

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FULLEREN İÇERMEYEN AKSEPTÖR TIPLİ MOLEKÜLLERİN
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILMASI**

MEHMET KAZICI

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SERAP GÜNEŞ**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FULLEREN İÇERMİYEN AKSEPTÖR TİPLİ MOLEKÜLLERİN
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILMASI

Mehmet KAZİCİ tarafından hazırlanan tez çalışması 21.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Çiğdem NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi



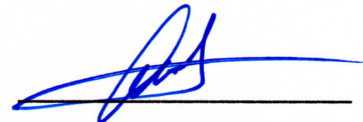
Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ
İstanbul Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN
Yıldız Teknik Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Gökhan ALGÜN
İstanbul Üniversitesi





Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2016-01-01-DOP02 numaralı ve TÜBİTAK 2214-A Yurtdışı doktora sırası araştırma burs programı (proje numarası: 1059B141600805) tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmada, üstün deneyimlerinden ve bilgisinden her zaman yararlandığım, uluslararası platformlarda bana bilimsel araştırmaların nasıl yapıldığını öğreten, yapmış olduğu bilimsel çalışmaların binlerce kez atıf almasıyla uluslararası bilim camiasında örnek bilim kadını olarak kabul gören ve her zaman kaliteli çalışmalar yapmamız gerektiğine motive olmamızı sağlayan, yapılan iyiliğin nasıl sonuçlanırsa sonuçlansın netice olarak iyilerin kazanacağını öğrendiğim, beni ailesinin bir ferdi olarak görmesinden hep onur duyduğum, üzerimde sayısız emeği olan çok değerli ve kıymetli danışman hocam sayın Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e,

Doktora çalışmamın bir kısmını yapmamda laboratuvarını açarak imkan sağlayan değerli bilim insanı sayın Ord. Prof. Dr Niyazi Serdar Sarıçiftçi'ye ve yurt dışında olduğum süreçte bilimsel tartışmalarıyla bana yol gösteren sayın Assoc. Prof. Dr. Markus Scharber'a,

Tanıştığımız günden beri bilgi birikimini her zaman bizlerle paylaşan, hayata karşı olan duruşu ile kendine hayran bırakan, azmin karşısında hiçbir şeyin duramayacağını gösteren, yaşamıyla hepimize örnek olan, samimiyeti ve abiliğiyle her zaman güven veren sayın Doç. Dr. Fatih ONGÜL'e,

Doktora çalışmamda kullandığım fulleren içermeyen akseptörlerin büyük kısmını sentezleyen, çalışkanlığı, dürüstlüğü ve iyi niyetiyle her zaman örnek aldığım sayın Arş. Gör. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ'ye,

Doktoraya ilk başladığım günden beri laboratuvarda benden yardımlarını hiç esirgemeyen, çalışkanlığı, dürüstlüğü ve arkadaş canlısı olmasıyla kendine hayran bırakan değerli arkadaşım sayın Dr. Sinem BOZAR'a,

Doktoraya başladığım ilk gün beri isminden hep iyi bahsettiren, kısa bir süre sonra doktora çalışmalarını yapmak üzere azimle aramıza geri dönen, kalbindeki ne ise dilinde de o olan, dürüst kişiliği ile kendine hayran bırakan değerli dostum, kardeşim Adem KARSLI'ya,

Laboratuvar imkânlarını her zaman bizlere açan, malzeme ihtiyacı duyduğumuzda yardımımıza yetişen, neşeli ve yardımsever kişiliğiyle örnek aldığım sayın Prof. Dr. Mahmut KUŞ'a,

Pozitif kişiliğiyle bizlere hep örnek olan, temiz ve güzel kalbiyle umut saçan sayın Dr. Öğr. Üyesi Macide RODOP CANTÜRK'e,

Organik elektronik grubunda birlikte aynı laboratuvarı paylaştığımız değerli grup arkadaşlarım, sayın Dr. Fatma Pınar CHOI, sayın Dr. U. Deneb MENDA, sayın Hamed Moeini Alishah, sayın Tuğkan MERAL ve sayın Cihangir KAHVECI'ye,

Doktora tez çalışmamda yapmış olduğum morfolojik ölçümlerin alınmasında katkı sağlayan, laboratuvarını bizlere her zaman açan, bilimsel konuları tartışmaktan keyif aldığım, güzel dostluğuyla kendini her zaman gösteren sayın Dr. Öğr. Üyesi Murat KALELİ'ye ve SEM görüntülerini alan sayın Öğr. Gör. Salih AKYÜREKLİ'ye,

Doktora tez çalışmamın son kısmında kullanmış olduğum FTTB fulleren içermeyen akseptör malzemesini gönderen sayın Assist. Prof. Dr. Derya BARANA'a,

Tanımış olduğum ilk günden beri sıcakkanlı ve samimi davranışlarıyla beni ailesinin bir ferdi olarak görüp, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli büyüğüm Sayın Hasan GÜNEŞ'e,

Karşılaştığım her sıkıntıda maddi ve manevi olarak benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen, üzerimdeki emeklerini hayatım boyunca ödeyemeyeceğim, değerli anneme, babama ve kardeşlerime,

TÜBİTAK 2211-A - Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı'na,
TÜBİTAK 2214-A - Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı'na,

Teşekkür ederim...

Aralık, 2018

Mehmet KAZİCİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	3
1.2 Tezin Amacı	9
1.3 Hipotez	9
BÖLÜM 2	
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ	10
2.1 Donör Malzemeler	11
2.2 Akseptör Malzemeler.....	12
2.3 Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi	14
2.4 Organik Yarı iletkenlerde HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri	18
2.4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	18
2.5 Aygıt Tipleri	20
2.5.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Pilleri	20
2.5.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Pilleri	21
2.5.3 Hacim Heteroeklemlerli Organik Güneş Pilleri	21
2.6 Geleneksel ve Tersine Çevrilmiş (Inverted) Aygıt Yapıları	23
2.6.1 Geleneksel ve Tersine (Inverted) Çevrilmiş Organik Güneş Pilleri	23

BÖLÜM 3

DENEYSSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR	25
3.1 Siyano (CN) Grubu İçeren 2-(4-chlorophenyl)- 3- {[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)] furan-2-yl} acrylonitrile (CPCPFA, 3) Molekülü Kullanılarak Organik Fotovoltaik Aygıt Üretimi	25
3.1.1 CPCPFA Molekülü İçin Deneysel ve Teorik UV-Vis Soğurmaları.....	25
3.1.2 DFT Metodu Kullanılarak CPCPFA Molekülü İçin HOMO-LUMO Hesaplamaları	28
3.1.3 Fotovoltaik Çalışmalar	30
3.1.3.1 P3HT: CPCPFA Kullanılan Organik Güneş Pillerinin Hazırlanması	30
3.1.3.2 P3HT: CPCPFA Kullanılan Organik güneş Pillerinin Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Karakterizasyonu	31
3.1.3.3 P3HT: CPCPFA Güneş Pilleri İçin X-Işını Kırınımı (X-RD) Sonuçları.....	34
3.1.3.4 CPCPFA'nın Aktif Tabaka Olarak Kullanıldığı Hacim Heteroeklem Organik Güneş Hücreleri İçin IPCE Karakterizasyonları.....	36
3.2 AnE-PVstat Donör Malzemesi ile Birlikte Fulleren İçermeyen CPCPFA ve 2-(4-bromophenyl)-3-[5- [2-cyano-2-phenylethenyl] furan-2-yl]acrylonitrile (BPCPFA, 3) Molekülleri Akseptör Olarak Kullanılarak Organik Fotovoltaik Aygıt Üretimi	38
3.2.1 AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri için Deneysel UV-Vis ve Fotoluminesans (FL) Ölçümleri.....	38
3.2.2 HOMO-LUMO Analizleri	40
3.2.2.1 DFT Metodu Kullanılarak CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri İçin HOMO-LUMO Hesaplamaları.....	40
3.2.2.2 Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri İçin Deneysel olarak HOMO-LUMO Analizleri	43
3.2.3 Fotovoltaik Çalışmalar	46
3.2.3.1 AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Geleneksel Güneş Pillerinin Üretimi ve Çözücü Etkisinin İncelenmesi	46
3.2.3.2 AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu.....	47
3.2.3.3 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin Üretimi.....	48
3.2.3.4 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu	49
3.2.3.5 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin IPCE Karakterizasyonu	53
3.2.3.6 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Aktif Tabaka Yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ile İncelenmesi	54
3.2.3.7 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Aygıtların Yüzeylerinin Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) ile İncelenmesi .	55
3.3 P3HT Donör Malzemesi İle Birlikte Akseptör Olarak Fulleren İçermeyen FTTB Küçük Molekülü Kullanılarak Farklı Tampon Katmanlara Sahip Tersine Çevrilmiş Tipte Organik Fotovoltaik Aygıtların Üretimi	58

3.3.1	P3HT ve FTTB (Donör-Akseptör) Molekülleri için Deneysel UV-Vis Ölçümleri	59
3.3.2	DFT Metodu Kullanılarak Teorik HOMO-LUMO Analizleri	60
3.3.3	Fotovoltaik Çalışmalar	64
3.3.3.1	P3HT:FTTB Aktif Tabakası Kullanılarak Dört Farklı Tampon Tabaka için Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pilleri Üretimi.....	65
3.3.3.2	P3HT:FTTB Aktif Tabakası Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu.....	66
3.3.3.3	P3HT:FTTB Kullanılarak Üretilen Aygıtların IPCE Karakterizasyonu.....	68
3.3.3.4	P3HT:FTTB Aktif Tabaka Yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile İncelenmesi.....	69
3.3.3.5	P3HT:FTTB Aktif Tabaka Yüzeylerinin Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ile İncelenmesi.....	72

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR.....	87
EK-A	
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ ÜRETİLİRKEN VE KARAKTERİZE EDİLİRKEN KULLANILAN CİHAZLAR	98
ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGE LİSTESİ

ψ	Dalga fonksiyonu
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
c	Işık hızı
C ₆₀	Fulleren
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Arsenit
E _g	Optik Bant Aralığı
eV	Elektronvolt
FF	Dolgu Faktörü
h	Planck sabiti
H ₂ O	Su
HCl	Hidroklorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
I _{mpp}	Maksimum Akım Güç Noktası
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
J _{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
P _{in}	Gelen Işığın Şiddeti
e	Elektron Yüğü
Si	Silisyum
V _{mpp}	Maksimum gerilim güç noktası
V _{oc}	Açık Devre Gerilimi
W	Watt
λ	Dalgaboyu

KISALTMA LİSTESİ

A-D-A	Akseptör-Donör-Akseptör
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
a-Si	Amorf-Silisyum
B3LYP	Becke Tipi 3 Parametrelili Lee Yang Parr Modeli
CB	Klorobenzen
CdTe	Kadmiyum Tellür
DCB	Diklorobenzen
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
DMF	Dimetil Formamit
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
ETL	Elektron Taşıyan Tabak
FTO	Florin Kalay Oksit
HOMO	İşgal Edilmiş En Yüksek Enerji Seviyesi
HTL	Deşik Taşıyan Tabaka
IDT	Indacenodithiophene
IDTT	Indacenodithienothiophene
IPCE	Gelen Fotonun Elektrik Akımına Dönüşüm Verimi
IR	Infra-red
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LUMO	İşgal Edilmemiş En Düşük Enerji Seviyesi
MoO ₃	Molibdenyum Oksit
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PC ₆₀ BM	[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester
PC ₇₀ BM	[6,6]-phenyl-C71-butyrac acid methyl ester
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
RPM	Dakika Başına Dolanım Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiH ₄	Silan
TiO _x	Titanyum Oksit
UV	Ultraviyole
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	MEH-PPV, MDMO-PPV, CN-PPV, P3HT ve PFDTBT polimer donör moleküllerin kimyasal yapısı 12
Şekil 2. 2	Fulleren türevi akseptör moleküller 13
Şekil 2. 3	A-D-A yapıda fulleren içermeyen akseptör moleküller 14
Şekil 2. 4	Organik güneş pillerinde donör akseptör ara yüzeyinde eksiton ayrılması (Φ_{ITO} : ITO'nun ış fonksiyonu, Φ_{Al} : Al'nin ış fonksiyonu ve E_g : optik bant aralığı) 15
Şekil 2. 5	Organik güneş pillerinde akım-gerilim karakteristiği 16
Şekil 2. 6	Güneş pili için devre yapısı 17
Şekil 2. 7	Çift katmanlı organik güneş pili 21
Şekil 2. 8	Hacim heteroeklem güneş pillerinin aygıt yapısı 22
Şekil 2. 9	(a) Geleneksel ve (b) Tersine çevrilmiş organik güneş pillerinin aygıt yapıları 24
Şekil 3. 1	CPCPFA'nın (a) deneysel ve (b) teorik UV spektrumları 27
Şekil 3. 2	CPCPFA molekülünün DFT/B3LYP ile 6-31G(d) temel setinde optimize edilmiş geometrik yapısı ve enerjisi 28
Şekil 3. 3	CPCPFA için moleküler orbital sınırları ve HOMO-LUMO enerji diyagramı .. 29
Şekil 3. 4	P3HT, CPCPFA ve PCBM moleküllerinin teorik HOMO-LUMO enerji seviyelerinin karşılaştırılması (P3HT ve PCBM'in teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri literatür den alınmıştır) 30
Şekil 3. 5	P3HT:CPCPFA hacim heteroeklem organik güneş pilinin geometrik yapısı. 31
Şekil 3. 6	(a) Donör akseptör oranı 1:1 olan aktif tabakalarda tavsız, (b) Donör akseptör oranı 1:1 olan aktif tabakalarda tavlı, (c) Donör akseptör oranı 1:2 olan aktif tabakalarda tavsız, (d) Donör akseptör oranı 1:2 olan aktif tabakalarda tavlı aygıtların J-V karakteristikleri 32
Şekil 3. 7	P3HT referans güneş pilinin J-V grafiği 34
Şekil 3. 8	P3HT ve P3HT:CPCPFA filmlerinin XRD sonuçları 35
Şekil 3. 9	İncelenen organik güneş pillerinin IPCE sonuçları 37
Şekil 3. 10	AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri için Deneysel UV-Vis ve Fotolüminesans (FL) spektrumları 39
Şekil 3. 11	CPCPFA ve BPCPFA moleküllerinin DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde optimize edilmiş taban durum yapıları ve enerjileri 41
Şekil 3. 12	CPCPFA ve BPCPFA moleküllerinin DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbital sınırları 42

Şekil 3. 13	CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için 10 mV s ⁻¹ tarama aralığı ile elde edilen döngüsel voltamogramlar. Ölçümlerde, elektrolit olarak DMF/n-Bu ₄ NPF ₆ , referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak Platin (Pt) levha ve karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel kullanılmıştır	44
Şekil 3. 14	AnE-PVstat için literatürden, CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için elektrokimyasal deneyler sonucunda eV olarak elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	45
Şekil 3. 15	CB ve DCB çözücüleri kullanılarak hazırlanan AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakası ile üretilen geleneksel organik güneş pilleri için elde edilen J-V grafiği	47
Şekil 3. 16	Tersine çevrilmiş hacim heteroeklem organik güneş pilinin geometrik yapısı.....	49
Şekil 3. 17	Donör akseptör oranı 1:1 olan AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları için tavsız ve tavlı aygıtların J-V karakteristikleri	50
Şekil 3. 18	AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtların IPCE spektrumları.....	53
Şekil 3. 19	AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakasının (a) tavsız ve (b) tavlı, AnPV-stat:BPCPFA Aktif tabakasının (c) tavsız ve (d) tavlı olduğu durumlar için yüzey SEM görüntüleri	55
Şekil 3. 20	AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakasının ısıl işlem uygulanmamış; (a)Tek boyutta, (b) üç boyutta AFM görüntüleri, ısıl işlem uygulanmış; (c) Tek boyutta ve (d) üç boyutta AFM görüntüleri.....	56
Şekil 3. 21	AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakasının ısıl işlem uygulanmamış; (a)Tek boyutta, (b) üç boyutta AFM görüntüleri, ısıl işlem uygulanmış; (c) Tek boyutta ve (d) üç boyutta AFM görüntüleri.....	58
Şekil 3. 22	P3HT ve FTTB için ince film olarak ölçülen UV-Vis spektrumları	60
Şekil 3. 23	FTTB molekülünün DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G temel setinde hesaplanan optimize moleküler yapısı ve taban durum enerjisi.....	61
Şekil 3. 24	FTTB molekü için DFT/B3LYP metodu ile birlikte 6-31 G temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbital sınırları.....	62
Şekil 3. 25	P3HT için deneysel ve FTTB için deneysel ve teorik HOMO-LUMO enerji diyagramları	63
Şekil 3. 26	PEIE'nin geometrik moleküler yapısı	64
Şekil 3. 27	P3HT:FTTB kullanılarak üretilen fulleren içermeyen fotovoltaik aygıtlar ...	66
Şekil 3. 28	P3HT:FTTB aktif tabakasının kullanıldığı dört farklı elektron taşıyan tabaka için hazırlanan tersine çevrilmiş yapıdaki fotovoltaik aygıtların aydınlık altındaki J-V karakterizasyonu	67
Şekil 3. 29	P3HT:FTTB aktif tabakası için dört farklı ETL kullanılarak üretilen aygıtların IPCE spektrumları.....	69
Şekil 3. 30	(a) PEIE, (b) PEIE/ZnO, (c) ZnO ve (d) ZnO/PEIE üzerine P3HT:FTTB kaplanan aktif tabakaların ve sadece (e) ZnO kaplı ince filmin yüzey SEM görüntüleri	70
Şekil 3. 31	(a) PEIE, (b) PEIE/ZnO, (c) ZnO ve (d) ZnO/PEIE üzerine P3HT:FTTB kaplanan aktif tabakaların SEM-EDS ölçümleri	71
Şekil 3. 32	ZnO ince filmin 5 µm x 5 µm boyutunda (a) tek ve (b) üç boyutlu AFM görüntüleri.....	72

Şekil 3. 33 Farklı ETL tabakalar üzerine kaplanan aktif tabakaların, PEIE/P3HT:FTTB için (a) tek boyutta, (b) üç boyutta, PEIE/ZnO/P3HT:FTTB için (c) tek boyutta, (d) üç boyutta, ZnO/ P3HT:FTTB için, (e) tek boyutta, (f) üç boyutta ve ZnO/PEIE/ P3HT:FTTB için (g) tek boyutta, (h) üç boyutta AFM görüntüleri 73



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	CPCPFA molekülü için deneysel ve hesaplanan UV parametreleri. 26
Çizelge 3. 2	P3HT ve P3HT:CPCPFA filmlerinin XRD parametreleri 36
Çizelge 3. 3	AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakaları için ölçülen AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri 57
Çizelge 3. 4	AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları için ölçülen AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri 57
Çizelge 3. 5	Farklı ETL katmanları kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltmik parametreler. 67
Çizelge 3. 6	Farklı ETL'ler üzerine kaplanmış P3HT:FTTB aktif tabakaları için AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri 74
Çizelge 4. 1	P3HT:CPCPFA karışımının farklı konsantrasyonları (1:1 ve 1:2) kullanılarak üretilen organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltmik parametreler 78
Çizelge 4. 2	AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları kullanılarak tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltmik parametreler 81

FULLEREN İÇERMİYEN AKSEPTÖR TIPLİ MOLEKÜLLERİN ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

Mehmet KAZİCİ

Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serap GÜNEŞ

Fulleren içermeyen çözünebilir akseptör tipli moleküller, kolay sentezlenmeleri, düşük maliyetli olmaları, UV bölgedeki soğurmaları ve elektronik enerji seviyelerinin (HOMO-LUMO) kolay ayarlanabilir olması gibi özellikleri sayesinde organik güneş pili uygulamaları için kayda değer bir şekilde ilgileri üzerine çekmektedir.

Bu tezde, güçlü elektron çekme özelliğine sahip siyano (CN) grubu içeren çözünebilir fulleren olmayan yeni CPCPFA ve BPCPFA küçük moleküllerinin, yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri hem teorik hem de deneysel olarak incelendi. CPCPFA ve BPCPFA küçük molekülleri ile birlikte P3HT ve AnPV-stat polimerleri donör olarak kullanılarak ilk kez, hem geleneksel, hem de tersine çevrilmiş yapılarda organik güneş pilleri üretildi. XRD, SEM ve AFM ölçümleri kullanılarak aktif tabakalardaki yapısal ve morfolojik özellikler incelendi. AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA karışımları içeren tersine çevrilmiş organik güneş pillerinde sırasıyla 1112 mV ve 1059 mV yüksek açık devre gerilim (V_{oc}) değerleri elde edildi.

Bu tez çalışmasının son kısmında, fulleren içermeyen, FTTB akseptör molekülü için, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu kullanılarak, HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplandı. Tersine çevrilmiş organik güneş pillerinde, dört farklı elektron taşıyan tabaka (PEIE, PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE) için ilk kez P3HT:FTTB (Donör:Akseptör) karışımı kullanılıp aygıtlar üretildi. Üretilen aygıtlar için IPCE, SEM ve AFM ölçümleri alınarak fotovoltmik ve morfolojik özellikler incelendi. P3HT:FTTB karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı tersine çevrilmiş organik güneş pillerinde % 2,0 verim değerlerine ulaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Geleneksel ve Tersine çevrilmiş Organik Güneş Pilleri, Fulleren Olmayan Akseptör, Siyano (CN), Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT)



USE OF NON-FULLERENE TYPE ACCEPTOR MOLECULES IN ORGANIC SOLAR CELLS

Mehmet KAZİCİ

Department of Physics
Ph.D. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Serap GÜNEŞ

Soluble non-fullerene acceptor type molecules have attracted significant attention due to their easy synthesis, low cost, high absorption in the UV region and easily tailored electronic energy levels (HOMO-LUMO) for organic solar cell applications.

