fotovoltaiik hücre ağırlıkça 1:1 oranında APTD-2: PCBM tabanlı olarak tasarlandı. Fotovoltaiik hücredeki donör ve akseptör bileşikler kıyaslanırsa, APTD-2 ile PCBM'nin eklemünde HOMO farkı 0,9 eV ve LUMO farkı 0.07 eV olarak elde edildi. Elektron transferi tasarlanan heteroeklem güneş hücresinin şematik diyagramında gösterilmiştir (Şekil 4,8). Bu durum optik uyarılma ile elektron transferinin fotovoltaiik aygıtlarda kullanmak için uygun olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Önerilen yığın heteroeklem güneş hücresinin şematik enerji diyagramı (ITO/APTD-2:PCBM/Mg).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Donör ve akseptör özelliği gösteren dört yeni konjuge tip ko-polimer yapı organik fotovoltaiik hücrede donör molekül olarak kullanılması için tasarlanmıştır. Tasarlanan bütün moleküllerin düşük HOMO-LUMO enerji aralıkları organik yarıiletken malzeme olabileceğini göstermiştir. Moleküllerin optik absorpsiyon spectrumlarının Güneş'in UV spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür. Moleküllerin V_{OC} ve HOMO, LUMO değerlerine göre APTD-2 molekülünün organik fotovoltaiik hücre içinde donör molekül olarak kullanılabileceği görülmektedir. Heteroeklem organik fotovoltaiik hücrenin bant yapısı tezde önerilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Pochettino A, 1906. The development of organic conductors, including semiconductors, metals and superconductor scont. Acad Lincei Rend, 15: 355.
- [2] Antohe S, 2001. Organic photovoltaic cells: a review. Rom Republ Phys, 53: 427.
- [3] Chamberlain GA, 1983. Organic solar cells: a review. Sol Cells, 8 (1): 47-83.
- [4] Gosh AK, Feng T, 1978. Merocyanine organic solar cells. J Appl Phys, 49: 5982-5989.
- [5] Hoppe H, Sariciftci NS, 2004. Organic solar cells: an overview. J Mater Res; 19 (7): 1924-1945.
- [6] Tang C, 1986. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl Phys Lett, 48: 183–185.
- [7] Peumanns P, Forrest SR, 2001. Very-high-efficiency double heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. Appl Phys Lett, 79: 126-128.
- [8] Xue J, Uchida S, Rand BP, Forrest SR, 2004. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. Appl Phys Lett, 84: 3013.
- [9] Shaheen SE, Brabec CJ, Sariciftci NS, Padinger F, Fromherz T, Hummelen JC, 2001. 2.5% efficient organic plastic solar cells. Appl Phys Lett, 78: 841-843.
- [10] Kroon JM, Wienk MM, Verhees WJH, Hummelen JC, 2002. Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells. Thin Solid Films, 403-404: 223-228.
- [11] Munters T, Martens T, Goris L, Vrindts V, Manca J, Lutsen L, et al, 2002. A comparison between state-of-the-art ‘gilch’ and ‘sulphanyl’ synthesised MDMO-PPV/PCBM bulk Heterojunction solar cells. Thin Solid Films, 403-404: 247-251.
- [12] Aernouts T, Geens W, Portmans J, Heremans P, Borghs S, Mertens R, 2002. Extraction of bulk and contact components of the series resistance inorganic bulk donor–acceptor heterojunctions. Thin Solid Films, 403: 297-301.
- [13] Schilinsky P, Waldauf C, Brabec CJ, 2002. Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. Appl Phys Lett, 81: 3885-3887.
- [14] Padinger F, Rittberger RS, Sariciftci NS, 2003. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. Adv Funct Mater, 13 (1): 85–88.
- [15] Svensson M, Zhang F, Veenstra SC, Verhees WJH, Hummelen JC, Kroon JM, et al., 2003. High-performance polymer solar cells of an alternating poly fluorene copolymer and a fullerene derivative. Adv Mater, 15: 988.
- [16] Wienk MM, Kroon JM, Verhees WJH, Knol J, Hummelen JC, van Hall PA, et al., 2003. Efficient methanol[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. Angew Chem Int Ed, 42: 3371.