In this thesis, structural, spectroscopical and electronic properties of novel soluble non-fullerene CPCPFA and BPCPFA small molecules, which contain strong electron withdrawing cyano (CN) groups, have been investigated both theoretically and experimentally. Both traditional and inverted type organic solar cells have been fabricated using small molecules of CPCPFA and BPCPFA with P3HT and AnPV-stat polymers as donors for the first time. Morphological and structural properties of active layers have been investigated using XRD, SEM and AFM measurements. Inverted organic solar cells that contain AnPV-stat:CPCPFA and AnPV-stat:BPCPFA mixtures yield high open circuit voltages (V_{oc}) of 1112 mV and 1059 mV, respectively.

Finally, HOMO-LUMO energy levels have been calculated for non-fullerene acceptor of FTTB using density functional theory (DFT). In inverted type organic solar cells, four different electron transport layers (PEIE, PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE) have been used to produce P3HT:FTTB (Donor:Acceptor) blend devices for the first time. Morphological and photovoltaic properties have been studied by means of IPCE, SEM and AFM measurements. We achieved power conversion efficiency of 2.0% for inverted type organic solar cells in which P3HT:FTTB blend is used as active layer.

Keywords: Conventional and Inverted Organic Solar Cells, Non-fullerene Acceptor, Cyano (CN), Density Functional Theory (DFT)



**YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

GİRİŞ

Enerji, modern toplumların ekonomik ve sosyal gelişimleri için önemli bir etken olarak görülmektedir. İnsanların yaşam kalitelerini iyileştirmek için gelişen teknoloji alanları, aynı zamanda enerji ihtiyacında da ciddi bir artışa neden olmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan enerji kaynakları arasında bulunan fosil yakıtların tükenmek üzere olması, ciddi çevre kirliliğine neden olmaları ve kendilerini yenileme sürelerinin çok uzun yıllar alması, bilim insanları için temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde araştırmalar yapılmasını vazgeçilmez hale getirmektedir. Güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında en güçlü olanıdır. Yeryüzüne düşen günlük güneş enerjisi miktarı insanlığın şu anda tüketmiş olduğu enerjinin yaklaşık 6000 katı kadardır [1]. Bu durum, artan enerji ihtiyacının giderilmesi için büyük bir çözüm merkezi olarak görülmektedir.

Güneş tarafından salınan fotonlardan yararlanarak elektrik enerjisi üreten aygıtlar fotovoltaik aygıtlar olarak tanımlanır. Fotovoltaik teknolojisi enerji endüstrisinde büyük bir pazara sahiptir. Yarı iletken malzemeler kullanılarak üretilen üç farklı nesil fotovoltaik üzerinde bilim insanları araştırmalar yapmaktadır. İlk-nesil fotovoltaikler, silisyum temelli yarı iletken teknolojisine dayanmaktadır. Bu nesilde üretilen aygıtlar dayanıklı ve güvenilirdir ancak silisyum temelli malzemelerin üretimi zor ve pahalıdır [2]. İkinci-nesil güneş hücrelerinde ucuz yarı iletken malzemeler kullanılıp düşük maliyetli altlıklar üzerine ince filmler kaplanarak aygıt üretimi yapılmaktadır [3]. İlk ve ikinci nesil fotovoltaikler yüksek verim değerlerine sahip olmalarına rağmen yüksek üretim maliyetleri ve zor üretimleri yüzünden, bilim insanlarını bu problemlerin çözümü için yeni üretim metotları bulmaya yönlendirmiştir. Bu durum üçüncü-nesil

fotovoltaiklerin doğuşuna neden olmuştur. Son 20 yıldan beri üçüncü-nesil fotovoltaikler, düşük maliyet, esneklik ve kolay üretim gibi avantajları sayesinde oldukça bir şekilde ilgi görmektedir [4]. Üçüncü-nesil fotovoltaikler de yüksek verimli ve düşük maliyetli aygıtlar üretmek için, organik yarı iletken malzemeler ve teknolojiler kullanılır [5].

Organik tabanlı güneş pillerinde kullanılan malzemeler, yük taşıma özelliklerine göre donör (elektron veren) ve akseptör (elektron alan) olmak üzere ikiye ayrılır. Donör ve akseptör tipli organik yarı iletkenlerin dizaynı ve işlevleri fotovoltaik aygıt performanslarında kilit rol oynamaktadır. Bundan dolayı, organik fotovoltaik uygulamalarda aygıt performanslarının iyileştirilmesi hedef alınarak organik yarı iletken malzeme teknolojisi üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Organik moleküllerde konjüge pi (π) elektron sisteminin varlığı malzemenin ilgi çekici optik ve elektriksel özelliklere sahip olmasına yol açmaktadır. Organik yarı iletkenlerin büyük bir kısmı donör özelliğine sahip ve optik bant aralıkları yaklaşık olarak 2 eV civarındadır. Bu değerin (2 eV), Silisyum (Si) enerji bant aralığından (1.1 eV) daha büyük olması sebebiyle güneş tarafından gelen fotonların soğurulması kısıtlıdır. Ancak, kimyasal sentez metotları sayesinde düşük maliyetler ile organik yarı iletkenlerin sentezlenebilir olması, bant yapılarını değiştirmede kolaylıklar sağlamakta, esnek tabanlara ve geniş yüzeylere uygulanabilirlikleri, endüstri ve bilimde geniş çaplı araştırmalar yapılmasına ilham kaynağı olmaktadır [6].

Organik donör moleküllerin, fotovoltaik aygıt performanslarında daha etkili olabilmeleri için, yeni yapılar tasarlanıp bant aralıkları düşürülerek birçok bilimsel araştırma yapılmıştır [7]. Son birkaç yılda geliştirilen yeni organik donör tipli yarı iletken malzemelerin ışığı iyi soğurmaları, düşük bant aralıkları, yüksek deşik mobiliteleri ve ayarlanabilir elektronik enerji seviyeleri gibi özellikleri sayesinde, tek eklemlili organik güneş pillerinde güç dönüşüm verimi, %10'u geçmiştir [8-11]. Üçüncü-nesil fotovoltaikler için yapılan çalışmalar ilk ve ikinci nesil fotovoltaiklere kıyasla daha düşük verim değerleri ile başlamasına rağmen, son 20 yılda organik güneş pilleri üzerine yapılan araştırmalar sayesinde, %15'lik güç dönüşüm verimi değerlerine ulaşılmıştır [12].

Organik fotovoltaik uygulamalarda akseptör olarak, donör malzemeye ultra hızlı yük geçişi yapabilmeleri sayesinde çoğunlukla fulleren türevi moleküller kullanılmaktadır.

Ancak fulleren tipli malzemelerin, düşük soğurma, yüksek maliyet, havada çabuk bozulma ve elektronik enerji seviyelerinin zor ayarlanabilir olmaları gibi negatif özellikleri yüzünden yeni akseptör malzeme arayışı içerisinde girilmiştir. Fulleren türevi akseptörlerde bahsedilen eksiklikleri gidermek için yeni, fulleren içermeyen akseptör malzemeler tasarlanmaya ve sentezlenmeye başlanmıştır. Fulleren içermeyen küçük akseptör moleküller kullanılarak organik güneş pillerinde kısa süre içerisinde %13 verim değerlerine ulaşılmıştır [13]. Bu durum, yeni, fulleren içermeyen akseptör malzemeleri oldukça değerli kılmaktadır. Bu tez çalışmasındaki motivasyon, yeni, fulleren içermeyen akseptör moleküllerin tasarlanması ve organik fotovoltaik uygulamalarda kullanılmasıdır.

1.1 Literatür Özeti

Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında, Alexandre-Edmond Becquerel tarafından gözlemlendi [14]. İlk fotovoltaik pillerde, n ve p tipli Si temas haline getirilerek P-N ekleme sahip modern fotovoltaik teknolojiler geliştirildi [15].

Birinci nesil Silisyum tabanlı güneş pilleri,

- Tek kristal Silisyum
- Çok kristal Silisyum

olmak üzere iki alt kategoriye ayrılmaktadır. Tek kristal silisyum güneş pillerinde aygıt tek tip kristal içerirken, çok kristal silisyum aygıtlar farklı büyüklükte kristal tanecikleri içermektedir. Tek kristal ve çok kristal silisyum tabanlı aygıtlar, sahip oldukları yüksek verim değerleri sayesinde, fotovoltaik pazarında en büyük yere sahiptir [16].

İlk olarak 1954 yılında, tek kristal silisyum kullanılarak, %6 ticari verime sahip, birinci nesil güneş pilleri üretildi [17]. Daha sonraki on yıl içerisinde aygıtların verim değerleri, %15 civarlarına çıkarılarak, çeşitli teknolojik aletlerde güç kaynağı olarak kullanılmaya başlandı [18]. Günümüzde tek kristal silisyum güneş pilleri için Trina Solar firması tarafından yapılan çalışmalarda, 243,18 cm² lik büyük bir alana sahip aygıtta, 715,6 mV açık devre gerilimi (V_{oc}), 42,27 mA/cm² kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve % 82,81 dolgu faktörü (FF) parametreleri ile % 25,04 verim değerine ulaşılmıştır [19].

1970'lerin ortasında, birinci nesil güneş pillerinde silisyumun üretim maliyetini düşürmek için çok kristal silisyum yapılar geliştirildi [20,21]. Çok kristal silisyum yapı

kullanılarak yaklaşık %15 verim değerleriyle ortaya çıkan fotovoltaik aygıtlar, dikkatleri üzerine çekmeye başladı. Tek kristal silisyum güneş pillerinde ışığın daha güçlü soğurulabilmesi için daha kalın silisyum tabakalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, daha kalın Silisyum tabakalara, ortamdaki hidrojen atomlarının difüze etmesi sonucunda, kristal yapı zarar gördüğünden, aygıt verimi olumsuz etkilenmektedir. Diğer yandan, malzemenin kalın olması malzeme kalitesini olumsuz etkileyebilmektedir. Bu durumda, malzeme kalitesinin, aygıt performansı üzerindeki etkisini azaltmanın temel yollarından birisi, aygıttaki soğurma kalınlığının azaltılması olacaktır. Çok kristalli silisyum yapılar kullanılarak soğurma kalınlığı düşürülerek, aygıt verimi %20 lere kadar çıkarılabilmektedir. [22].

Silisyum tabanlı güneş pillerinde;

i-) Yüksek verim değerlerine ulaşabilmesi için 100 μm den kalın soğurma alanına ihtiyaç duyulması

ii-) Büyük miktarda ve yüksek saflıkta Silisyum ihtiyacından dolayı maliyetlerin ciddi bir şekilde artışı

iii-) Aygıt üretiminde büyük miktarda atık oluşumu

dezavantajlar olarak görülmektedir [23]. Bu dezavantajlardan dolayı araştırmacılar, amorf silisyum (a-Si), mikro-nano kristal silisyum, Kadmiyum Tellür (CdTe) ve Bakır İndiyum Galyum Selenit (CIGS) yapılarını içeren ikinci nesil güneş pilleri üzerinde araştırmalarını yoğunlaştırmışlardır.

İkinci nesil güneş pillerinde, ince film teknolojisi kullanılarak fotovoltaik aygıt üretilmesi ve maliyetin düşürülmesi hedeflenmektedir. Amorf-silisyum tabanlı güneş pilleri düşük malzeme kullanımı, düşük sıcaklık ihtiyacı ve büyük skalalarda üretilebilmeleri gibi birçok avantaja sahiptir.

1976 yılında, David Carlson ve Christopher Wronski, 1 μm kalınlığında amorf silisyum ince film kaplayarak, p-i-n tipte ilk amorf silikon güneş pili için %2,4 verim elde ettiler [24]. Aynı yıl, a-Si yapıya silan (SiH_4) gazı uygulanarak verimler iyileştirildi [25]. Bu işlem sonucunda hidrojenleştirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) yapı ortaya çıkmıştır. Bundan sonra literatürde, amorf silisyum yapıların birçoğu hidrojenleştirilmiş amorf silisyum yapı olarak anılmaya başlandı.

Uzun süre boyunca, a-Si:H güneş pilleri üzerinde araştırmalar devam etmiştir. Bu çalışmalardan bazıları katkılama metodları üzerinde odaklanırken, diğerleri hidrojen

seyreltme üzerinde yoğunlaştılar [26]. Hidrojen seyreltme durumu kayda değer etkilere sahiptir. Hidrojen seyreltme yeterli düzeye ulaştığında, amorf silisyum ince film, mikro kristal silisyum filme dönüşmektedir. Hidrojen miktarı, SiH_4 'e göre arttığında, katkılanan silisyum daha çok mikro kristallenmektedir. 2015'te Sai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, $\mu\text{-Si:H}$ güneş pilleri için %12 verim değerine ulaşılmıştır [27].

CdTe direkt bant yapısına sahip (1,45 eV) ve yüksek soğurma katsayısı, düşük maliyet, yüksek kimyasal stabilite gibi özellikleri sayesinde güneş pillerinde ince film formunda soğurucu katman olarak kullanılmaktadır [28,29]. 2016 yılında GTM şirketi tarafından yapılan açıklamada, CdTe güneş pilleri için % 22,1 verim değerlerine ulaşılmıştır [30].

Yüksek verim değerleri, uzun stabilite ve daha düşük maliyetli olma özellikleri sayesinde Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), güneş pili uygulamaları için önemli malzemeler arasında yer almaktadır [31]. 2017 yılında CIGS güneş pilleri için en yüksek verim değeri %22,9 olarak yayınlanmıştır [32].

Birinci ve ikinci nesil güneş pillerinin temeli, anorganik malzemelere dayanmaktadır. İlk iki nesil güneş pilleri için uygun verim değerlerine ulaşılmasına rağmen, yüksek sıcaklığa karşı olan hassasiyetleri, üretim için yüksek sıcaklık işlemine ihtiyaç duymaları ve yüksek maliyetli olmaları çözülmesi gereken meseleler arasındadır. Bundan dolayı, araştırmacılar alternatif malzemeler ve farklı üretim teknikleri kullanarak birinci ve ikinci nesil güneş pillerinde var olan eksikleri ortadan kaldırmayı hedeflemişlerdir.

Polimerlerin yarı iletken özellik gösterebildiğinin keşfedilmesi, üçüncü nesil güneş pillerinin doğmasına neden olmuştur [33]. Konjüge polimerlerden fullerene fotoduyarlı elektron transfer olayının keşfi, organik güneş pilleri için en önemli kilometre taşı olarak görülmektedir [34,35]. Organik yarı iletkenler, düşük maliyetli, esnek altlıklar üzerine uygulanabilirlikleri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kolaylıkla ayarlanabilirlikleri gibi birçok avantaja sahiptirler. Bu sayede, organik güneş pilleri, tandem güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri ve hibrit güneş pilleri gibi birçok, farklı aygıt yapısında kullanılabilirlerdir.

1986 yılında Tang, donör özellik gösteren yarı iletken olarak fitosiyen ve akseptör özellik gösteren yarı iletken olarak perilen türevi iki organik malzemeyi sandviç şeklinde ilk kez iki metal kontak arasına kaplayarak, iki katmanlı yapıda organik güneş pili üretip, yaklaşık %1 verim değerine ulaştı [36].

1990 yılında Hiramoto ve arkadaşları, daha yüksek verim değerlerine ulaşmak için iki organik güneş hücresi arasına altın kaplayıp birleştirerek tandem güneş pili ürettirler. Her bir hücre, metal içermeyen fitolosiye ve perilen tetrakarboksil türevi içeren iki katmanlı organik güneş piline sahiptir. Birim hücreleri birbirinden, ultra-ince altın kaplayarak ayırdılar. Ultra-ince altın tabakayla ayrılan güneş pilinde, fotoakım yoğunluğu aradaki altın tabakanın kalınlığına bağlı olsada, foto voltajı neredeyse iki kat arttırdılar [37].

Konjüge polimerlerdeki foto duyarlı elektronların optik olarak uyarılıp C_{60} (fulleren) molekülüne geçmeleri ve fullerenin fotoiletkenliğinin ciddi bir şekilde artması, polimer-fulleren tek katlı ve hacim heteroeklem yapıda organik güneş pillerinin gelişmesine yol açtı [38]. 1995 yılında Yu ve arkadaşları, poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)- 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) ve fulleren türevi malzemeleri tek çözücü içerisinde aynı anda karıştırıp, donör ve akseptörün tek kat olarak kaplandığı hacim heteroeklem yapıda organik güneş pili üreterek yaklaşık %2 verim elde ettiler [39].

2001 yılında Peumans ve Forrest, sol-jel yöntemi kullanıp ITO üzerine deşik taşıyan tabaka olarak poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) kapladılar. Aktif tabaka olarak, sırayla bakır fitalosiye ve C_{60} moleküllerini termal buharlaştırma yöntemi kullanarak kapladılar. Üst kontak olarak Alüminyum (Al) kapladıktan sonra, aygıt için %3,6 verim elde ettiler [40].

2003 yılında Padinger ve arkadaşları, donör olarak Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) polimeri ve akseptör olarak [6,6]-phenyl C_{61} butric acid methyl ester (PCBM) organik molekülünü aynı çözücü içerisinde karıştırıp, hacim heteroeklem yapıda güneş pillerinde aktif tabaka olarak kullandılar. Böylece, hacim heteroeklem yapı, donör ve akseptörün aynı çözücü içerisinde karıştırılarak film oluşturulması şeklinde geliştirildi. Geleneksel yapıda ürettikleri aygıtta üst kontak olarak Alüminyum (Al) kapladılar. Aygıtı ürettikten sonra ısı işlem uygulayarak, verim değerini yaklaşık olarak %3,5 buldular [41].

2006 yılında Kwanghee Lee ve arkadaşları, geleneksel hacim heteroeklem güneş pillerinde, sol-jel yöntemiyle ITO üzerine poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) kapladıktan sonra aktif tabaka olarak P3HT:PCBM karışımı kullandılar. Aktif tabaka üzerine sol-jel yöntemiyle ilk kez TiO_x optik aralayıcı kullanıp, üst kontak olarak Al kapladılar. Aktif tabaka ve metal kontak arasına kaplamış

oldukları TiO_x olan aygıt için yaklaşık %5 verim elde ederek, optik aralayıcı olmayan referans aygıtla kıyasla verim değerini %50 iyileştirdiler [42].

2012 yılında Letian Dou ve arkadaşları, güneş ışığından daha çok faydalanmak için farklı soğurma bantlarına sahip birden çok güneş pilini içinde barındıran tandem güneş pili yapısında, dizayn etmiş oldukları yeni düşük bant aralığına (1.44 eV) sahip PBDTT-DPP polimerini kullanarak aygıtlar ürettiler. Aynı donör malzemeyi kullanarak tek katlı güneş pilleri de üretip kıyaslamalar yaptılar. PBDTT-DPP polimer tabanlı tek katmanlı aygıt için yaklaşık %6 verim bulunurken, tandem güneş pili için % 8,62 verim değeri ile polimer güneş pillerinde o gün için en yüksek verim değerine ulaştılar [43].

2012 yılında Zhou ve arkadaşları, FFI-1 isimli CN fonksiyonel grubu içeren fulleren içermeyen yeni bir küçük akseptör molekül tasarlayıp sentezlediler. Yeni akseptör için yapmış oldukları elektrokimyasal ölçümler ile LUMO enerji seviyesini -3,5 eV olarak hesapladılar ve bu değer donör malzeme olan P3HT'nin LUMO seviyesine uygun olduğu anlaşıldı. Donör olarak P3HT kullandıkları hacim heteroeklem organik fotovoltaiik aygıt için %1,86 verim değeri elde ettiler. Fulleren içermeyen aygıt için elde etmiş oldukları 0,76 volt açık devre gerilimi değeri P3HT:PC₆₁BM kullanarak üretmiş oldukları referans aygıtın açık devre geriliminden (0,58 V) daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, uygun LUMO enerji seviyesine sahip fulleren içermeyen akseptör malzemelerin tasarlanması ve sentezlenmesi sayesinde yüksek açık devre gerilimleri ile birlikte organik fotovoltaiiklerde aygıt performansının artırılabilceğini göstermiştir [44].

2013 yılında Yan ve arkadaşları, fulleren içermeyen PDI molekülü için altı farklı dimer yapı tasarlayıp sentezlediler. Donör olarak P3HT kullandıkları tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için %2,3 verim değerine ulaştılar [45].

2015 yılında Wu ve arkadaşları, diketopirrolpirrol (DPP) tabanlı fulleren içermeyen küçük akseptör molekülleri geliştirip hacim heteroeklem yapısındaki organik güneş pillerinde kullandılar. P3HT:SF-DPPEH (donör-akseptör) karışımının kullanıldığı aygıtta $J_{sc} = 6,96 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1,10 \text{ Volt}$ ve $FF (\%) = 47,5$ fotovoltaiik parametreleri ile %3,63 verim değerine ulaştılar. Yapmış oldukları çalışmada, özellikle SF-DPPEH akseptörünün kristal özelliği göstermesi, P3HT ile aralarında nano ölçekte (20-30 nm) faz ayırımı oluşmasına neden olmuş ve bunun sonucunda rekombinasyonun azalması, aygıt verimini arttırmıştır [46].

2016 yılında Holliday ve arkadaşları, infra-red (IR) bölgede çok iyi soğurma özelliği gösteren O-IDTBR ve EH-IDTBR fulleren içermeyen akseptör moleküller sentezlediler. Küçük optik bant aralığına sahip yeni akseptör moleküller ile birlikte donör malzeme olarak P3HT'yi kullanarak, ITO/ZnO/Aktif tabaka/MoO₃/Ag aygıt yapısında tersine çevrilmiş organik güneş pilleri ürettiler. O-IDTBR ve EH-IDTBR'nin IR bölgede çok iyi soğurma göstermeleri, yüksek elektron mobilitelerine sahip olma gibi özellikleri ve P3HT'nin UV bölgede iyi soğurma özelliği sayesinde fotovoltaj aygıt için %6,3 verim değeri elde ederek, P3HT kullanılan fulleren içermeyen organik güneş pillerinde o gün için en yüksek verim değerine ulaştılar [47].

2017 yılında Baran ve arkadaşları, IDTBR ve IDFBR fulleren içermeyen akseptör moleküllerini farklı oranlarda aynı anda P3HT içerisine karıştırarak (P3HT:IDTBR:IDFBR 1:0,7:0,3 oranında), ITO/ZnO/ P3HT:IDTBR:IDFBR /MoO₃/Ag tersine çevrilmiş organik güneş pili aygıt yapısında %7,7 verim değerine ulaştılar. Aynı çalışmada, PCE10 donör polimer molekülü ile birlikte IDTBR ve IDFBR akseptörlerini kullanarak (PCE10:IDTBR:IDFBR 1:0,5:0,5 oranında), fotovoltaj aygıt için %11 verim değeri elde ettiler [48].

Aynı yıl Zhao ve arkadaşları, fulleren içermeyen organik güneş pilleri için yeni bir polimer donör (PBDB-T-SF) ve küçük akseptör molekül (IT-4F) tasarlayıp sentezlediler. Donör ve akseptör moleküllerine flor ekleyip florlaştırmanın, soğurma spektrumları, moleküler enerji seviyeleri ve mobiliteler üzerine olan etkilerini incelediler. PBDB-TSF:IT-4F karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı fulleren içermeyen tersine çevrilmiş organik güneş pillerinde %13,1 verim değerine ulaştılar [49].

2018 yılında Xiaozhou Che ve arkadaşları, tandem güneş pilinde fulleren türevi ve fulleren olmayan akseptörler ile birlikte iki farklı donör malzeme kullanarak birbirini tamamlayan soğurmaları sahip iki hücre tasarladılar. Görünür soğurma bölgesinde aktif olan fulleren tabanlı alt hücre vakum termal buharlaştırma sistemi kullanılarak kaplanmıştır. Fulleren tabanlı alt hücre üzerine, infrared soğurma bölgesinde daha çok aktif olan fulleren içermeyen akseptör tabanlı hücre, çözelti-işlemi kullanılarak kaplanmıştır. Fulleren ve fulleren olmayan akseptörleri aynı anda içerisinde barındıran tandem güneş pilleri için ilk kez %15 verim değerine ulaştılar [12].

1.2 Tezin Amacı

Organik fotovoltaik uygulamalarda, donör malzemeler üzerinde önemli ölçüde gelişmeler görülmesine rağmen, akseptör malzemeler üzerindeki ilerlemeler nispeten daha yavaştır. Elde edilen verim değerlerinin neredeyse hepsi [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) ve [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) gibi fulleren türevleri olan akseptör malzemelerin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Fulleren türevi akseptör malzemeler yüksek yük taşıma özelliğine sahip olmalarına rağmen, güneş spektrumunu sınırlı olarak soğurmaları, zor sentezlenmeleri, yüksek maliyetleri, elektronik enerji seviyelerinin zor modifiye edilmesi ve havada hızlı bir şekilde bozulma gibi eksikliklerden muzdariptirler [50]. Bundan dolayı, yeni alternatif akseptör malzemelerin geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, güçlü elektron çekme özelliğine sahip siyano (CN) grubu içeren, fulleren olmayan yeni akseptör malzemelerin teorik olarak tasarlanıp, deneysel olarak sentezlenerek, farklı tiplerde organik güneş pilleri üretip optimum güç dönüşüm verimine ulaşmaktır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada kullanılacak olan yeni fulleren içermeyen küçük akseptör moleküller için DFT yöntemi kullanılarak elektronik bant yapıları ile ilgili ön bilgiler elde etmek, fotovoltaik aygıt yapımında kullanılacak doğru donör-akseptör çifti seçiminin yapılmasını sağlayacaktır. Fulleren içermeyen akseptör kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtlarda, fulleren türevi akseptör kullanılan aygıtlardan çok daha yüksek açık devre gerilimi değerleri elde edilmesi beklenmektedir.

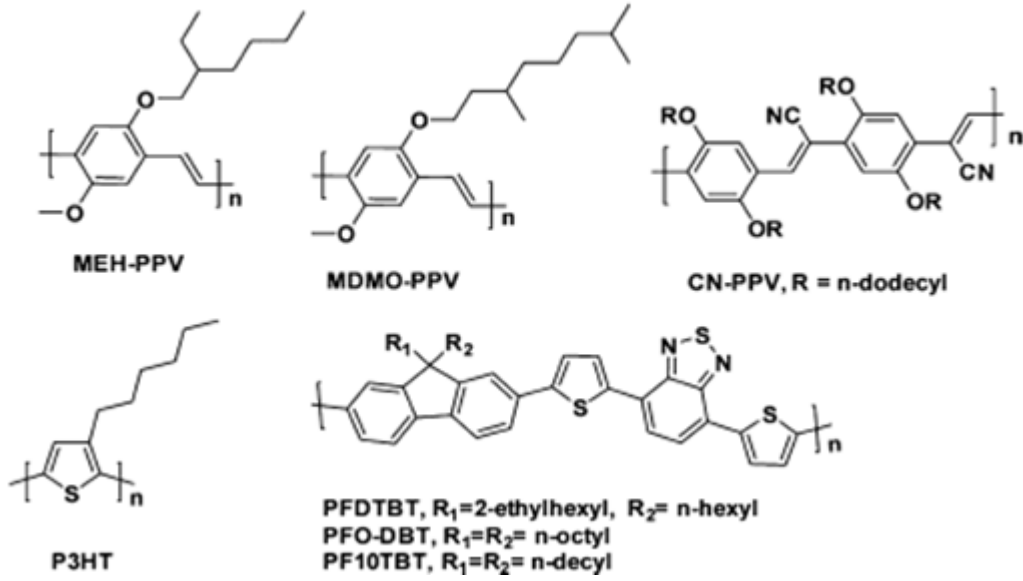
ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ

Organik moleküllerde konjüge pi elektron sisteminin varlığı, malzemenin ilgi çekici optik ve elektriksel özelliklere sahip olmasına yol açar. Organik yarı iletken malzemeler yük taşıma özelliklerine göre donör ve akseptör olmak üzere ikiye ayrılır. Organik ve anorganik yarı iletkenlerde donör/akseptör ve p/n tipli yarı iletken terminolojileri farklılık göstermektedir. Organik yarı iletkenler için literatürde elektron veren organik yarı iletken malzemeler, donör olarak adlandırılırken elektron alan organik yarı iletkenler, ise akseptör olarak adlandırılmaktadır. Donör malzeme aynı zamanda elektronunu kaybettiği için organik elektronik literatüründe p-tipli yarı iletken, akseptör ise elektron aldığı için n-tipli yarı iletken olarak adlandırılmaktadır. Organik ve anorganik yarı iletkenlerin katkılama mekanizmaları birbirinden tamamen farklıdır. Ayrıca, donör malzemeler deşik taşınımı yaparken, akseptör malzemeler elektron taşınımı yapmaktadır. Organik yarı iletkenlerin büyük bir kısmı donör özelliğine sahip ve optik bant aralıkları yaklaşık olarak 2 eV civarındadır. Organik elektronik malzemelerin soğurma spektrumlarının güneş emisyon spektrumuyla optimum ölçüde çakışması önem arz etmektedir. Zira, güneşten gelen fotonların elektrona dönüştürülmesi açısından (foton hasatlama) bu durum büyük rol oynamaktadır. Literatürde sıklıkla kullanılan pek çok yarı iletkenin soğurma aralıkları güneş emisyon spektrumu ile karşılaştırıldığında çakışma oranının oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Ancak, kimyasal sentez metotları sayesinde düşük maliyetler ile organik yarı iletkenlerin sentezlenebilir olması, bant yapılarını değiştirmede kolaylıklar sağlamakta, esnek tabanlara ve geniş yüzeylere uygulanabilirlikleri, endüstri ve bilimde geniş çaplı araştırmalar yapılmasına ilham kaynağı olmaktadır [6].

Organik fotovoltaikler, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmeye yarayan aygıtlardır. Organik donör ve akseptör yarı iletken malzemelerin fotoduyarlı özellikleri ile birlikte aralarında yük transferi olayının gerçekleşmesi sayesinde, fotovoltaik aygıtlarda elektrik enerjisi üretilmektedir.

2.1 Donör Malzemeler

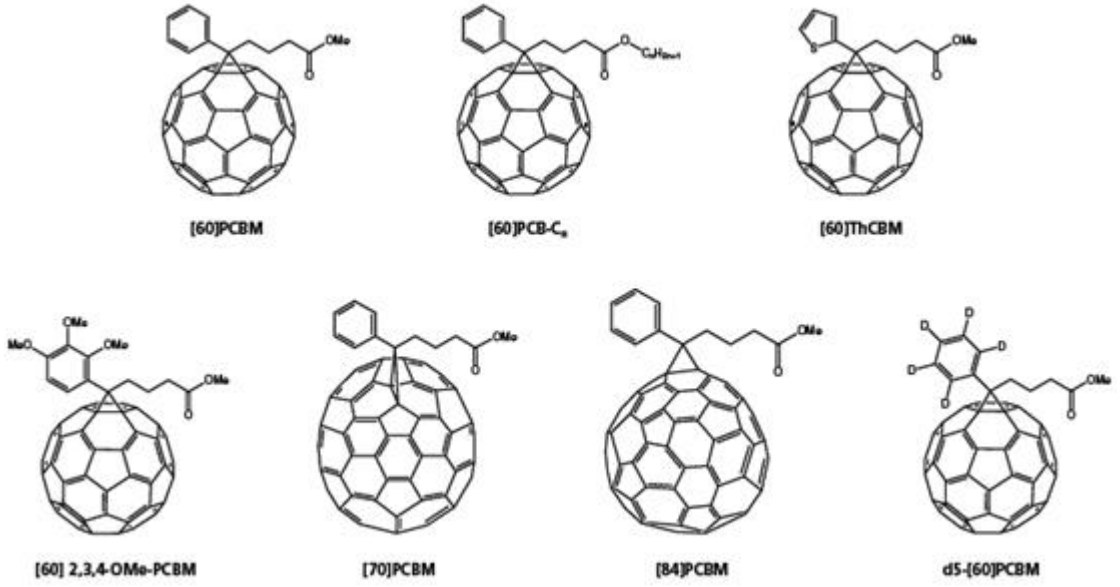
Organik donör yarı iletkenler, yük aktarımının gerçekleşmesini sağlayan tek ve çift bağ diziliminde elektron olarak zengin konjuge yapılara sahiptirler [51]. Organik fotovoltaiklerde donör malzeme, güneş tarafından yayılan fotonu soğurarak, HOMO enerji seviyesindeki elektron LUMO seviyesine uyarılır ve HOMO seviyesinden ayrılan elektronun yerine pozitif yüklü bir deşik oluşur. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, salınan enerjinin donörün HOMO-LUMO elektronik bant aralığındaki enerjiye eşit ya da daha büyük olması gerekir. Bundan dolayı, güneş spektrumunun verimli kullanılabilmesi için donör malzemenin bant aralığı önem arz etmektedir. Elektronik enerji bant aralığının büyük olduğu durumlarda solar spektrumun büyük kısmı kullanılamamaktadır. Örneğin 1,1 eV (yaklaşık 1127 nm dalga boyunda fotonun enerjisine karşılık gelmekte) bant aralığına sahip bir donör yarı iletken üzerine gelen güneş enerjisinin en fazla %77'sini soğurabilir. Bant aralığı 2 eV ve üstünde olan (620 nm dalga boyundan daha küçük fotonun enerjisi) donör yarı iletken üzerine gelen güneş enerjisinin en fazla %30 kadarlık kısmını soğurabilmektedir. Bundan dolayı, organik fotovoltaik aygıtlarda, yüksek verim değerlerine ulaşmak için önemli bir kriter, geniş spektrumda güneş enerjisini soğurabilecek yeni donör malzemeler geliştirmektir [52]. Şekil 2.1'de literatürde organik güneş pillerinde en çok kullanılan polimer donör malzemelerin bir kısmı gösterilmektedir [52].



Şekil 2.1. MEH-PPV, MDMO-PPV, CN-PPV, P3HT ve PFDTBT polimer donör moleküllerin kimyasal yapısı [52]

2.2 Akseptör Malzemeler

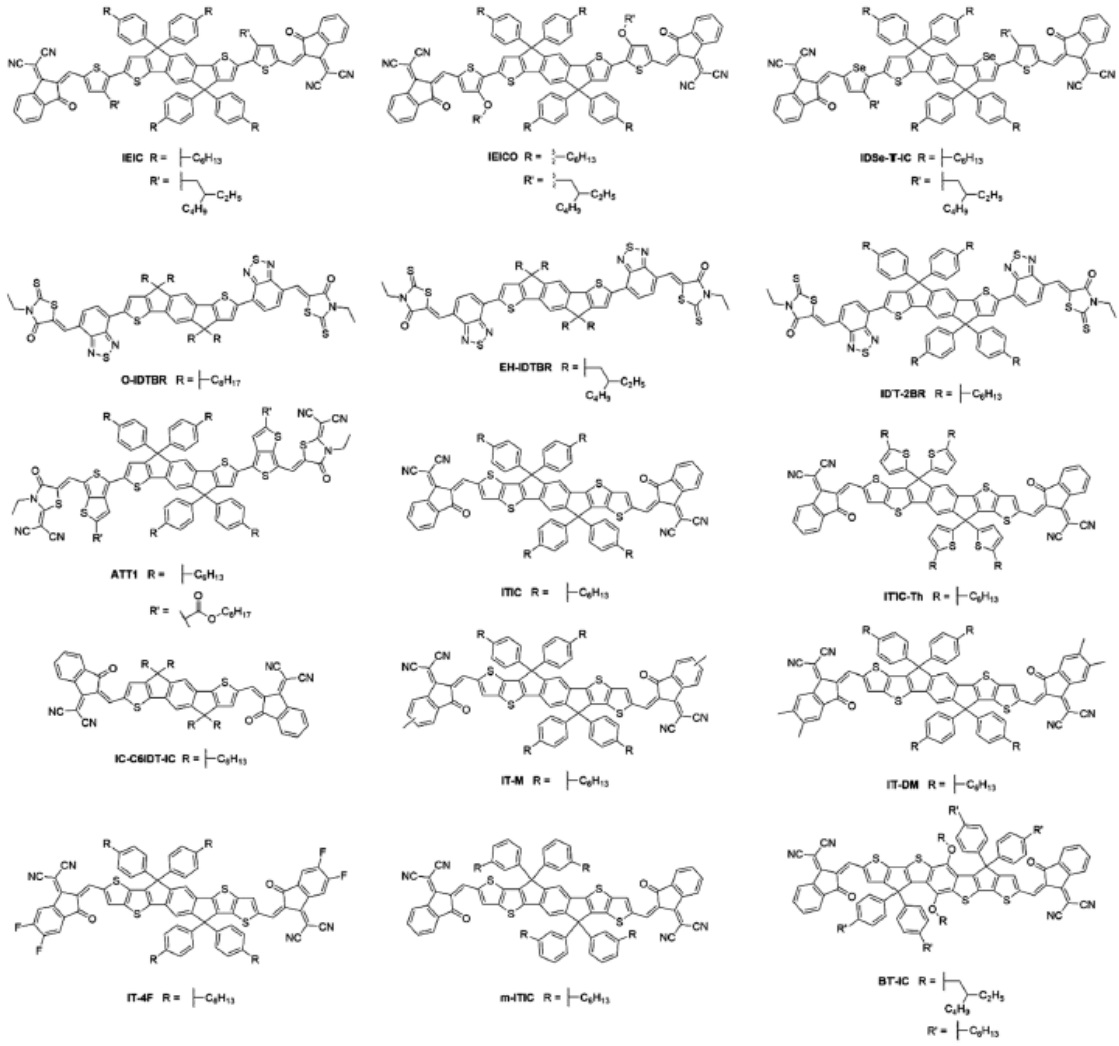
Polimerlerden fulleren malzemelere, foto duyarlı elektronların ultra-hızlı bir şekilde geçiş yapmalarının keşfi, organik fotovoltaiik teknolojisine giriş için büyük bir kapı açmıştır. C₆₀'ın çözünürlük özelliğinin kötü olması yüzünden başlangıçta, polimer-fulleren kullanılan organik fotovoltaiiklerde düşük performanslar görülmüş ve bundan dolayı çözünür tipde fulleren türevleri geliştirebilmenin yolları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, C₆₀'a kıyasla hem çok daha iyi akseptör özelliği gösteren hemde aromatik çözücülerde çözünebilen PC₆₁BM ve PC₇₁BM gibi fulleren türevleri sentezlenmiştir [53]. Şekil 2.2.'de, en çok kullanılan fulleren türevi akseptörlerin moleküler yapıları gösterilmektedir [54].



Şekil 2.2. Fulleren türevi akseptör moleküller [54]

Ultra hızlı yük taşıma özellikleri sayesinde fulleren türevi moleküller, hala organik fotovoltaiik çalışmaların büyük çoğunluğunda akseptör olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, fulleren tipli malzemelerin HOMO-LUMO bant yapılarının zor dizayn edilmesi ve UV bölgede zayıf soğurma özellikleri yüzünden yeni akseptör tipli moleküllere ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı, fulleren içermeyen akseptör moleküller üzerine araştırmalara yoğunlaşılmıştır [50]. Şekil 2.3'de fulleren içermeyen Akseptör-Donör-Akseptör (A-D-A) yapıda Indacenodithiophene (IDT) ve indacenodithienothiophene (IDTT) tabanlı bazı akseptör malzemelerin yapıları gösterilmektedir.

Fulleren içermeyen akseptör moleküllerin, kolay sentezlenmesi, düşük maliyetli olmaları ve UV bölgede yüksek soğurma özelliklerine sahip olmaları sayesinde, kısa süre içerisinde fulleren içermeyen organik fotovoltaiik uygulamalarda yaklaşık %13 verim değerlerine ulaşılmıştır [13].



Şekil 2.3. A-D-A yapıda fulleren içermeyen akseptör moleküller [13]

2.3 Organik Güneş Pillerinin Çalışma Prensibi

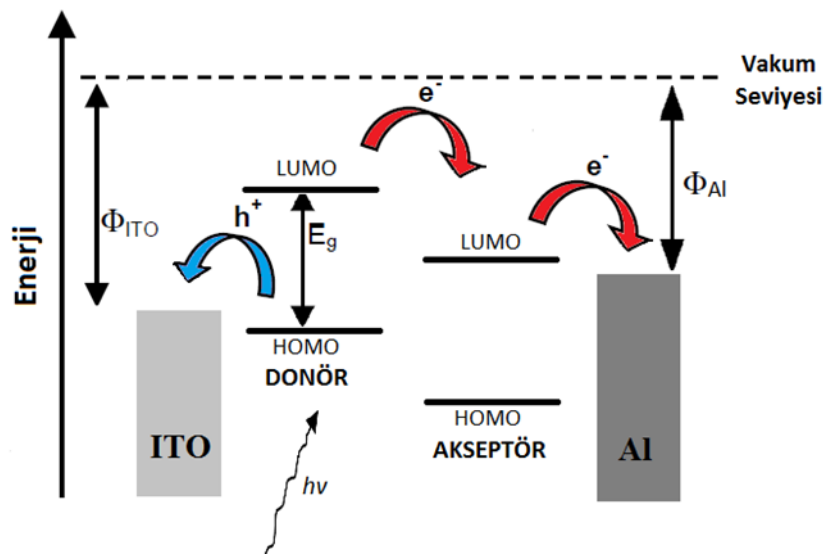
Organik güneş pilleri, iki metal kontak arasına, donör ve akseptör malzemelerin çeşitli yöntemlerle kaplanmasıyla oluşturulan sandviç şeklinde bir yapıya sahiptir [4].