- [17] Geens W, Aernouts T, Poortmans J, Hadziioannou G, 2002. Organic co-evaporated films of a PPV- pentamer and C60: model systems for donor/acceptor polymer blends. *Thin Solid Films*, 403-404: 438-443.
- [18] Peumans P, Uchida S, Forrest SR, 2003. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 425: 158-162.
- [19] Maennig B, Drechsel J, Gebeyehu D, Simon P, Kozlowski F, Werner A, et al., 2004. Organic p-i-n solar cells. *Appl Phys A*, 79(1): 1-14.
- [20] Gebeyehu D, Pfeiffer M, Maennig B, Drechsel J, Werner A, Leo K, 2004. Highly efficient p-i-n type organic photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 29: 451-452.
- [21] Krüger J, Plass R, Cevey L, Piccirelli M, Grätzel M, Bach U, 2001. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination. *Appl Phys Lett*, 79(13): 2085-2087.
- [22] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Matthieu HJ, 2002. Improvement of the photovoltaic performance of solid-state dye-sensitized device by silver complexation of the sensitizer cis-bis(4,4-dicarboxy-2,2bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthenium (II). *Appl Phys Lett*, 81: 367.
- [23] Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP, 2002. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295: 2425-2427.
- [24] Whitesides GM, Simanek EE, Mathias JP, Seto CT, Chin D, Mammen M, Gordon DM, 1995. Noncovalent synthesis: using physical-organic chemistry to make aggregates. *Accounts of Chemical Research*, Vol. 28, No. 1, pp. 37-44.
- [25] Vezzoli CA, Manzini E, 2008. *Design for Environmental Sustainability*, Springer, London.
- [26] Gheorge AV, Bostan I, Dulgheru V, Sobor I, Bostan V, Sochirean A, 2013. *Resilient Energy System Renewables: Wind, Solar, Hydro*, Springer Dordrecht Heidelberg, London.
- [27] Kamat PV, 2007. "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 7, pp. 2834-2860.
- [28] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, and Pettersson H 2010. Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, Vol. 110, No. 11, pp. 6595-6663.
- [29] Grätzel M, 2009. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 42, No. 11, pp. 1788-1798.
- [30] Grätzel M 2003. Dye Sensitized Solar Cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 4, pp. 145-153.

- [31] Tennakone K, Kumara GRRA, Kottegoda IRM, Perera VPS 1999. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc, *Chemical Communications*, pp. 15-16.
- [32] Sayama K, Sugihara H, Arakawa H, 1998. "Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye, *Chemistry of Materials*, Vol. 10, No. 12, pp. 3825-3832.
- [33] Rühle S, Shalom M, Zaban A, 2010. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells, *Chemical Physics Physical Chemistry*, Vol. 11, pp. 2290-2304.
- [34] Chopra KL, Paulson PD, Dutta V, 2005. Thin Film Solar Cells: An Overview, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 12, pp. 69-92.
- [35] Grätzel M, 2001. Photoelectrochemical Cells, *Nature*, Vol. 414, pp. 338-344.
- [36] Dennler G, Scharber MC, Brabec CJ, 2009. "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells", *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 1323-1338.
- [37] Brabec CJ, Gowrisanker S, Halls JJM, Laird D, Jia S, Williams SP, 2010. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 3839-3856.
- [38] Karg S, Riess W, Dyakonov V, Schworer M, 1993. Electrical and optical characterization of poly(phenylene-vinylene) light emitting diodes, *Synthetic Metals*, Vol. 54, No. 1-3, pp. 427-433.
- [39] Tang CW, 1986. Twolayer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 48, pp. 183-185.
- [40] Cheng YJ, Yang SH, and Hsu CS, 2009. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chemical Reviews*, Vol. 109, pp. 5868-5923.
- [41] Bäuerle P, Mishra A, 2012. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 51, No. 9, pp. 2020-2067.
- [42] Brédas JL, Kippelen B, 2009. Organic Photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, Vol. 2, pp. 251-261.
- [43] Scharber MC, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger AJ, Brabec CJ, 2006. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 789-794.
- [44] Brabec CJ, Sarıçiftçi NS, Hummelen JC, 2001. Plastic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, Vol. 11, No. 1, pp. 15-26.
- [45] Liu Z, Liu Q, Huang Y, Ma Y, Yin S, Zhang X, Sun W, Chen Y, 2008. Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene, *Advanced Materials*, Vol. 20, pp. 3924-3930.