Organik tabanlı güneş pillerinin çalışma prensibi dört adımdan oluşmaktadır [6]:

- Işığın soğurulması
- Elektron-deşik çifti (eksiton) oluşumu
- Eksiton difüzyonu
- Serbest yüklerin elektrotlara taşınması

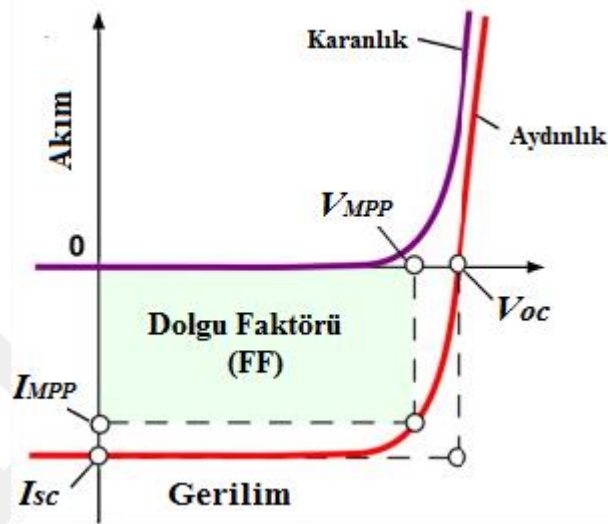
Güneş tarafından gelen foton malzeme üzerine düştüğünde, gelen fotonun enerjisi organik yarı iletkenin enerji bant aralığına eşit ya da daha büyükse, organik yarı iletkenin işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (HOMO) olarak adlandırılan enerji

seviyesinden bir elektronu, işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesine uyarır. Uyarılma sonucunda, serbest yük taşıyıcıları yerine, eksiton olarak adlandırılan elektron-deşik çifti oluşur [55]. Elektron-deşik çiftlerinin ayrılmadan birlikte hareket edebilecekleri mesafe, organik yarı iletkenler için 10-15 nm ile sınırlıdır ve bu mesafe, difüzyon uzunluğu olarak adlandırılır [56]. Eksiton difüzyon uzunluğu, organik güneş hücrelerinin dizaynı ve performansında kritik bir role sahiptir. Elektron-deşik çiftlerinin ayrılması, donör-akseptör ara yüzeyinde meydana gelir. Eksitonların hareket edebilecekleri difüzyon uzunluğunda ara yüzeye ulaşmaları gerekir, aksi takdirde elektron ve deşik tekrar birleşerek (rekombinasyon) açığa çıkan enerji, ışık ya da ısı olarak sisteme aktarılır [57]. Donör-akseptör ara yüzeyinde elektron-deşik çiftlerinin ayrılabilmesi için gerekli, güçlü bir elektrik alan bulunmaktadır ve serbest yük taşıyıcı oluşumu için yeterlidir. Donör malzemeden akseptöre yük geçişinin olabilmesi için donör malzemenin LUMO seviyesi akseptör malzemenin LUMO seviyesinden en az 0,3 eV yukarıda olmalıdır [58]. 0,3 eV deneysel bir değer olup, farklı donör-akseptörler için değişkenlik gösterebilmektedir. Serbest yük taşıyıcıları meydana geldiğinde, yükler kendileri için uygun olan elektrotlara doğru hareket eder ve toplanmış oldukları iki elektrot arasında elektrik akımı oluştururlar. Organik güneş pillerinde eksiton ayrılması ve serbest yüklerin hareketleri Şekil 2.4’de gösterilmektedir [59].



Şekil 2.4 Organik güneş pillerinde donör akseptör ara yüzeyinde eksiton ayrılması (Φ_{ITO} : ITO'nun iş fonksiyonu, Φ_{Al} : Al'nin iş fonksiyonu ve E_g : optik bant aralığı) [59]

Organik güneş pillerinin aygıt yapıları birinci ve ikinci nesil güneş pillerinden farklı olsa da, donör ve akseptör malzemelerin biraraya geldiği P-N eklem yapının çalışma prensibine uygun bir şekilde diyot karakteristiği göstermektedirler. Şekil 2.5’de Organik güneş pillerinin karanlık ve aydınlık altındaki akım (I)- gerilim (V) karakteristiklerinden elde edilen diyot eğrileri verilmektedir [60].



Şekil 2.5 Organik güneş pillerinde akım-gerilim karakteristiği [60]

Açık Devre Gerilimi (V_{oc}): Organik güneş pili için aydınlık altında elde edilen akım-gerilim karakteristiğinden, aygıttan akım geçmiyor iken devreden geçen voltaj değerini ifade etmektedir.

Kısa devre Akımı (I_{sc}): Aydınlık altında aygıtta voltajın sıfır olduğu durum için devreden geçen en yüksek akım değerine karşılık gelmektedir.

Dolgu Faktörü (FF): Güneş pilinin sahip olduğu diyot karakteristiği hakkında bilgi vermektedir. Aygıt için aydınlık altında I-V karakterizasyonundan elde edilen diyot eğrisinde, maksimum güce karşılık gelen I_{MPP} ve V_{MPP} değerlerinden ve I_{sc} ve V_{oc} 'den yararlanarak dolgu faktörü:

$$FF = \frac{I_{MPP} \times V_{MPP}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.1)$$

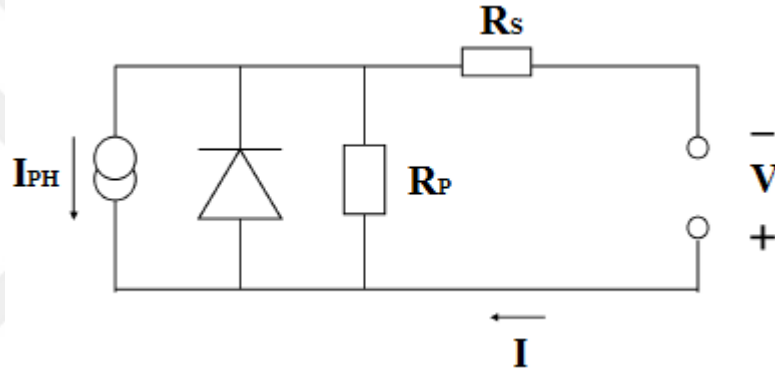
biçiminde ifade edilir.

Güç dönüşüm verimliliği (η): Organik güneş pillerinde aydınlık altında I-V karakterizasyonundan elde edilen I_{sc} , V_{oc} ve FF fotovoltaiik parametreleri kullanılarak, aygıt verimi:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.2)$$

kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada P_{in} , güneş pili karakterizasyonlarında dünya standartlarında kullanılan güneşten aygıt üzerine gelen ışık şiddetini ifade etmektedir ($P_{in}=1000 \text{ Watt/m}^2$ veya 100 mWatt/cm^2). P_{out} , üzerine gelen güneş ışığı sonucunda aygıt tarafından üretilen güç miktarı olarak tanımlanır.

Güneş pilleri için genel devre yapısı Şekil 2.6'da gösterilmektedir [6].



Şekil 2.6 Güneş pili için devre yapısı [6]

Şekil 2.6'da güneş pilleri için gösterilen devreye dışarıdan V kadarlık potansiyel uygulandığında devreden geçen akım (I):

$$I = I_0 \left\{ \exp\left(\frac{e}{nkT}(V - IR_S)\right) - 1 \right\} + \frac{V - IR_S}{R_P} - I_{PH} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada I_0 , karanlık altında voltaj uygulanan aygıt için karanlık akımını, e , elektron yükünü, n , diyotun idealite faktörünü, V , dışarıdan uygulanan voltajı, R_S , devredeki seri direnci, R_P , paralel direnci ve I_{PH} foto akımı ifade etmektedir [6]. Denklem 2.3'de görüldüğü üzere, akımdaki sızıntıyı engelleyerek, devrede yüksek akım değerlerine ulaşmak için, paralel direncin büyük ve seri direncin küçük olması gerekmektedir.

2.4 Organik Yarı iletkenlerde HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri

Organik fotovoltaiik uygulamalarda, donör ve akseptör arasında bir yük geçişi olup olamayacağıının ölçüsü, donör ve akseptör malzemelerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki ilişki ile belirlenir. İdeal durumda, donör malzemenin LUMO enerji seviyesi, akseptör malzemenin enerji seviyesinden yukarıda bahsedildiği gibi en az 0.3 eV yukarıda olmalıdır. 0.3 eV deneysel bir parametre olmakla birlikte farklı donör-akseptör tipleri için farklılık gösterebilmektedir. Aygıttan elde edilebilecek, açık devre voltajı ise donör malzemenin HOMO ve akseptör malzemenin LUMO seviyesi arasındaki farkla doğrudan orantılıdır [61]. Böylece, organik güneş pillerinde, yüksek fotovoltaiik parametreler elde etmek için, donör ve akseptör malzemelerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki ilişki dikkate alınmaktadır.

Temel olarak, elektron açısından zengin donör ve elektron eksikliği olan akseptör malzemeler arasındaki etkileşim, moleküler orbital hibritizasyonu ve molekül içerisindeki yük taşınması yüzünden bu iki durum arasında sıkışmış durumdadır. Güçlü bir akseptör dizayn edilirken, bir taraftan deşik taşıma özelliği minimize edilirken diğer taraftan düşük LUMO seviyesine sahip olması, zayıf yük ayrışmasına neden olmaktadır [62]. Bundan dolayı, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile birlikte bant aralıklarının da kontrol edilmesi, organik fotovoltaiikler için etkin malzemelerin geliştirilmesi açısından önemlidir. Organik malzemeler için teorik hesaplamalar sonucunda HOMO-LUMO enerji seviyeleri hakkında ön bilgiler elde edilebilmektedir. Bu hesaplamalar içerisinde en çok kullanılanlar arasında DFT metodu bulunmaktadır [63].

2.4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Moleküler yapı hakkında bilgi sahibi olmak, bileşiklerin kullanılabilceği doğru alanların keşfedilmesinde yol gösterici olmaktadır. Bundan dolayı, teorik hesaplamalar yaparak moleküler yapı hakkında bilgi edinmek birçok araştırmacı için heyecan verici niteliktedir.

Teorik çalışmalarda, moleküler yapının belirlenmesi genellikle gradyent hesaplamalar kullanılarak yapılmaktadır. Karmaşık moleküler yapıların optimize edilmesi, birinci ve ikinci dereceden analitik gradyentlerin kullanılması ile özömlenmektedir [64]. Kuantum fiziğinde kullanılan dalga fonksiyonları, ilerinde kullanıldıkları sistem ile ilgili

tüm bilgileri barındırmaktadır. Schrödinger denkleminde, sistem için elde edilen hamiltonyen operatörü ile birlikte dalga fonksiyonu kullanılarak çözümlene yapıldığında, enerji özdeğeri elde edilir. Elde edilen enerji özdeğerinden yola çıkılarak, moleküler yapı hakkında birçok bilgiye ulaşılmaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) en büyük avantajı, sistemin elektronik yapısını ayrı ayrı elektron dalga fonksiyonları yerine, elektron yoğunluğuna bağlı tek bir dalga fonksiyonu kullanarak çözümlene yapabilmesidir. Bu sayede DFT, kuantum fiziği temeline dayanarak moleküler yapı tayininde hızlı ve güvenilir çözümlene yapabilen en yaygın metotlar arasında gösterilmektedir [65]. Moleküler yapıların anlaşılması için çözümlene gereken temel problem, Schrödinger denkleminde dayanmaktadır.

DFT metodu için Schrödinger denklemi,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etkin}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.4)$$

biçiminde yazılabilir. Burada, ∇^2 laplasyen operatörü, V_{etkin} etkin potansiyel, $\psi_i(\vec{r})$ sistemin öz fonksiyonu ve ε_i enerji öz değeridir. Hamiltonyen operatörü içerisinde bulunan etkin potansiyel,

$$V_{etkin}(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $V_{dış}$, moleküler sistemin içerisinde bulunan, elektron ve tüm atomik çekirdekler arasındaki etkileşmeden kaynaklanan potansiyeldir. V_H , moleküler sistemdeki her bir elektronun kendisi dışındaki tüm elektronları kapsayan elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesinden kaynaklanan Hartree potansiyeli olarak tanımlanmaktadır. V_{XC} , tek-elektron denklemlerinde değiş tokuş ve korelasyon etkisini tanımlamak için kullanılan potansiyelidir. Değiş tokuş korelasyon potansiyeli, elektron yük yoğunluğundan kaynaklanan bir niceliktir [66,67].

DFT metodunda yük yoğunluğuna bağlı sistemin toplam enerjisi;

$$E^{DFT} = E^{\zeta} + E^{Çekirdek} + E^{Coulomb} + E_{XC}(\rho) \quad (2.6)$$

biçiminde ifade edilir. Burada, E^{ζ} , çekirdek ile elektron arasındaki etkileşimden kaynaklanan enerji, $E^{Çekirdek}$, çekirdekler arası etkileşim için enerji, $E^{Coulomb}$, elektronlar

arasındaki Coulomb kuvvetinden kaynaklanan enerji ve $E_{xc}(\rho)$, elektron yük yoğunluğundan kaynaklanan değiş tokuş korelasyon enerjisidir [66,67].

DFT metodunda elektron yük yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanan hamiltonyen operatörü, sistemin tüm durumlarını içerisinde barındıran dalga fonksiyonuna uygulanarak Schrödinger denklemi çözülmektedir. Bu sayede sistem için enerji özdeğeri elde edilerek, molekülün optimum yapısı için elektronik ve spektroskopik özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. DFT metodu kullanılarak organik yarı iletken malzemeler için yapısal optimizasyonlar yapıp, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, UV, IR ve NMR gibi hem elektronik hem spektroskopik özellikleri hakkında güçlü teorik ön bilgiler elde edilebilmektedir. Bu sayede, organik fotovoltaiik uygulamalarda donör ve akseptör malzemelerin dizayn edilerek geliştirilmesinde, DFT hesaplamaları önemli rol oynamaktadır.

2.5 Aygıt Tipleri

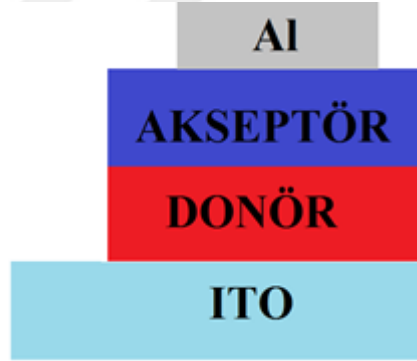
Fotovoltaiik aygıtlarda kullanılmak üzere, uygun HOMO-LUMO seviyelerine sahip donör-akseptör çifti belirlendikten sonra üretilecek aygıt tipi, fotovoltaiik performans üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Organik güneş pillerinde, tek katmanlı, çift katmanlı ve hacim heteroeklemlı yapılar, en çok tercih edilenler aygıt tipleri arasında gelmektedir.

2.5.1 Tek Katmanlı Organik Güneş Pilleri

Tek katmanlı organik güneş pilleri, organik yarı iletkenlerin iş fonksiyonları farklı iki metal elektrot arasına sıkıştırılmasıyla elde edilmiştir. Alt elektrot olarak genellikle yüksek iş fonksiyonuna sahip ışığı geçiren ITO, üst elektrot olarak ise daha düşük iş fonksiyonlu Al, Mg ve Ca gibi metaller kullanılmaktadır. Farklı iş fonksiyonlu elektrotlar, organik tabakada bir elektrik alan oluşmasına neden olmaktadır. İki metal elektrot arasındaki organik yarı iletkenin ışığı soğurmasıyla HOMO seviyesinden LUMO seviyesine elektron uyarılır ve uyarılan elektronun yerine pozitif yüklü bir deşik oluşur. Organik tabakada oluşan elektrik alan sayesinde elektron-deşik (eksiton) çiftlerinin ayrılarak elektrotlara ulaşması sağlanmaktadır. Tek katlı organik güneş pillerinin üretimi kolaydır. Ancak iki elektrotun farklı iş fonksiyonları sonucunda oluşan elektrik alan genellikle eksiton çiftlerinin etkili bir biçimde ayrılması için yeterli değildir. Bu nedenle, rekombinasyondan kaynaklanan kayıplar genellikle çok yüksektir [68].

2.5.2 Çift Katmanlı Organik Güneş Pilleri

Çift katmanlı organik güneş pilleri, farklı iş fonksiyonlarına sahip iki metal elektrot arasına, donör ve akseptör tabakaları ayrı ayrı kaplanarak oluşturulmaktadır. İki metal elektrot arasında P-N eklem oluşturulan sistemde, güneş ışını şeffaf metal elektrottan geçerek donör malzemenin HOMO seviyesinden elektronu uyarıp LUMO seviyesine geçmesini ve, yerine pozitif yüklü deşik oluşmasını sağlar. Oluşan eksiton çiftinden, akseptör malzemenin elektron çekici özelliği sayesinde, elektron akseptörün LUMO seviyesi üzerinden akseptör ile temas halindeki metal kontağa geçiş yapar. Pozitif yüklü deşik ise donör ile kontak halinde olan metal kontağa geçerek devre akımına katkıda bulunur. Organik yarı iletken malzemelerde eksiton difüzyon uzunlukları yaklaşık olarak 10-15 nm civarında olduğundan, çift katmanlı organik güneş pillerinde donör ve akseptörün birbirine temas halinde olduğu geometrik ara yüzeye difüzyon uzunluğu kadar yakın olan elektron-deşik çiftleri eklemde bulunan güçlü elektrik alan sayesinde ayrılacaktır, diğerleri yeniden birleşerek açığa çıkan enerji, ısı ya da ışık olarak aktarılacaktır [56]. Bu durum, özellikle akım açısından kayıpların yaşanmasına sebep olacaktır. Şekil 2.7’de çift katmanlı organik güneş pilinin yapısı gösterilmektedir.

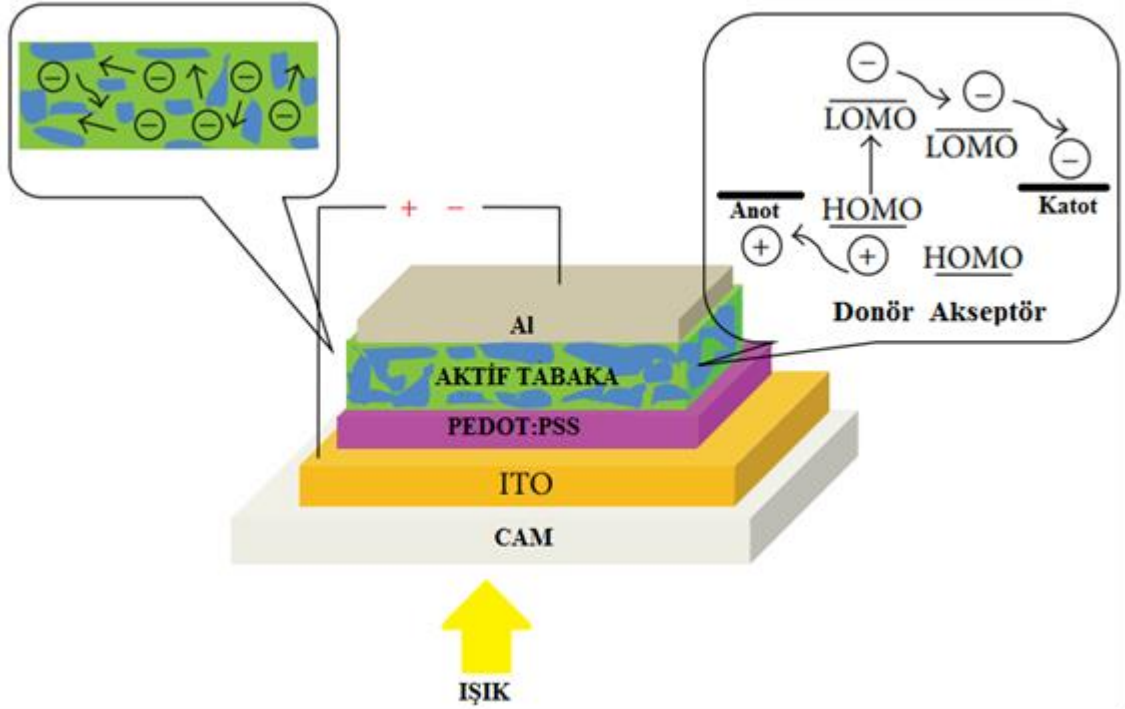


Şekil 2.7 Çift katmanlı organik güneş pili

2.5.3 Hacim Heteroeklemlerli Organik Güneş Pilleri

Donör akseptör ara yüzelerindeki eksiton difüzyon mesafelerini azaltıp metal kontaklara ulaşan eksiton sayısını arttırmak için, donör ve akseptör malzeme tek çözücü içerisinde karıştırılıp aktif tabaka olarak kaplanarak, hacim heteroeklem yapıda organik güneş pilleri geliştirilmiştir. Bu sayede, donör ve akseptör malzemeler her iki metal kontak ile temas halindedir. İdeal olarak, anot metal kontağın iş fonksiyonunun donör malzemenin HOMO enerji seviyesine ve katot metal kontağın iş fonksiyonunun

akseptör malzemenin LUMO enerji seviyesine yakın olması gerekmektedir. Bu sayede, ara yüzeylerde deşik taşıyan tabaka ile ve yüksek iş fonksiyonuna sahip metal arasında (ITO) ohmik kontak oluşurken, aynı ara yüzeyde yüksek iş fonksiyonlu metal kontak ile elektron arasında, elektronların geçişini engelleyen blok oluşmaktadır [39]. Çift katmanlı organik güneş pillerinde yaşanan eksitonların metal kontaklara ulaşabilme problemi, hacim heteroeklem yapıda donör-akseptör malzemelerin ara yüzeylerinin arttırılması ve tüm film hacmine yayılması prensibi sayesinde ciddi anlamda çözülmüştür. Ancak, hacim heteroeklem yapıda, donör-akseptör ara yüzeylerinde oluşan faz ayrımları, aygıt performansını aktif tabakanın morfolojik yapısına bağlı olarak değiştirmektedir. Morfolojik yapı, donör-akseptör karışımlarının hazırlandığı çözücü tipi, konsantrasyon, ince film oluşturma şekli vb. parametrelerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Şekil 2.8’de hacim heteroeklem yapıda organik güneş pilinin yapısı gösterilmektedir [69].



Şekil 2.8 Hacim heteroeklem güneş pillerinin aygıt yapısı [69]

2.6 Geleneksel ve Tersine Çevrilmiş (Inverted) Aygıt Yapıları

Organik güneş pillerinde, elektron ve deşik taşıyan tabakaların kullanım yerlerine göre elektron ve deşiklerin taşınım yönleri değiştirilebilmektedir. Deşiklerin ITO elektrotlara, elektronların diğer metal elektrota (genellikle Al) taşındığı geleneksel ve elektronların ITO elektrota ve deşiklerin diğer metal elektrota (Ag) taşındığı tersine çevrilmiş aygıt yapıları organik güneş pillerinde sıklıkla kullanılmaktadır.

2.6.1 Geleneksel ve Tersine (Inverted) Çevrilmiş Organik Güneş Pilleri

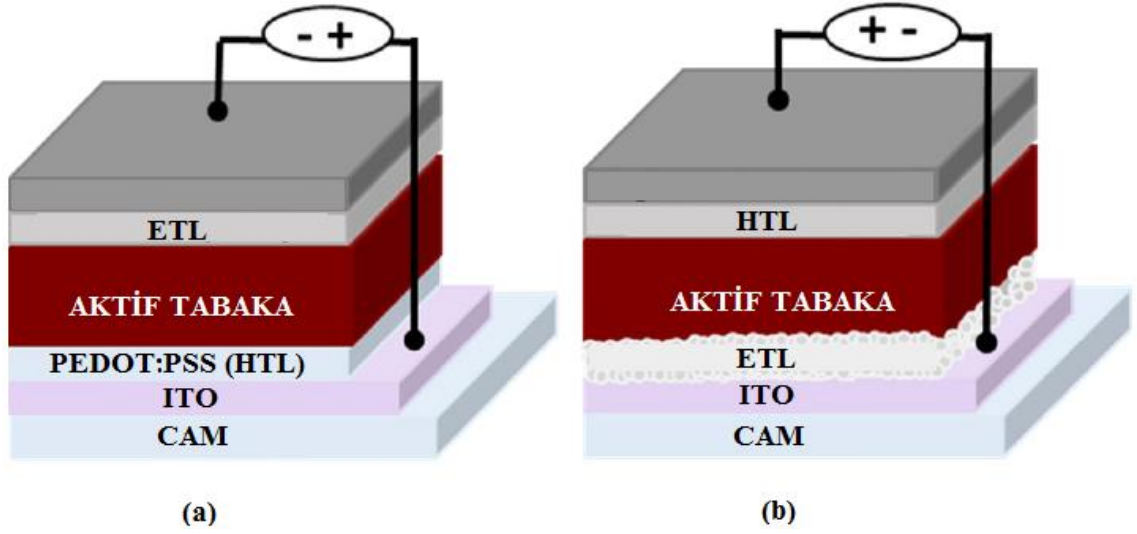
Geleneksel güneş pillerinin yapısında, cam ya da esnek altlık üzerine kaplı transparan iletken metal oksit (genellikle ITO) anot olarak kullanılmaktadır. ITO üzerine deşik taşıyan tabaka olarak (HTL) suda çözünebilir (PEDOT:PSS) kaplanmaktadır. HTL üzerine hacim heteroeklem aktif tabaka kaplandıktan sonra, katot olarak düşük iş fonksiyonlu metal elektrot (Al) buharlaştırılarak aygıt yapısı tamamlanır. Polimer tabanlı organik güneş pillerinin büyük kısmı, geleneksel yöntem kullanılarak üretilmektedir. Ancak, geleneksel güneş pillerinde aktif tabakanın üzerine kaplandığı HTL olan PEDOT:PSS polimerine alternatif olabilecek yeni malzemeler geliştirilememiştir. HTL olarak dizayn edilen alternatif malzemeler, yüksek direnç değerleri yüzünden, aygıtta fotovoltaik performansları düşürmüştür. Geleneksel yapıda kullanılan düşük iş fonksiyonlu elektrotun (Al) hava ortamında hızlı bir şekilde oksitlenmesi aygıtın hızlı bozulmasına neden olmaktadır [70].

Geleneksel güneş pilleri için yukarıda bahsedilen problemleri minimize edebilmek için, aygıt içerisinde oluşan elektron-deşik çiftlerinin yönelimlerinin değiştiği tersine çevrilmiş organik güneş pilleri keşfedildi [71].

Tersine çevrilmiş yapıda, üst elektrot olarak yüksek iş fonksiyonlu metallerin (Au, Ag) kullanılması, yük transferlerinin yönelimini geleneksel yapıdaki tam tersi şeklinde oluşturmaktadır. Aynı zamanda, Gümüş ve Altın gibi yüksek iş fonksiyonlu metallerin havada kolay oksitlenme ve bozulmaya uğramamaları, tersine çevrilmiş güneş pillerini daha kararlı hale getirmektedir. Tersine çevrilmiş güneş pilleri, transparan iletken metal oksit (genellikle ITO) katot olarak kullanılmaktadır. ITO üzerine sıklıkla çinko oksit (ZnO) ve titanyum oksit (TiO_x) gibi transparan yapılar, elektron taşıyan tabaka olarak kaplanmaktadır. ETL üzerine aktif tabaka kaplandıktan sonra, yüksek iş fonksiyonlu

metal elektrot kaplanarak aygıt yapısı tamamlanır. Tersine çevrilmiş yapılarda kullanılan elektron taşıyan tabakaların (ETL) kaplanması için yüksek sıcaklık değerlerine çıkılması ve üst kontak olarak kullanılan metallerin pahalı olması aygıt üretim maliyetlerini arttırmaktadır.

Geleneksel ve tersine çevrilmiş yapıların birbirlerine karşı olan üstünlükleri ve eksikleri, her iki aygıt yapısının da organik güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Şekil 2.9'da geleneksel ve tersine çevrilmiş organik güneş pillerinin yapıları gösterilmektedir [72].



Şekil 2.9 (a) Geleneksel ve (b) Tersine çevrilmiş organik güneş pillerinin aygıt yapıları

DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALAR

3.1 Siyano (CN) Grubu İçeren 2-(4-chlorophenyl)-3-{{[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl}acrylonitrile (CPCPFA, 3) Molekülü Kullanılarak Organik Fotovoltaik Aygıt Üretimi

Tez çalışmasının ilk kısmında teorik olarak dizayn edilen ve YTÜ Kimya Bölümünde Dr. Çiğdem YÖRÜR GÖRECİ tarafından sentezlenen fulleren içermeyen, elektron çekme özelliği yüksek siyano (CN) grubu içeren yeni CPCPFA molekülü, potansiyel akseptör malzeme olarak kullanılmıştır. Organik güneş pilleri üretilmeden önce, CPCPFA molekülünün yapısal, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için çeşitli teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1 CPCPFA Molekülü İçin Deneysel ve Teorik UV-Vis Soğurmaları

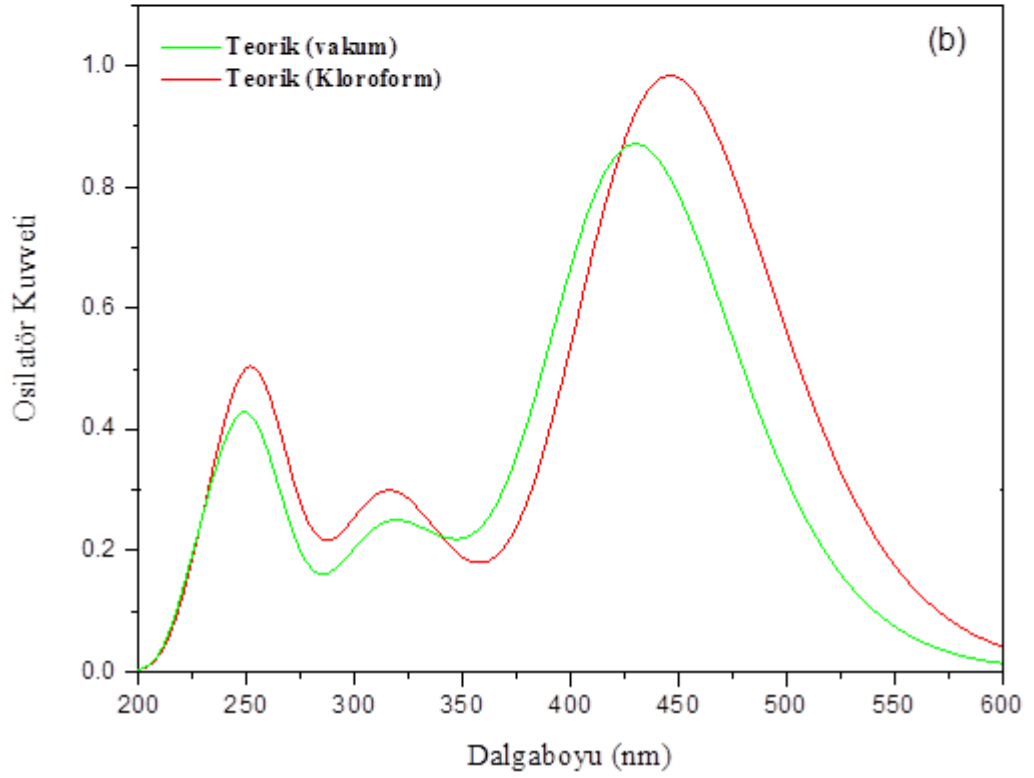
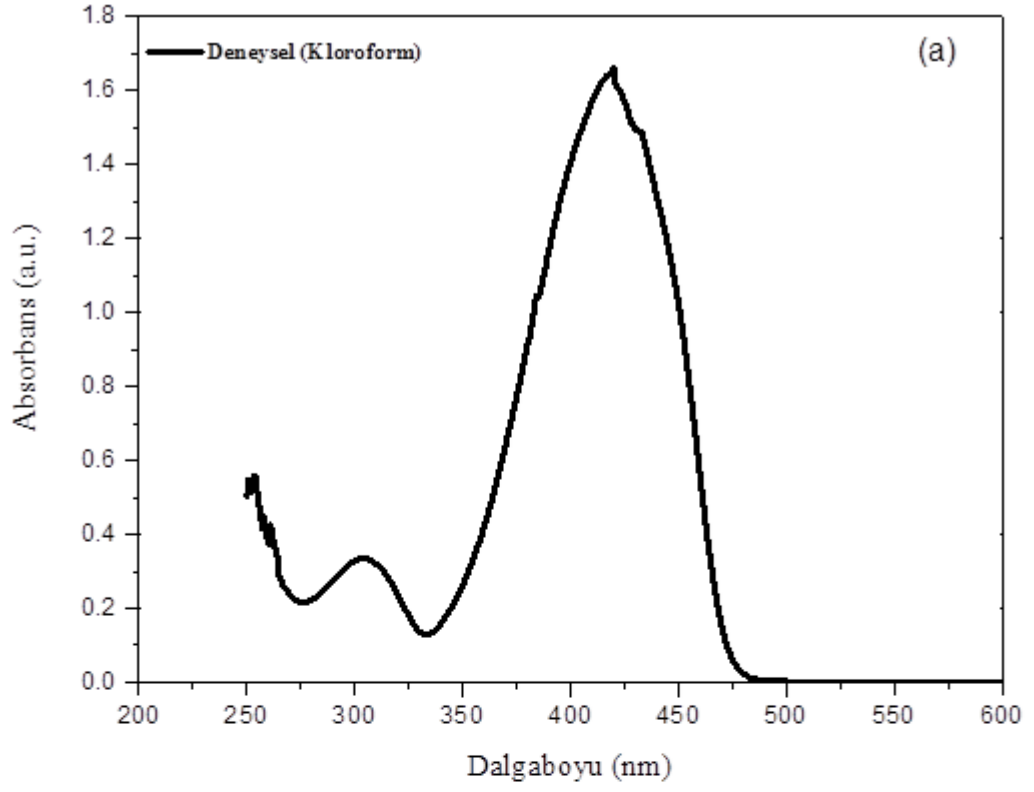
Yoğunluk fonksiyonel Teori (DFT) moleküler sistemlerin, yapısal, spektroskopik, termodinamik, manyetik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan en yaygın metotlar arasındadır. Bu çalışmada, DFT metodu B3LYP değiş tokuş korelasyon fonksiyonu ile birlikte kullanılarak 2-(4-chlorophenyl)-3-{{[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl}acrylonitrile (CPCPFA, 3) molekülü için spektroskopik ve elektronik çalışmalar yapıldı. Tüm hesaplamalar Gaussian 09 W paket programı ile birlikte GaussView 5 moleküler görsel programı kullanılarak, TDDFT/B3LYP metodu ile 6-31 G(d) temel setinde yapıldı [73,74]. CPCPFA molekülü için deneysel UV ölçümleri kloroform çözücüsü içerisinde yapıldığından, teorik hesaplamalar ile kıyaslamalar yapabilmek için UV hesaplamaları, hem vakum ve hem de kloroform ortamlarında ayrı

ayrı yapılmıştır. Teorik olarak hesaplanan UV parametreleri ile deneysel olarak kloroform çözücüsü kullanılarak ölçülen UV parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 CPCPFA molekülü için deneysel ve hesaplanan UV parametreleri

Deneysel λ (nm) (Kloroformda)	Geçiş	Vakum/Kloroform ortamları için hesaplanan UV-VIS parametreleri		
		$\lambda_{\max.}$ (nm)	Uyarılma Enerjisi (eV)	f (osilatör kuvveti)
423	$\pi \rightarrow \pi^*$	430,62 / 446,30	2,8792 / 2,7780	0,8313 / 0,9705
-	$\pi \rightarrow \pi^*$	348,46 / 348,76	3,5581 / 3,5550	0,0920 / 0,0695
305	$\pi \rightarrow \pi^*$	313,72 / 315,74	3,9521 / 3,9268	0,0917 / 0,1297
-	$n \rightarrow \sigma^*$	263,05 / 263,88	4,7133 / 4,6986	0,0417 / 0,0749
-	$n \rightarrow \sigma^*$	250,85 / 252,06	4,9426 / 4,9188	0,2700 / 0,2200
-	$n \rightarrow \sigma^*$	228,71 / 232,49	5,4211 / 5,3328	0,1110 / 0,1276

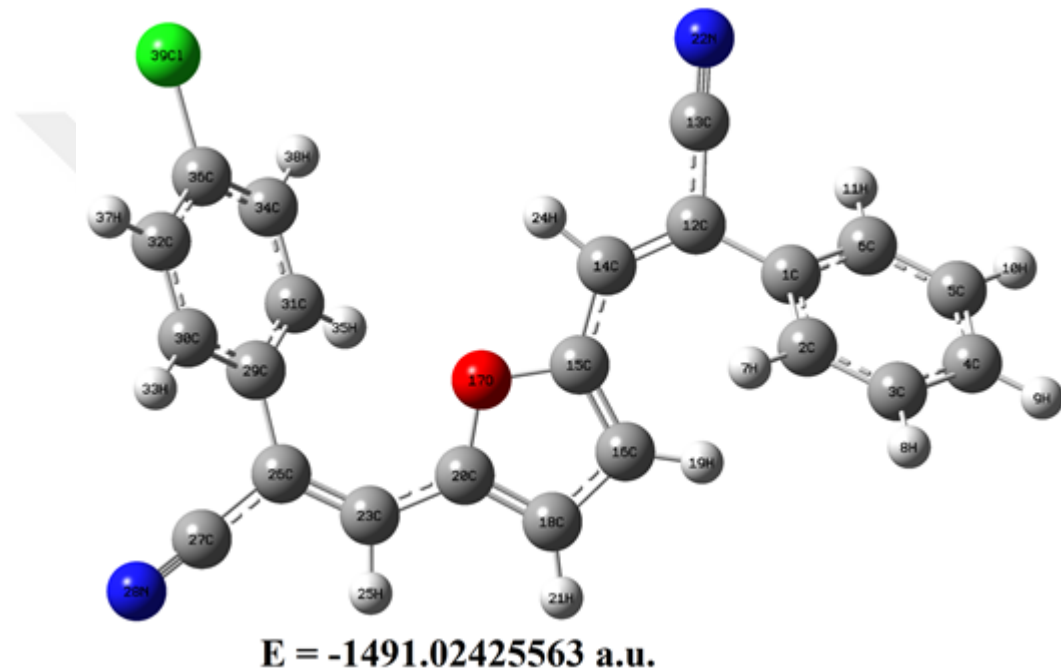
Deneysel ve teorik hesaplamalar sonucunda simüle edilmiş UV spektrumları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Deneysel olarak 423 nm soğurma bandında gözlenen UV spektrumu moleküldeki $-C \equiv N$ (Siyano) gruplarının varlığından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine atfedilebilir. Bu bant için hesaplanan teorik sonuçlar ise vakum ve kloroform çözücü ortamları için sırasıyla 430.62 ve 446.30 nm dalga boylarındadır. Benzer bir şekilde deneysel olarak gözlenen 305 nm deki soğurma bandı moleküldeki aromatik halkadan kaynaklanmaktadır ve bu geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilişkilendirilebilir. Bu bant için hesaplanan değerler ise vakum ve kloroform çözücü ortamları için sırasıyla 313.72 ve 315.74 nm’de dir. Vakum ve kloroform çözücüsü için sırasıyla 348.46 nm / 348.76 nm olarak hesaplanan bantlar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olarak atanabilir. Buna ek olarak hesaplanan 263.05 nm / 263.88 nm, 250.85 nm / 252.06 nm ve 228.71 nm / 232.49 nm (vakum / kloroform sırasıyla) bantları $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi olarak atanabilir.



Şekil 3.1 CPCPFA'nın (a) deneysel ve (b) teorik UV spektrumları

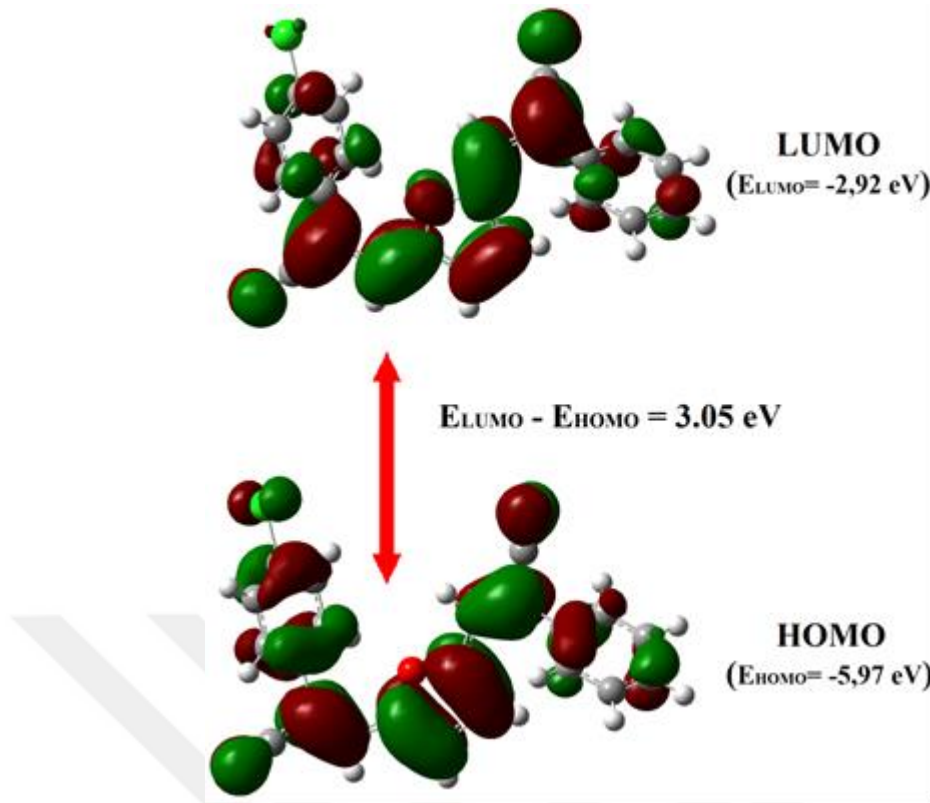
3.1.2 DFT Metodu Kullanılarak CPCPFA Molekülü için HOMO-LUMO Hesaplamaları

DFT metodu, moleküllerin elektronik özelliklerini yorumlayabilmek için önemli bir araç olmaya başlamıştır [63]. Organik güneş pillerinde kullanılan moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin önceden belirlenmesi, yapılacak olan çalışma için birçok avantaj sağlamaktadır [62,75]. CPCPFA molekülünün, moleküler yapısı, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri teorik olarak DFT/ B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde hesaplanmıştır. CPCPFA'nın optimize edilmiş moleküler yapısı ve atomik birimde (a.u.) taban durum enerjisi Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 CPCPFA molekülünün DFT/B3LYP ile 6-31G(d) temel setinde optimize edilmiş geometrik yapısı ve enerjisi

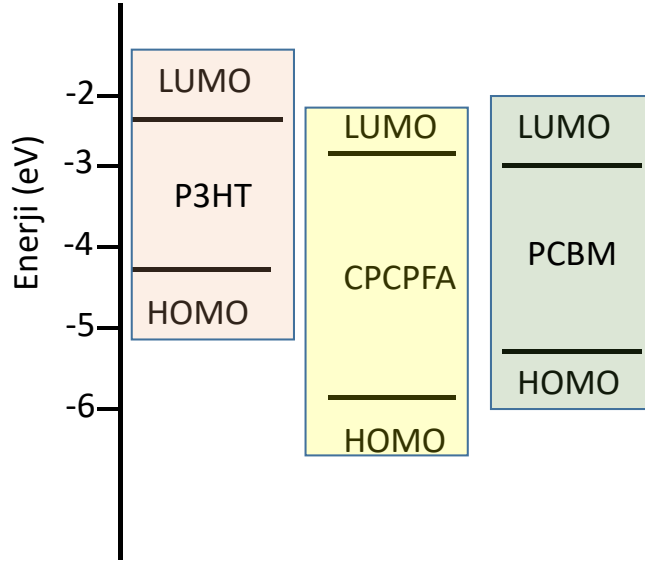
HOMO-LUMO orbitalleri molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik kararlığını anlayabilmek için önemlidir [76]. Aynı zamanda fotovoltaik açıdan bakıldığında donör ve akseptör molekülleri arasındaki HOMO-LUMO enerji seviyeleri ilişkisi, verimli yük transferinin sağlanması açısından önem arz etmektedir [77]. Uygun yük geçişinin oluşması için donör ve akseptörün LUMO enerji seviyeleri arasındaki farkın en az 0,3 eV olması gerekmektedir [77]. CPCPFA için moleküler orbital sınırları ve HOMO-LUMO enerji aralığı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 CPCPFA için moleküler orbital sınırları ve HOMO-LUMO enerji diyagramı

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi CPCPFA'nın HOMO enerji seviyesi $E_{HOMO} = -5,97 \text{ eV}$, LUMO enerji seviyesi $E_{LUMO} = -2,92 \text{ eV}$ ve HOMO-LUMO enerji aralığı $3,05 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark ($3,05 \text{ eV}$) göz önünde bulundurulduğunda molekülde yük geçiş etkileşiminin meydana gelmesi muhtemeldir. Deneysel UV spektrumundan (Şekil 3.1 (a)) CPCPFA'nın optik bant aralığı $2,61 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve teorik enerji bant aralıkları arasındaki fark, literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir [78].