- [46] Güneş S, Neugebauer H, Sarıçiftçi NS, 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar cells, *Chemical Reviews*, Vol. 107, pp. 1324-1338.
- [47] Wudl F, 1992. The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerenes, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 25, No. 3, pp. 157-161.
- [48] Fitzner R, Reinold E, Mishra A, Osteritz E, Ziehlke H, Körner C, Leo K, Riede M, Weil M, Tsaryova O, Weiß A, Uhrich C, Pfeiffer M, and Bäuerle P, 2011. Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophenes: Structure-Property Relationships and Application in Vacuum- Processed Small-Molecule Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, pp. 897-910.
- [49] Haid S, Mishra A, Weil M, Uhrich C, Pfeiffer M, and Bäuerle P, 2012. Synthesis and Structure-Property Correlations of Dicyanovinyl-Substituted Oligoselenophenes and their Application in Organic Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, pp. 4322-4333.
- [50] Walker B, Tamayo AB, Dang XD, Zalar P, Seo JH, Garcia A, Tantiwiwat M, Nguyen TQ, 2009. Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 3063-3069.
- [51] Grigoras M, Catanescu CO, 2004. Imine oligomers and polymer. *J Macromol Sci Pure Appl Chem Polym C*, 44: 131-73.
- [52] Jenekhe SA, Yang CJ, Vanherzeele H, Meth JS, 1991. Cubic nonlinear optics of polymer thin films. Effects of structure and dispersion on the nonlinear optical properties of aromatic Schiff base polymers. *Chem Matter*, 3: 985-7.
- [53] Diaz FR, Moreno J, Tagle LH, East GA, Radic D, 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synth Met*, 100: 187-194.
- [54] Morgan PW, Kwolek SL, Pletcher TC, 1987. Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macro molecules*, 20: 729-739.
- [55] Ragimov AV, Mamedov BA, Gasanova SG, 1997. New efficient dielectric and antistatic materials based on oligoaminophenols. *Polym Int*, 43: 343-346.
- [56] Chen Z, Li F, Huang C, 2007. Organic D- π -A dyes for dye-sensitized solar cells. *Curr Org Chem*, 11: 1241-1258.
- [57] Kaya I, Kamacı M, 2012. Synthesis, optical, electrochemical, and thermal stability properties of poly(azomethine-urethane)s. *Prog Org Coat*, 74: 204-214.
- [58] Iwan A, Palewicz M, Krompiec Grucela-Zajac M, Schab-Balcerzak E, Sikora A 2012. Synthesis, materials characterization and opto(electrical) properties of unsymmetrical azomethines with benzothiazole core. *Spectrochim Acta, Part A*, 97: 546-555.

- [59] Dincalpa H, Yavuz S, Haklı O, Zafer C, Ozsoy C, Durucasu I, et al, 2010. Optical and Photovoltaic properties of salicylaldehyde-based azo ligands. *J Photochem Photobiol, A*, 210:8-16.
- [60] Tan Q, Zhang X, Mao L, Xin G, Zhang S 2013. Novel zinc porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells: synthesis and spectral, electrochemical, and photovoltaic properties. *J Mol Struct*, 1035:400-406.
- [61] Sharma GD, Sandogaker SG, Roy MS, 1996. Electrical and photoelectrical properties of poly(phenyl azomethine furane) thin films devices. *Thin Solid Films*, 278:129-34.
- [62] Huang CH, McClenaghan ND, Kuhn A, Bravix G, Bassani DM, 2006. Hierarchical self-assembly of all-organic photovoltaic devices. *Tetrahedron*, 62(9):2050-2059.
- [63] Tributsch H, 2004. Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve. *Coord Chem Rev*, 248:1511-1530.
- [64] Polo AS, Itokazu MK, Murakami I, NY, 2004. Metal complex sensitizers in dye sensitized solar cells. *Coord Chem Rev*, 248(13-14):1343-1361.
- [65] Kaya I, Culhaoğlu S, Gül M, 2006. Synthesis characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its oligomer metal complex compounds. *Synth Met*, 156:1123-1132.
- [66] Kaya I, Koyuncu S, 2007. Thermal stability, conductivity, and band gaps of oligo-2-[(phenylimino)methyl]phenol and oligomer-metal complexes. *Iran Polym J*, 16(4):261-70.
- [67] Pasa S, Ocak YS, Temel H, Kilicoglu T, 2013. Synthesis, characterization and catalytic Behavior in the Suzuki reaction of Schiff base and its complexes and the optical properties of nickel complex used in the fabrication of a photodiode. *Inorg Chim Acta*, 405:493-504.
- [68] Kaya I, Aydın A, 2011. Synthesis and characterization of the polyaminophenol derivatives containing thiophene in side chain: thermal degradation, electrical conductivity, optical electrochemical, and fluorescent properties. *J Appl Polym Sci*, 121(5):3028-3040.
- [69] Kaya I, Yıldırım M, Kamacı M, 2009. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from o-dianisidine: the effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *Eur Polym J*, 45: 1586-1598.
- [70] Kaya I, Yıldırım M, Kamacı M, 2010. Synthesis and characterization of new fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted based Schiff base: the effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *Synth Met*, 160:911-920.
- [71] Kaya I, Bilici A, 2009. Synthesis, characterization and electrochemical properties of poly-4-[1-(4-hydroxyphenyl)ethylideneamino]phenol. *Polimery-Warsaw*, 54(2): 106-113.
- [72] Demir HO, 2012. A novel polyphenol: synthesis, characterization and investigation of its thermal and electrochemical properties. *Polym J*, 44: 699-705.