CPCPFA'nın kimyasal yapısında bulunan CN grubunun elektron çekici özelliği sayesinde, bu çalışmada araştırılması planlanan organik güneş pilleri için CPCPFA akseptör molekül olarak değerlendirildi. CPCPFA'nın teorik HOMO ve LUMO enerji seviyeleri organik fotovoltaiklerde sıklıkla kullanılan donör ve akseptör malzemeler ile kıyaslandı. Şekil 3.4'te P3HT, CPCPFA ve PCBM moleküllerinin teorik HOMO-LUMO seviyeleri karşılaştırılmıştır. P3HT ve PCBM'in teorik HOMO-LUMO seviyeleri literatürden alınmıştır [79].



Şekil 3.4 P3HT, CPCPFA ve PCBM moleküllerinin teorik HOMO-LUMO enerji seviyelerinin karşılaştırılması (P3HT ve PCBM'in teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri literatür den alınmıştır)

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, PCBM'in teorik HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,66 eV ve -3,02 eV iken, P3HT'nin teorik HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -4,32 eV ve -2,30 eV dir. CPCPFA'nın HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5,97 eV ve -2,92 eV olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, P3HT'nin LUMO seviyesinin CPCPFA'nın LUMO seviyesinin üzerinde olduğu görülmektedir. LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı 0,62 eV dir ve bu değer 0,3 eV'dan daha büyük olduğundan, P3HT ve CPCPFA arasında yük geçişinin mümkün olabileceği anlaşılmaktadır. Bundan dolayı tez çalışmasının bu kısmında, araştırılacak olan organik güneş pillerinde donör malzeme olarak P3HT, akseptör malzeme olarak ise CPCPFA kullanılmıştır.

3.1.3 Fotovoltaik Çalışmalar

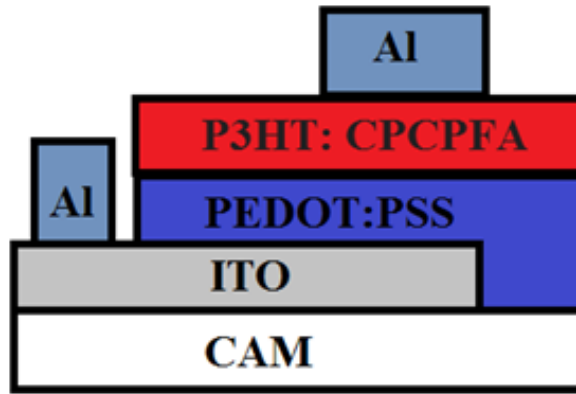
3.1.3.1 P3HT: CPCPFA Kullanılan Organik Güneş Pillerinin Hazırlanması

Tez çalışmasının bu kısmında, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CPCPFA/Al geometrisinde hacim heteroeklem yapıya sahip organik güneş pilleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

Altlık olarak direnci $12 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 'den küçük olan 1,5 cm x 1,5 cm boyutunda Kintec marka ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camlar kullanılmıştır. ITO'nun üçte ikilik kısmı bant ile

kapatılıp geriye kalan üçte birlik kısmı kral çözeltisi olarak adlandırılan HCl:HNO₃:H₂O (4.6: 0.4: 5) karışımı ile aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi bittikten sonra bant ITO yüzeyinden uzaklaştırılıp, distile su, aseton ve izopropanol kullanılarak camlar ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Aktif tabaka olarak kullanılan P3HT:CPCPFA karışımları 1:1 ve 1:2 kütle oranlarında (10mg:10mg ve 10mg:20mg) ayrı ayrı 1 ml klorobenzen çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır.

Hacim heteroeklem yapıda, geleneksel organik güneş pili üretimi için, ITO kaplı cam üzerine, deşik taşıyıcı tabaka olarak (HTL) 2000 rpm'de dönel kaplama yöntemi kullanılarak poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) kaplandı ve 150 °C'de 4dk tavlama işlemi uygulandı. Glove box içerisinde PEDOT:PSS tabakaları üzerine 800 rpm'de dönel kaplama yöntemi kullanılarak P3HT:CPCPFA aktif tabakaları kaplandı ve 120 °C'de 3 dk ısı işlem uygulandı. Son olarak termal buharlaştırma cihazı kullanılarak üst kontak olarak 100 nm Alüminyum (Al) kaplandı. Üretilen tüm organik fotovoltaik aygıtların akım-gerilim karakteristikleri Oksijen (O₂) ve Su (H₂O) miktarlarının 1 ppm olduğu glove box içerisinde ölçüldü. Bu çalışmada üretilen geleneksel organik güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmektedir.

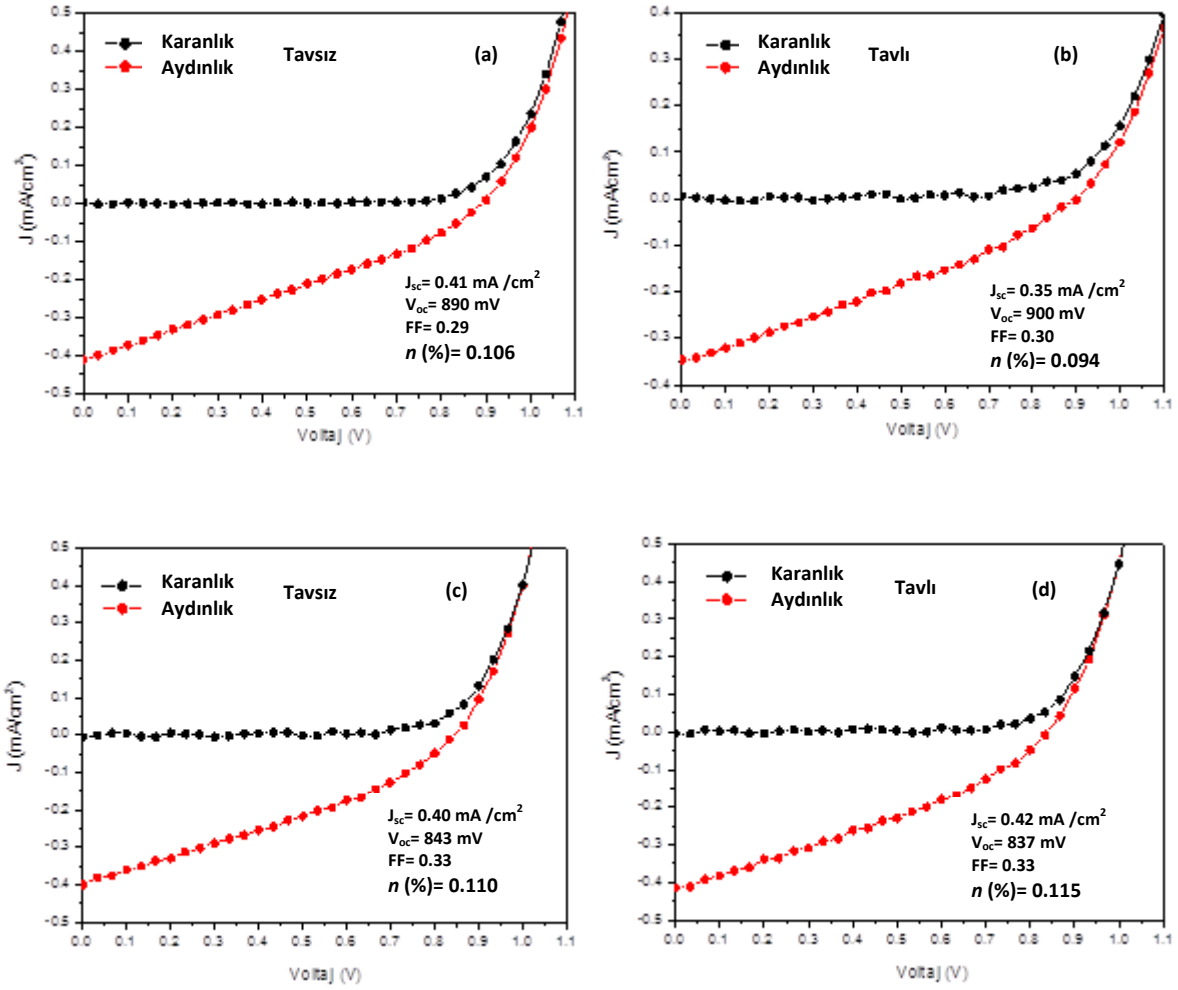


Şekil 3.5 P3HT:CPCPFA hacim heteroeklem organik güneş pilinin geometrik yapısı

3.1.3.2 P3HT: CPCPFA Kullanılan Organik güneş Pillerinin Akım yoğunluğu-Voltaj (J-V) Karakterizasyonu

Hacim heteroeklem yapıya sahip, organik güneş pilleri ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CPCPFA/Al geometrisinde hazırlanmıştır. Aktif tabaka olarak kullanılan P3HT:CPCPFA, 1:1 ve 1:2 kütle konsantrasyonlarında ayrı ayrı 1 ml

klorobenzen çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır. Şekil 3.6'da üretilen güneş pilleri için elde edilen akım yoğunluğu (J) – gerilim (V) karakteristikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.6 (a) Donör akseptör oranı 1:1 olan aktif tabakalarda tavsız, (b) Donör akseptör oranı 1:1 olan aktif tabakalarda tavlı, (c) Donör akseptör oranı 1:2 olan aktif tabakalarda tavsız, (d) Donör akseptör oranı 1:2 olan aktif tabakalarda tavlı aygıtların J-V karakteristikleri

Isıl işlemin fotovoltaiik performans üzerinde her hangi bir etki oluşturup oluşturmadığını anlayabilmek için bazı aygıtlara tavlama işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, 1:1 donör akseptör oranına sahip tavlama işlemi uygulanmamış aygıtın kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) $0,41 \text{ mA/cm}^2$, açık devre gerilimi (V_{oc}) 890 mV , Dolgu faktörü (FF) $0,29$ ve güç dönüşüm verimi (η) $\% 0,106$ olarak hesaplanmıştır. Aynı donör-akseptör malzeme ve aynı konsantrasyon kullanılarak $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dk tavlama işlemi uygulanıp üretilen aygıt için $J_{sc} = 0,35 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 900 \text{ mV}$, $FF = 0,28$ ve $\eta = \% 0.094$ olarak hesaplanmıştır.

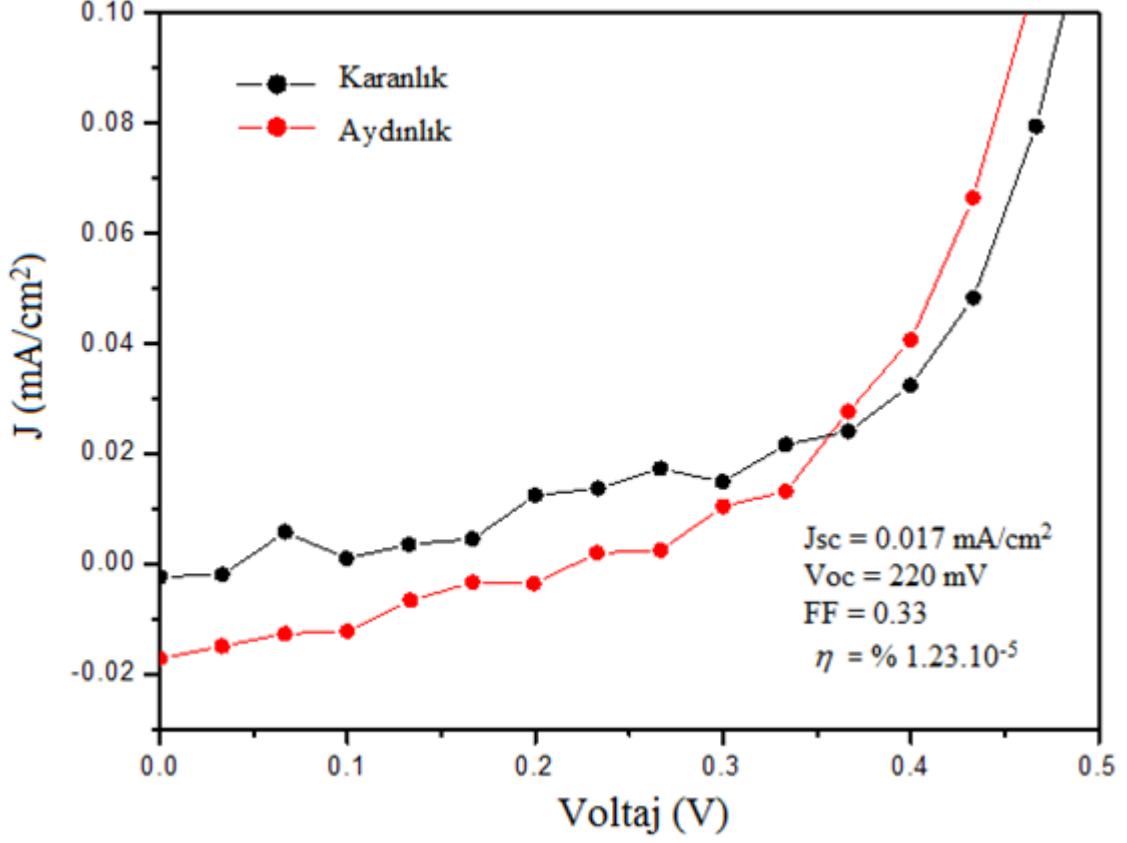
Donör akseptör oranının 1:2 olduğu durum için tavlama işlemi uygulanmamış aygıtın fotovoltajik parametreleri, $J_{sc} = 0,40 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 843 \text{ mV}$, $FF = 0,33$ ve $\eta = \% 0,11$ olarak hesaplanmıştır. Aynı donör-akseptör malzeme ve aynı konsantrasyon kullanılarak $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 dk tavlama işlemi uygulanarak üretilen aygıt için $J_{sc} = 0,42 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 837 \text{ mV}$, $FF = 0,33$ ve $\eta = \% 0,11$ olarak hesaplanmıştır.

Organik güneş pillerinde V_{oc} değeri, aygıtta kullanılan donör ve akseptör malzemelerin HOMO-LUMO enerji seviyelerine bağlı olarak deneysel verilerden yararlanıp aşağıdaki gibi ifade edilmiştir [58].

$$V_{oc} = \left(\frac{1}{e} \right) \left[\left(E_{Donor}^{HOMO} \right) - \left(E_{Akseptor}^{LUMO} \right) \right] - 0.3 \text{ V} \quad (3.1)$$

Burada donör malzemenin HOMO enerji seviyesinden, akseptör malzemenin LUMO enerji seviyesi çıkarılmış ve $-0,3 \text{ V}$ luk deneysel faktör için içerisine dahil edilerek organik güneş pillerinde, V_{oc} değerinin ön görülmesi için denklem 3.1 elde edilmiştir [58]. V_{oc} için yukarıda elde edilen eşitlik bu çalışmaya uygulanabilir. Bu çalışmada donör olarak kullanılan P3HT ve akseptör olarak kullanılan CPCPFA'nın teorik HOMO ve LUMO enerjilerinden yararlanarak V_{oc} hesapları yapıldığında, teorik V_{oc} sonuçlarının deneysel elde edilen sonuçlardan yaklaşık $0,2 \text{ Volt}$ kadar daha yüksek çıktığı görülmüştür. Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkın çok büyük sapmalar göstermediği ve teorik değerlerin deneysel değerlerden daha yüksek olmasının yük rekombinasyon etkileşiminin varlığından dolayı olduğu düşünülmektedir [80]. Aynı zamanda aygıt içerisine difüze etmiş oksijen miktarı, deneysel ve teorik olarak elde edilen açık devre gerilimleri arasındaki sapmalara neden olabilmektedir [41].

Bu çalışmada, CPCPFA akseptör molekülünün aygıt performansı üzerinde bir etkiye sahip olup olmadığını anlayabilmek için referans güneş pili üretilmiştir. Referans organik güneş pili, ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Al geometrisinde olup, aktif tabaka olarak sadece P3HT'nin $10 \text{ mg}'ı$, 1 ml klorobenzen içerisinde çözünerek hazırlanmıştır. Referans güneş pili için HTL, aktif tabaka ve Al kaplama işlemleri, P3HT:CPCPFA karışımı için üretilen aygıtlarla aynı şekilde üretilmiştir. Şekil 3.7'de referans güneş pilinin akım yoğunluğu - gerilim karakteristiği gösterilmiştir. Aygıt için $J_{sc} = 0.017 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 220 \text{ mV}$, $FF = 0.33$ ve $\eta = \% 1.23.10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır.

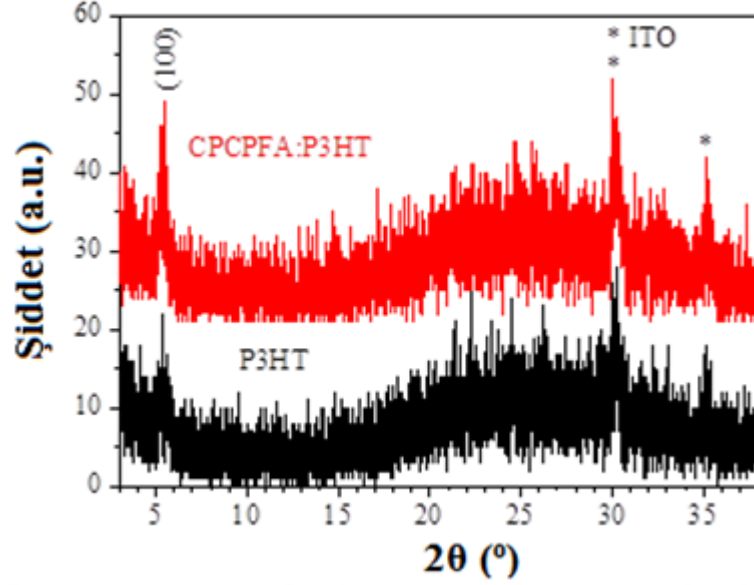


Şekil 3.7 P3HT referans güneş pilinin J-V grafiği

Bu çalışmasının sonucunda CPCPFA akseptör molekülü ile üretilen aygıtlardan elde edilen en kötü akım yoğunluğu sonucu olan $J_{sc} = 0.35 \text{ mA/cm}^2$ değeri bile, P3HT referans güneş hücresinden yaklaşık olarak yirmi kat daha iyi akım yoğunluğu değerine sahiptir. Bu durum, CPCPFA'nın fotovoltaik performans üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

3.1.3.3 P3HT: CPCPFA Güneş Pilleri İçin X-Işını Kırınımı (X-RD) Sonuçları

P3HT'nin CPCPFA ile karışımı kullanılarak hazırlanan fotovoltaik aygıtların performansı, sadece P3HT'nin bulunduğu referans aygıt ile kıyaslandığında, karışımın kullanıldığı aygıt performansının referans aygıtla kıyasla iyileştiği görülmektedir. CPCPFA'nın P3HT'nin kristallliği üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığını araştırmak amacıyla XRD ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.8'de P3HT ve P3HT:CPCPFA karışımlarının olduğu iki ayrı ince filmde elde edilen XRD sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 3.8 P3HT ve P3HT:CPCPFA filmlerinin XRD sonuçları

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi her iki örnek içinde 2θ (100) açısının yansımasından kaynaklanan kırınım görüntüsündeki ilk pik 5° civarındadır (P3HT için 5.4° ve P3HT:CPCPFA için 5.6°).

Bu bölgedeki pik (100) düzlemine karşılık gelmekte ve 2θ (100) açısının değeri P3HT’de aynı zamanda örgü sabiti olarak bilinen alkil zincirleri arasındaki mesafe aralığı (d_{100}) ile ilişkilendirilmektedir [81,82]. Pikin şiddeti nano-alanların varlığı ile ilgilidir [82].

P3HT’de alkil zincirleri arasındaki d_{100} mesafesi Bragg yasası kullanılarak [82] :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

burada 2θ gelen ve saçılan X-ışınları dalga vektörleri arasındaki açıdır, λ gelen ışının dalga boyu ($\lambda = 0.154$ nm) ve n kırılma bandının sıralamasını gösteren bir tam sayıdır.

Bragg yasası kullanılarak P3HT’nin d_{100} uzunluğu 16.26 \AA olarak bulunurken P3HT:CPCPFA için d_{100} uzunluğu 15.62 \AA olarak hesaplanmıştır. XRD sonuçları Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

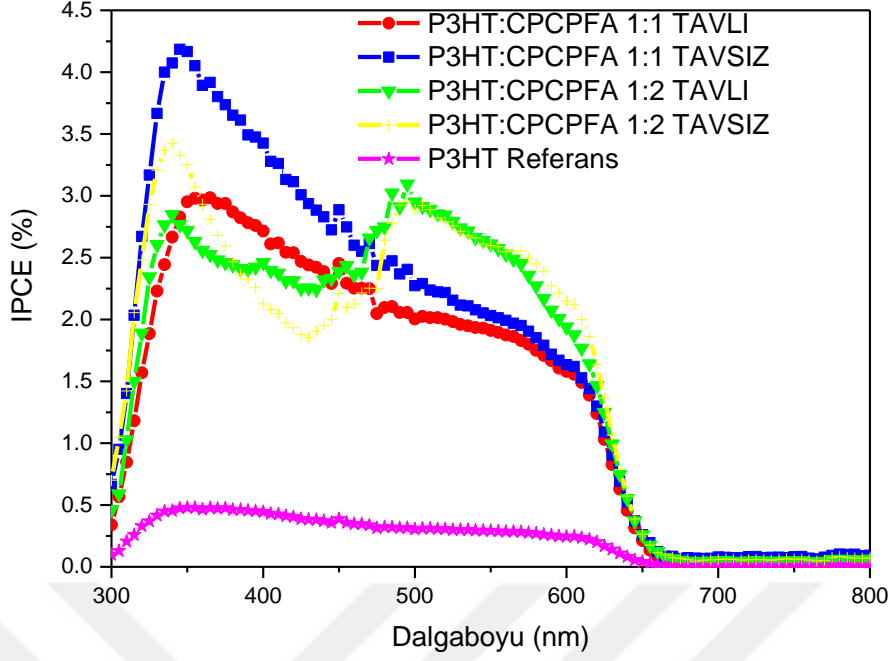
Çizelge 3.2 P3HT ve P3HT:CPCPFA filmlerinin XRD parametreleri

Örnek	Pozisyon [$^{\circ}2\theta$]	D-aralığı (Å)	FWHM [$^{\circ}2\theta$]
P3HT	5.4	16.26	0.63
P3HT:CPCPFA	5.6	15.62	0.17

Sonuç olarak, $2\theta_{100}$ 'deki pikin pozisyonu, incelenen örneklerin kristallığı ve birim hacimdeki P3HT nano alanlarının sayısı ile orantılıdır [80]. P3HT ve P3HT:CPCPFA ince filmleri, kristal özellik göstermektedir. XRD sonuçlarından P3HT:CPCPFA filminin pik şiddetinin P3HT filminin XRD pikinden daha şiddetli olduğu görülmektedir. Fotovoltaik sonuçlara uygun olarak, burada CPCPFA akseptör molekülünün P3HT'nin kristallik özelliğini iyileştirdiği gözlenmiştir.

3.1.3.4 CPCPFA'nın Aktif Tabaka Olarak Kullanıldığı Hacim Heteroeklem Organik Güneş Hücreleri İçin IPCE Karakterizasyonları

IPCE ölçümleri sayesinde aygıtta üretilen toplam fotoakıma, organik malzemelerin katkısı incelenebilmektedir. Fotovoltaik aygıtın ışığın hangi dalga boylarında aktif olduğu, IPCE spektrumu sayesinde anlaşılmaktadır. Şekil 3.9'da incelenen organik güneş pillerinin IPCE grafiği verilmiştir. IPCE grafiğinde 350-450 nm dalga boyları arasındaki katkının CPCPFA'dan kaynaklandığı söylenebilir çünkü CPCPFA'nın UV grafiğinden (Şekil 3.1) bu bölgenin soğurma bölgesi olduğu görülmektedir. Spektrumun 450 nm üzerindeki bölgesinde katkı P3HT'den kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.9 İncelenen organik güneş pillerinin IPCE sonuçları

Şekil 3.9'da IPCE grafiğinden görüldüğü gibi taşıyıcı yük üretimine hem CPCPFA hem de P3HT katkıda bulunmaktadır. AM1.5 100 mW/cm² şiddeti altında aygıttan geçen kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), gelen fotonun akı yoğunluğuna [$F(\lambda)$], $IPCE(\lambda)$ ve gelen ışığın dalga boyuna [$d(\lambda)$] bağlı olarak integre edilerek:

$$J_{sc} = \int e F(\lambda) IPCE(\lambda) d(\lambda) \quad (3.3)$$

biçiminde hesaplanmaktadır [83]. Burada e , elektronun yüküdür.

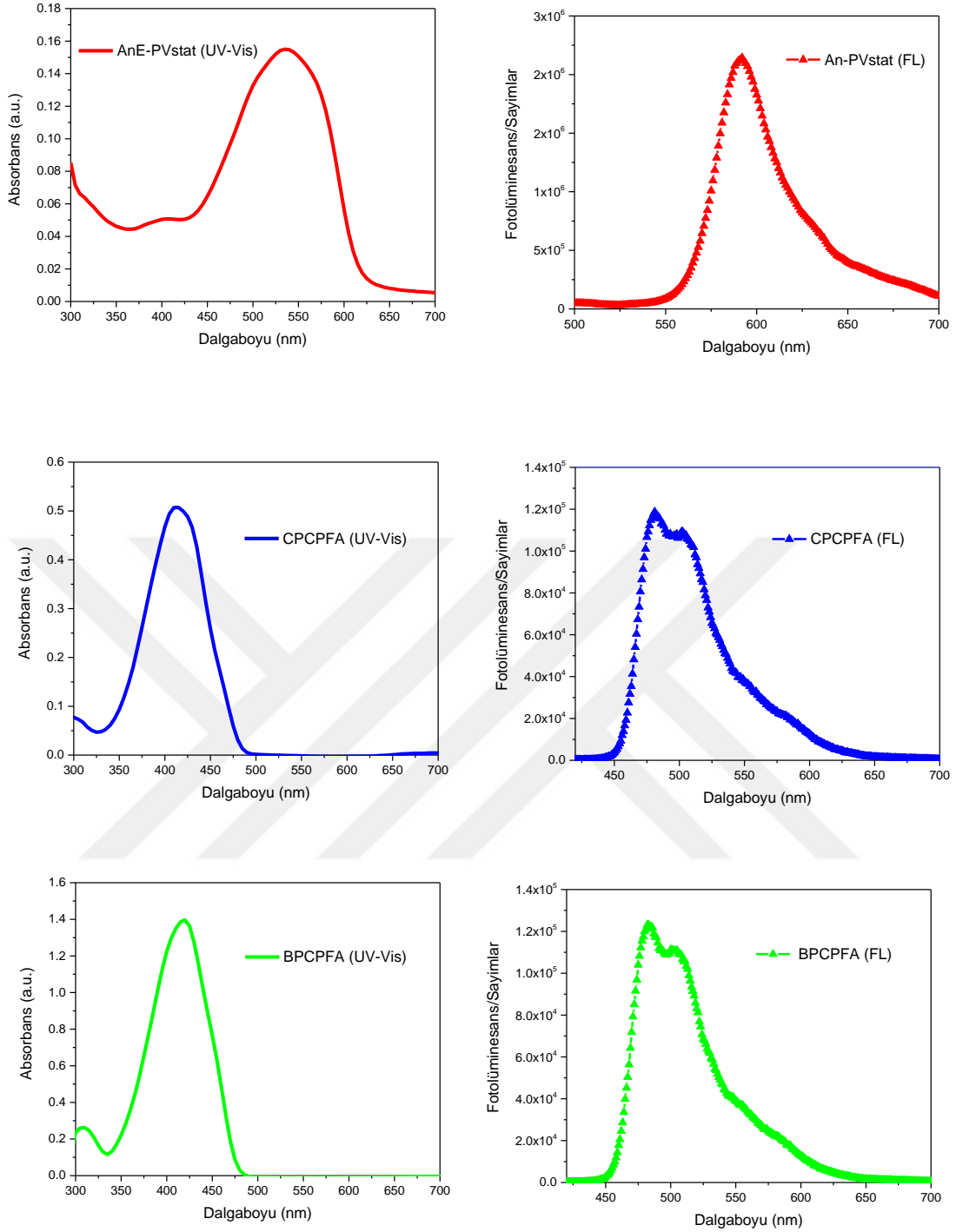
Fotovoltaik sonuçlarda elde edilen kısa devre akımları ile kıyaslamak amacı ile IPCE değerleri kullanılarak J_{sc} 'ler hesaplanmıştır. Tavlama işlemi uygulanmış P3HT:CPCPFA (1:1) aygıtlar için IPCE akım yoğunluğu 0.37 mA/cm² olarak hesaplanırken, tavlama işlemi uygulanmamış P3HT:CPCPFA (1:1) aygıtlar için IPCE akım yoğunluğu 0.32 mA/cm² olarak hesaplanmıştır. P3HT:CPCPFA'nın (1:2) hem tavlama işlemi uygulanmış hem de uygulanmamış aygıtları için IPCE akım yoğunluğu 0.38 mA/cm² olarak hesaplanmıştır. Fotovoltaik sonuçlarda elde edilen J_{sc} değerleri ile IPCE datalarından hesaplanan J_{sc} değerleri arasında en fazla %11'lik bir fark gözlenmiştir. I-V ölçümleri glovebox içerisinde azot ortamında ölçülmüş ancak IPCE ölçümleri hava ortamında alınmıştır. Bundan dolayı hava ortamının aygıt performansı üzerinde negatif etki yarattığı söylenebilir.

3.2 AnE-PVstat Donör Malzemesi ile Birlikte Fulleren İçermeyen CPCPFA ve 2-(4-bromophenyl)-3-{5-[2-cyano-2-phenylethenyl]furan-2-yl}acrylonitrile (BPCPFA, 3) Molekülleri Akseptör Olarak Kullanılarak Organik Fotovoltaik Aygıt Üretimi

Fulleren içermeyen ciano (CN) içeren CPCPFA ve BPCPFA akseptör malzemeleri ile birlikte donör malzeme olarak AnE-PVstat kopolimeri kullanılarak organik güneş pilleri üretilmiştir. Bugüne kadar AnE-PVstat donör malzemesi kullanılarak, organik fotovoltaik aygıt üretilen tüm bilimsel çalışmalarda akseptör olarak fulleren türevi malzemeler kullanılmıştır [84-91]. Bu çalışmada, ilk kez AnE-PVstat kopolimeri ile birlikte fulleren içermeyen malzemeler kullanılarak, hem geleneksel, hem de tersine çevrilmiş organik güneş pili üretimi amaçlanmıştır. Organik güneş pilleri üretilmeden önce, aygıt yapımında kullanılacak olan AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA moleküllerinin yapılarının, spektroskopik ve elektronik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır.

3.2.1 AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri için Deneysel UV-Vis ve Fotoluminesans (FL) Ölçümleri

Organik güneş pili üretiminde kullanılacak olan AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA moleküllerinin elektronik yapılarını ve soğurma aralıklarını anlayabilmek için UV-Vis ve Fotoluminesans (FL) ölçümleri yapılmıştır. AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA malzemeleri ayrı ayrı diklorobenzen çözücüsü içerisinde çözünüp 3 ml hacmindeki transparan küvet içerisine alınarak , UV-Vis ve FL ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.10'da AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA için deneysel ölçümlerden elde edilen UV ve FL spektrumları gösterilmektedir. AnE-PVstat için maksimum UV spektrum piki 536 nm'de görülmektedir. AnE-PVstat malzemesi güneş ışınının en şiddetli olduğu dalga boyuna (550 nm) çok yakın spektrumda güçlü bir soğurma özelliğine sahiptir, bu durum organik güneş pillerinin verimi için önem arz etmektedir. CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için maksimum UV spektrum pikleri sırasıyla 413 nm ve 419 nm'dedir.



Şekil 3.10 AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri için Deneysel UV-Vis ve Fotolüminesans (FL) spektrumları

Şekil 3.10'da AnE-PVstat, CPCPFA ve BPCPFA için Fotolüminesans (FL) spektrumlarına bakıldığında, moleküller için yayılan dalga pikleri sırasıyla 592 nm, 481 nm ve 482 nm olarak görülmektedir. Buradan üç molekül için de yayılan dalga boylarının soğurulan dalga boylarından büyük olduğu, bunun sonucunda kırmızıya kayma durumunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

UV-Vis spektrumlarından moleküllerin optik bant enerji aralığı (E_g) :

$$E_g (eV) = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda (nm)} \quad (3.4)$$

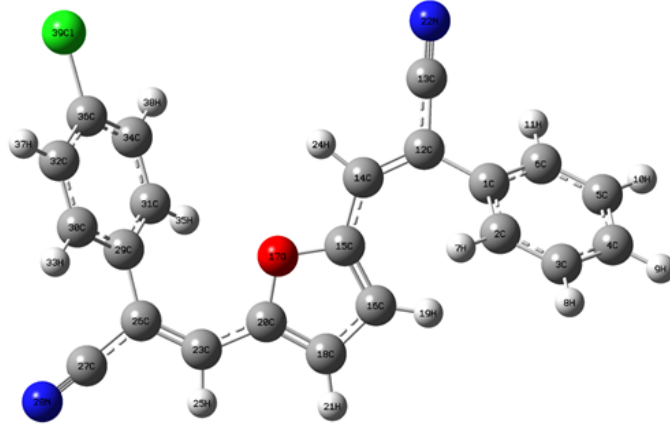
kullanılarak hesaplanabilir. Burada E_g ; optik bant aralığını (eV), h ; Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ j s), f ; ışığın frekansı, C ; ışık hızı ve λ ; nanometre (nm) biriminde Y eksenin sıfır olduğu durumda, X ekseninde soğurma kıyasına karşılık gelen dalgaboyunu ifade etmektedir.

AnE-PVstat kopolimerinin UV spektrumundan Denklem 3.4 kullanılarak optik bant aralığı 2,0 eV olarak hesaplanmıştır. Egbe ve arkadaşlarının 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada, AnE-PVstat'ın klorobenzende çözünerek ölçülen UV-Vis spektrumundan, çözelti formu için optik bant aralığı 2,1 eV, ince film formu için optik bant aralığı 1,9 eV olarak hesaplanmıştır [84] . AnE-PVstat için elde edilen UV spektrumlarının ve optik bant aralıklarının literatürde yapılan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. AnE-PVstat için ölçülen ve literatürden elde edilen optik bant aralıkları arasındaki küçük farkların, çözücü etkisinden kaynaklandığı söylenebilir. **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için elde edilen UV spektrumlarından, optik bant aralıkları sırasıyla 2,58 eV ve 2,60 eV olarak hesaplanmıştır.

3.2.2 HOMO-LUMO Analizleri

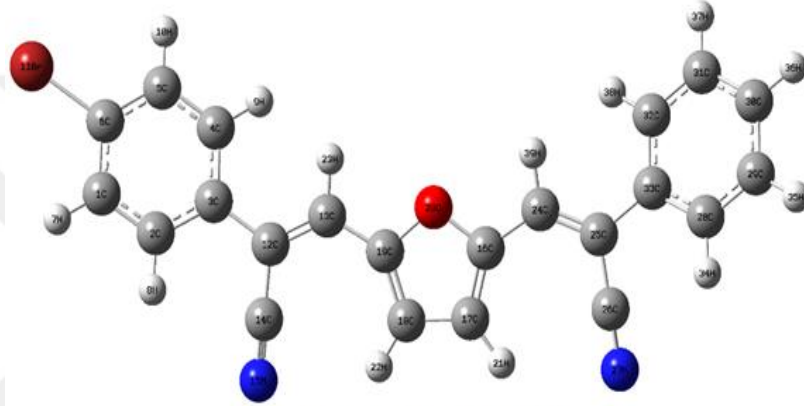
3.2.2.1 DFT Metodu Kullanılarak CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri İçin HOMO-LUMO Hesaplamaları

CPCPFA ve **BPCPFA** moleküllerinin DFT metodu ile birlikte B3LYP modeli kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde optimizasyonlar yapılarak, HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, Gaussian 09 W paket programı ile birlikte GaussView 5 moleküler görsel programı kullanılarak yapılmıştır [73,74]. Şekil 3.11'de **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin optimize edilmiş yapıları ve taban durum enerjileri gösterilmektedir [83,92].



E = -1491.02425563 a.u.

CPCPFA

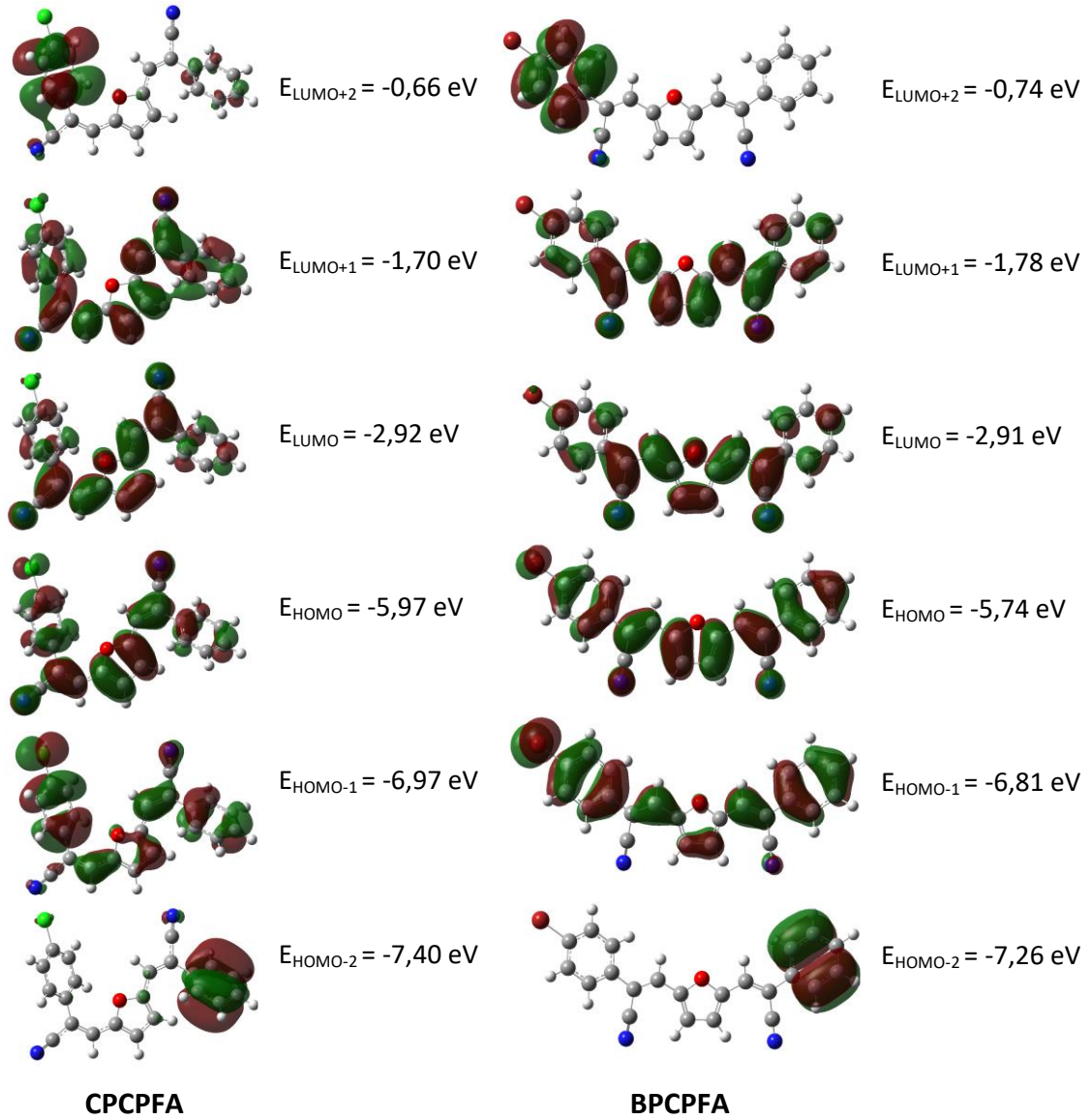


E = -3602.54536527 a.u.

BPCPFA

Şekil 3.11 **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde optimize edilmiş taban durum yapıları ve enerjileri

Şekil 3.11’de görüldüğü gibi **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin elementel olarak yapıları arasındaki fark, halojen grubunda olan Klor (Cl) ve Brom (Br) elementlerinin farklı olmasıdır. Ciyano grubu içeren bu moleküllerin temel yapısı dizayn edilirken, farklı halojen grubu atomların yapı üzerindeki etkilerinin incelenmesi düşünülmüştür. Şekil 3.12’de **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) setinde hesaplanmış olan HOMO-LUMO enerjileri ve moleküler orbital sınırları gösterilmektedir [83,92].



Şekil 3.12 **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G(d) temel setinde hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbital sınırları

Şekil 3.12’de görüldüğü gibi, yapılan DFT hesaplamaları sonucunda **CPCPFA** molekülü için HOMO enerji seviyesi $E_{HOMO} = -5,97 \text{ eV}$, LUMO enerji seviyesi $E_{LUMO} = -2,92 \text{ eV}$, **BPCPFA** molekülü için HOMO enerji seviyesi $E_{HOMO} = -5,74 \text{ eV}$, LUMO enerji seviyesi $E_{LUMO} = -2,91 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri neredeyse aynı iken, HOMO enerji seviyeleri arasında 0,23 eV’lik bir fark görülmektedir. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinde bulunan Cl ve Br halojen grubu atomlarının elektronegatiflik özelliğine bağlı olarak, moleküler orbital enerji aralıklarının (HOMO-LUMO enerji seviyeleri farkı) değiştiği görülmüştür. Yüksek

elektronegatiflik özelliğe sahip Cl atomunun bulunduğu **CPCPFA** molekülü için HOMO-LUMO enerji farkı 3,05 eV, daha düşük elektronegatifliğe sahip Br atomunun bulunduğu **BPCPFA** molekülü için HOMO-LUMO enerji farkı 2,83 eV olarak hesaplanmıştır. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinde bulunan halojen grubu atomların, elektronegatiflik özellikleri arttığında, moleküler orbital enerji aralıklarının da arttığı görülmüştür [93].