- [73] Cramer CJ, 2004. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd.
- [74] Kohn W, Sham LJ, 1965. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation effects, *Physical Review*, Vol. 140, pp. A1133-A1138.
- [75] Becke AD, 1993. Density Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98: 5648-5652.
- [76] Zhao Y, Truhlar DG, 2008. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 120, pp. 215-241.
- [77] Chai JD, Head Gordon M, 2008. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 10, pp. 6615-6620.
- [78] Yanai T, Tew DP, Handy NC, 2004. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters*, Vol. 393, No. 1-3, pp. 51-57.
- [79] Gregg BA, Hanna MC, (2003). Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, 93, 3605-3614.
- [80] Zafer C, 2006. *Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [81] Spanggaard H, Krebs FC, (2004). A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, 125-146.
- [82] Schilinsky P, Waldauf C, Brabec CJ, (2002). Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. *Applied Physics Letters*, 81, 3885-3887.
- [83] Ilıcalı D, (2010). *Tersine Çevrilmiş Hacim Heteroeklemine Dayalı Güneş Gözeleri*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [84] Karşı A, (2011). *Politiyofen ve Fulleren İçeren Organik Fotovoltaik Hücrelerin Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [85] Scott AP, Radom L, 1996. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem*, 100 (41), p. 16502-16513.
- [86] Foresman B, Frisch E, 1993. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Pittsburgh, PA.

- [87] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JAJr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam NJ, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, 2009. Gaussian 09, Revision D01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [88] Dennington IIR, Keith T, Millam J, Eppinnett K, Hovell WL, Gililand R, 2003. GaussView Version 3.09; Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, USA.
- [89] Bouzayen N, Zaidi B, Mabrouk A, Chemek M, Alimi K, (2012). Density functional theory studies of new bipolar carbazole–benzothiazole: Electronic and vibrational properties. *Comput Theor Chem.*, 984: 1-8.
- [90] Jungsuttiwong S, Tarsang R, Sudyoasuk T, Promarak V, Khongpracha P, Namuangruk S, 2013. Theoretical study on novel double donor-based dyes used in high efficient dye-sensitized solar cells: the application of TDDFT study to the electron injection process. *Org. Electron.*, 14 (3): 711-722.
- [91] Rong ZC, Jiang LZ, Hong CY, Shand CH, Zhi WY, Hua YL, 2009. DFT and TDDFT study on organic dye sensitizers D5, DST and DSS for solar cells. *J. Mol. Struct., (Theochem)* 899: 86-93.
- [92] Chen H, Hou J, Zhang S, Liang Y, Yang G, Yang Y, Yu L, Wu Y, Li G, 2009. Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency. *Nat. Photonics*, 3: 649-653.
- [93] Bandara J, Shankar K, Grimes CA, Thelakkat M, 2011. Efficient and stable, structurally inverted poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester heterojunction solar cells with fibrous like poly(3-hexylthiophene). *Thin Solid Films*, 520(1): 582-590.
- [94] Mabrouk A, Azazi A, Alimi K, 2013. Molecular structure–property engineering of low-band-gap copolymers, based on fluorene, for efficient bulk heterojunction solar cells: A density functional theory study. *Polym. Eng. Sci.*, 53: 1040-1052.
- [95] Scharber M.C, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger AJ, Barbec CJ, 2006. Design rules for donors in bulk heterojunction solar cells Towards 10% energy conversion efficiency. *Adv. Mater.*, 18: 789.
- [96] Gadisa A, Svensson M, Andersson MR, Inganäs O, 2004. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. *Appl. Phys. Lett.*, 84: 1609-1611.

- [97] Peng X, Shen W, Liu X, Zhang Y, Li M, 2014. Theory study on the properties of thiadiazole polymer donors for organic solar cells. *J. Phys. Org. Chem.*, 27: 99-105.



ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Ağrı ili Hamur ilçesinde doğdu.1983-1988 yılları arasında Ağrı Yavuz Selim İlkokulu'nda, 1988-1991 yılları arası Ağrı Cumhuriyet Ortaokul'u ve 1991-1994 yılları arasına Ağrı Naci Gökçe Lisesi'nde okudu. 1995 yılında kazandığı Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü'nü 2000 yılında bitirdi. 2000-2001 yılında daha önce ortaokulu okuduğu ve lise olan Ağrı Cumhuriyet lisesi'nde vekil öğretmenlik yaptı. Daha sonra ortaklığı ve kuruculuğunu yaptığı ilköğretime yönelik dersane öğretmenliğini bırakıp askerlik yaptı. Askerlik sonrası 2002 yılında İstanbul'a yerleşti, kendisinin sahibi olduğu tekstil şirketini kurdu ve burada ticari faaliyetlerde bulundu. 2012 yılında Bitlis'e eşinin ataması nedeniyle yerleşti. 2013 yılında Bitlis Eren Üniversitesi'nde başladığı yüksek lisans programını 2016 yılında tamamladı.