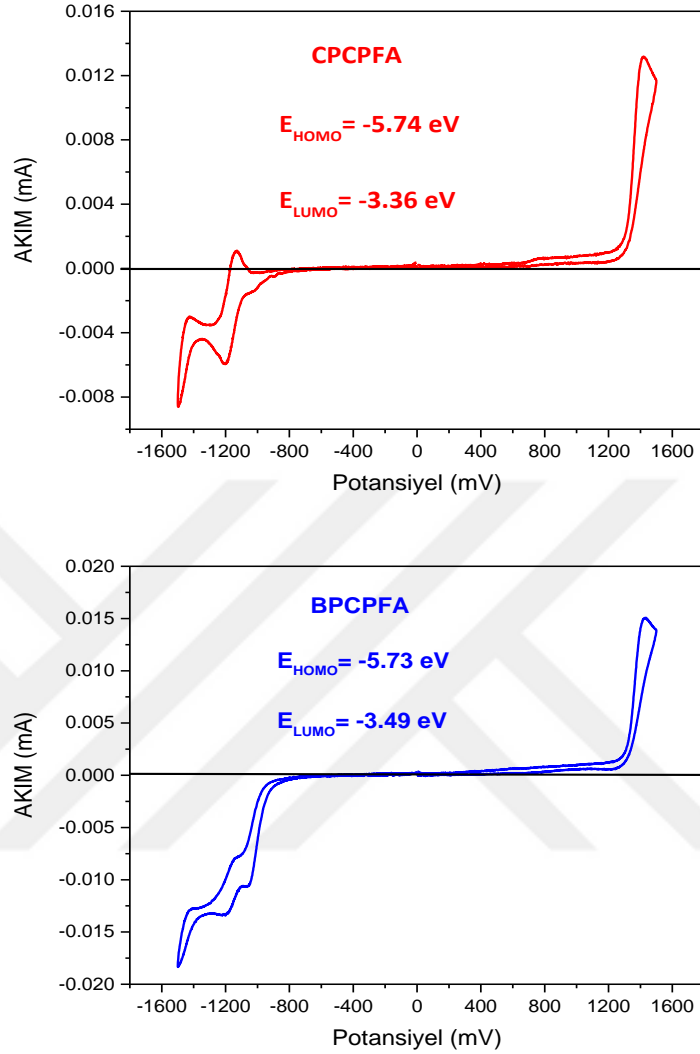
3.2.2.2 Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak CPCPFA ve BPCPFA Molekülleri İçin Deneysel olarak HOMO-LUMO Analizleri

CPCPFA ve **BPCPFA** molekülleri için elektrokimyasal yöntemler kullanılarak HOMO-LUMO enerjileri araştırıldı. Deneysel ölçümler, Potansiyostat cihazında 10 mV s⁻¹ tarama aralığı ile yapıldı. Dimetilformamid (DMF) çözücüsü içerisinde 0.1 Molar Tetra (n-bütül) amonyum heksafluorofosfat (n-Bu₄NPF₆) elektroliti hazırlandı. **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri ayrı ayrı hazırlanan 10 ml n-Bu₄NPF₆ elektroliti içerisinde çözüldü. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak Platin (Pt) levha ve karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel kullanıldı. Moleküllerin indirgenme (redüksiyon) ve yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonlarından elde edilen pikler aracılığıyla HOMO-LUMO enerjileri aşağıdaki eşitliklerden yararlanarak hesaplanmıştır [94].

$$E_{HOMO} = - \left[E_{OX}^{onset} - E_{Fc/Fc^+}^{onset} \right] - 4.8 \text{ eV} \quad (3.5)$$

$$E_{LUMO} = - \left[E_{RED}^{onset} - E_{Fc/Fc^+}^{onset} \right] - 4.8 \text{ eV} \quad (3.6)$$

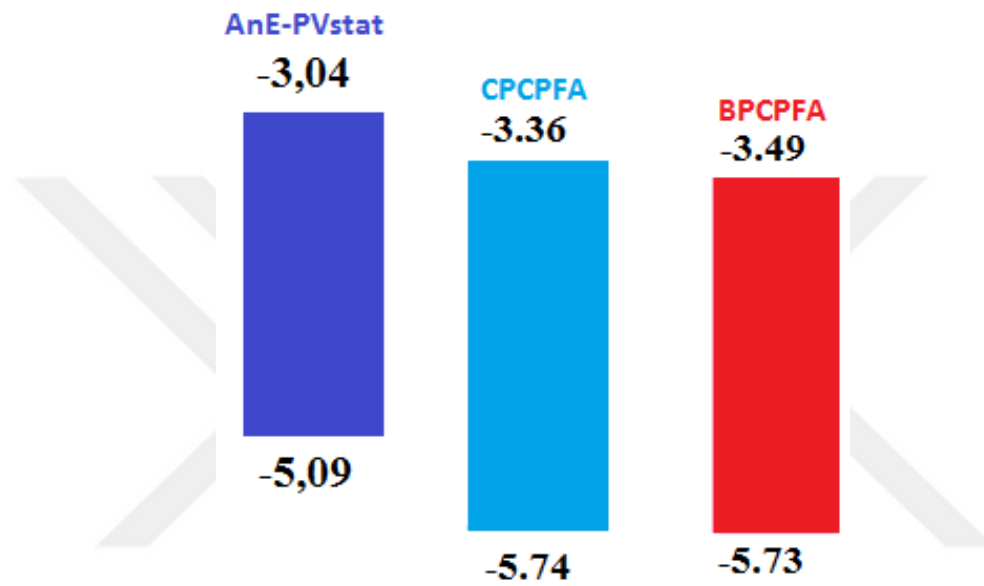
Burada E_{OX} ve E_{RED}, sırasıyla moleküllerde elektronun yükseltgenmeye ve indirgenmeye başladığı durumlardaki, Ag/AgCl elektrota karşı potansiyel değerlerini ifade etmektedir. E_{Fc/Fc+}, ferrosenin Ag/AgCl elektrota karşı yükseltgenme potansiyeli ve 4.8 eV ferrosenin vakum seviyesine karşı HOMO enerji seviyesi olarak tanımlanmaktadır [94]. Şekil 3.13'de **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için potansiyostat cihazı kullanılarak elde edilen indirgenme-yükseltgenme durumları, denklem 3.5 ve denklem 3.6 kullanılarak hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 3.13 **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için 10 mV s^{-1} tarama aralığı ile elde edilen döngüsel voltamogramlar. Ölçümlerde, elektrolit olarak DMF/n-Bu₄NPF₆, referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak Platin (Pt) levha ve karşıt elektrot olarak Platin (Pt) tel kullanılmıştır.

Ferrosenin n-Bu₄NPF₆ elektroliti içerisinde çözünerek alınan elektrokimyasal ölçümleri sonucunda, $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,37$ Volt olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.13'deki dönüşümlü voltametri (CV) grafiklerinden, **CPCPFA** molekülü için $E_{\text{OX}} = 1,31$ V ve $E_{\text{RED}} = -1,07$ V olarak ölçülmüştür. Denklem 3.5 ve denklem 3.6'dan **CPCPFA**'nın HOMO-LUMO enerji seviyeleri $E_{\text{HOMO}} = -5,74$ eV ve $E_{\text{LUMO}} = -3,36$ eV olarak hesaplanmıştır. **BPCPFA** molekülünde $E_{\text{OX}} = 1,30$ V ve $E_{\text{RED}} = -0,94$ V olarak ölçülmüş ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri sırasıyla $E_{\text{HOMO}} = -5,73$ eV ve $E_{\text{LUMO}} = -3,49$ eV olarak hesaplanmıştır.

Literatürde, AnE-PVstat donör malzemesi için yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda, HOMO enerji seviyesi -5,09 eV, LUMO enerji seviyesi -3,04 eV olarak verilmektedir [85]. AnE-PVstat malzemesi için ölçülen UV-Vis spektrumundan elde edilen 2,0 eV optik bant aralığı, literatürde elde edilen 2,05 eV elektronik bant aralığı ile uyum göstermektedir [85]. Şekil 3.14’de **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için yapılan elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen ve AnE-PVstat için literatürden [85] alınan deneysel HOMO-LUMO diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 3.14 AnE-PVstat için literatürden, **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için elektrokimyasal deneyler sonucunda eV olarak elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyeleri

CPCPFA ve **BPCPFA** molekülleri için deneysel ölçümler sonucunda elde edilen elektronik bant aralıkları sırasıyla, 2,38 eV ve 2,24 eV olarak hesaplanmıştır. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin UV spektrumundan, optik bant aralıkları sırasıyla, 2,58 eV ve 2,60 eV olarak hesaplanmıştır. Optik ve elektronik bant aralıkları arasında küçük farklılıkların, UV ölçümlerinin DCB ve elektrokimyasal ölçümlerin DMF içerisinde alınmasına atfedilebilir.

Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, elektronegatif özelliği yüksek olan Cl atomunun bulunduğu **CPCPFA** molekülünün bant aralığının, içerisinde daha düşük elektronegatiflik özelliğe sahip Br atomu bulunan **BPCPFA** molekülünün bant aralığından büyük olduğu görülmüştür. Teorik hesaplamalar sonucunda, HOMO-LUMO bant aralıklarının moleküllerde bulunan halojen grubu Cl ve Br atomlarının

elektronegatiflik özelliklerine bağlı olarak değiştiğini, deneysel elektrokimyasal sonuçlar da desteklemiştir. **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için teorik ve deneysel HOMO-LUMO sonuçlarına bakıldığında, her iki molekül için de teorik hesaplanan HOMO-LUMO seviyelerinin, deneysel HOMO-LUMO seviyelerinin üzerinde olduğu görülmüştür. Literatürde, organik malzemeler için yapılan teorik-deneysel HOMO-LUMO analizi çalışmalarında, genellikle, teorik HOMO-LUMO seviyelerinin deneysel HOMO-LUMO seviyelerinin üstünde olduğu belirtilmektedir [95]. Çünkü teorik hesaplamalar, genellikle vakum ortamında yapılmakta iken, deneysel ortamda kullanılan çözücü, elektrolit ve elektrot gibi parametreler hesaba katılmamaktadır. Buna rağmen, yapılan DFT hesaplamaları sonucunda, deneysel ve teorik HOMO seviyeleri arasında en yüksek 0,23 eV, deneysel ve teorik LUMO seviyeleri arasında en yüksek 0,58 eV fark görülmüştür. Bu durumda DFT'nin, moleküller için yapılan teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyelerinin öngörülmesinde etkili bir yöntem olduğu söylenebilir. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin LUMO enerji seviyelerinin değerleri, AnE-PVstat malzemesinin sahip olduğu LUMO enerji seviyesinin altında kalmakta ve aralarında 0,3 eV'den daha büyük bir fark olduğu Şekil 3.14'de görülmektedir. Bundan dolayı, donör malzemedan, akseptör malzemeye yük geçişinin sağlanabileceği söylenebilir.

3.2.3 Fotovoltaik Çalışmalar

3.2.3.1 AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Geleneksel Güneş Pillerinin Üretimi ve Çözücü Etkisinin İncelenmesi

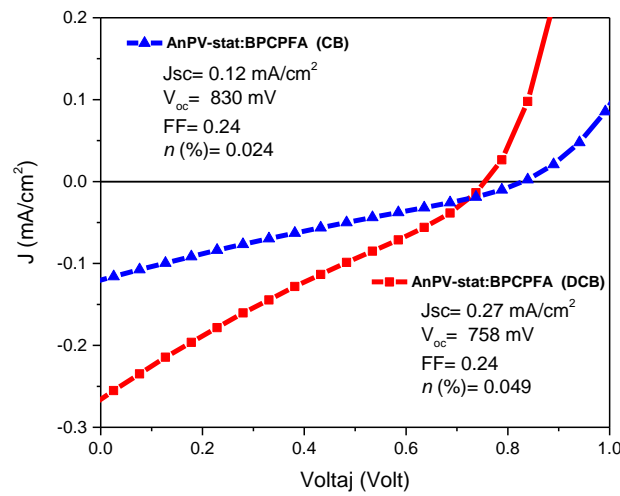
ITO/PEDOT:PSS/AnPV-stat:BPCPFA/Al geometrisinde hacim heteroeklem yapıya sahip organik güneş pilleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Altlık olarak direnci $15 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 'den küçük olan 2,6 cm x 2,6 cm boyutunda ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camlar kullanılmıştır. ITO kaplı camın beşte üçlük kısmı bant ile ortadan kapatılıp, kral çözeltisi olarak adlandırılan HCl:HNO₃:H₂O (4.6: 0.4: 5) karışımı içerisine daldırılarak aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi bittikten sonra bant, ITO yüzeyinden uzaklaştırılmış, distile su, aseton ve izopropanol kullanılarak camlar ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Camlar temizlendikten sonra yüzeylerine, 5 dakika O₂ plazma işlemi uygulanmıştır.

Aktif tabaka olarak kullanılan AnPV-stat:BPCPFA karışımı 1:1 oranında (10mg:10mg) ayrı ayrı 1 ml CB ve 1 ml DCB çözücüleri içerisinde hazırlanmıştır.

PEDOT:PSS, HTL tabakası olarak, ITO kaplı cam üzerine 4000 rpm'de dönel kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır ve 150 °C'de 4dk tavlama işlemi uygulanmıştır. PEDOT:PSS tabakaları üzerine 1000 rpm'de dönel kaplama yöntemi kullanılarak, aktif tabakalar kaplanmıştır. Son olarak, glove box içerisindeki termal buharlaştırma cihazı kullanılarak 4×10^{-6} torr basınçta, üst kontak olarak 100 nm Alüminyum (Al) kaplanmıştır. Üretilen tüm organik fotovoltaiklerin akım-gerilim karakteristikleri, AM1.5 100 mW/cm² şiddete sahip güneş simülatörü altında glove box içerisinde ölçülmüştür.

3.2.3.2 AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu

Hacim heteroeklem yapıya sahip geleneksel organik güneş pilleri ITO/PEDOT:PSS/AnPV-stat:BPCPFA/Al konfigürasyonu kullanılarak üretilmiştir. Aktif tabaka olarak kullanılan AnPV-stat:BPCPFA karışımı 1:1 kütle konsantrasyonunda (10mg:10mg), ayrı ayrı CB ve DCB çözücüleri kullanılarak, çözücü değişiminin aygıt verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Şekil 3.15'de CB ve DCB çözücüleri kullanılarak, aynı konsantrasyonda hazırlanan AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakası ile üretilen geleneksel organik güneş pilleri için aydınlık altında elde edilen J-V karakteristikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.15 CB ve DCB çözücüleri kullanılarak hazırlanan AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakası ile üretilen geleneksel organik güneş pilleri için elde edilen J-V grafiği

Şekil 3.15’de görüldüğü gibi CB çözücüsü kullanılarak hazırlanan AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakası için üretilen aygıtın, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) $0,12 \text{ mA/cm}^2$, açık devre gerilimi (V_{oc}) 830 mV , dolgu faktörü (FF) $0,24$ ve güç dönüşüm verimi (η) $\% 0,024$ olarak hesaplanmıştır. DCB çözücüsü kullanılarak hazırlanan AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakası için üretilen aygıtın, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) $0,27 \text{ mA/cm}^2$, açık devre gerilimi (V_{oc}) 758 mV , dolgu faktörü (FF) $0,24$ ve güç dönüşüm verimi (η) $\% 0,049$ olarak hesaplanmıştır.

Aktif tabakalar için farklı çözücüler kullanılarak üretilen aygıtların fotovoltaik parametrelerinden, DCB çözücüsünün aygıt verimi üzerindeki etkisinin, CB çözücüsünün etkisine kıyasla neredeyse iki kat daha iyi olduğu görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak, bir sonraki kısımda farklı aygıt yapısı kullanılarak üretilecek olan organik güneş pilleri için kullanılacak aktif tabakalarda çözücü olarak DCB kullanılmıştır.

3.2.3.3 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin Üretimi

CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için daha önceki kısımlarda geleneksel yapıda organik güneş pilleri üretildi. Bu kısımda, ITO/ZnO/ Aktif Tabaka /MoO₃/Ag yapısında tersine çevrilmiş organik güneş pilleri üretilerek, aygıt verimlerinin geleneksel yapıda üretilen pillere kıyasla iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu yapıda, çinko oksit (ZnO), elektron taşıyan tabaka (ETL), Molibdenyum oksit (MoO₃), deşik taşıyan tabaka (HTL) olarak kullanılmaktadır. ITO kaplı camların aşındırılma ve temizlenme süreci bir önceki bölümde anlatılmıştır.

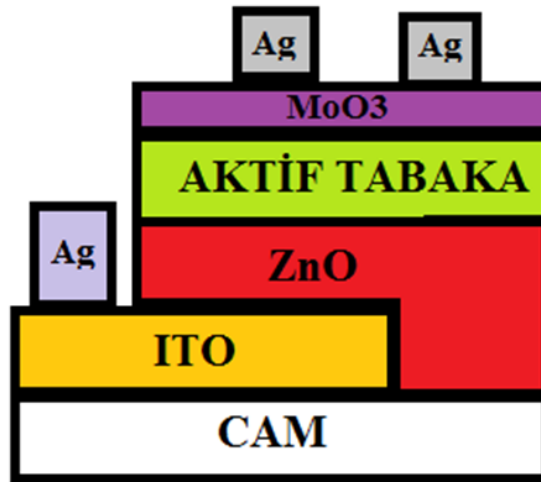
ZnO hazırlanışı ve kaplanması: ZnO çözeltisi, 1 gram çinko asetat dihidrat ($[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2].2\text{H}_2\text{O}$) üzerine manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık uygulanmadan 10 ml 2-metoksiethanol damlatılarak eklendikten sonra, 0,28 gram ethanolamine eklenerek sentezlenmiştir [96,97]. Hazırlanan ZnO çözeltisi, sıcaklık uygulanmadan 12 saat manyetik karıştırıcı üzerinde karışıma bırakılmıştır. ZnO ince filmler, sol-jel yöntemi ile dönel kaplama sistemi kullanılarak, 5000 rpm de kaplanmıştır. ZnO ince filmler kaplandıktan sonra 150°C ’de 20 dk ısı işlem uygulanmıştır.

Aktik tabakaların hazırlanışı ve kaplanması: AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA karışımları 1:1 (10mg:10mg) kütle konsantrasyonları kullanılarak, ayrı ayrı 1 ml DCB

çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltiler, sıcaklık uygulanmadan, manyetik karıştırıcı üzerinde 12 saat karışıma bırakılmıştır. Aktif tabakalar, dönel kaplama sistemi kullanılarak 1000 rpm'de kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin bir kısmına glove box içerisinde 105 °C'de 5 dk ısıl işlem uygulanmıştır.

Molibdenyum oksit (MoO₃) ve gümüş (Ag) kaplanması: Termal buharlaştırma sistemi kullanılarak 4x10⁻⁶ Torr basınçta 10 nm MoO₃ kaplandıktan sonra, 100 nm Ag kaplanmıştır.

Üretilen tüm tersine çevrilmiş organik fotovoltailerin akım-gerilim karakteristikleri, AM1.5 100 mW/cm² şiddete sahip güneş simülatörü altında glove box içerisinde ölçülmüştür. Hazırlanan tersine çevrilmiş hacim heteroeklem yapıya sahip organik güneş hücresinin konfigürasyonu Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



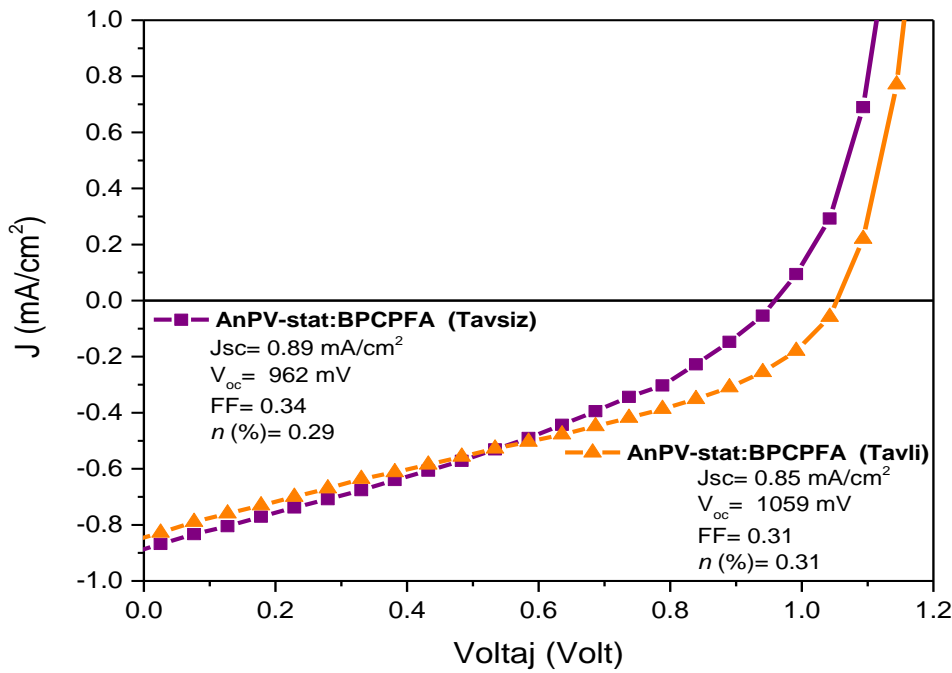
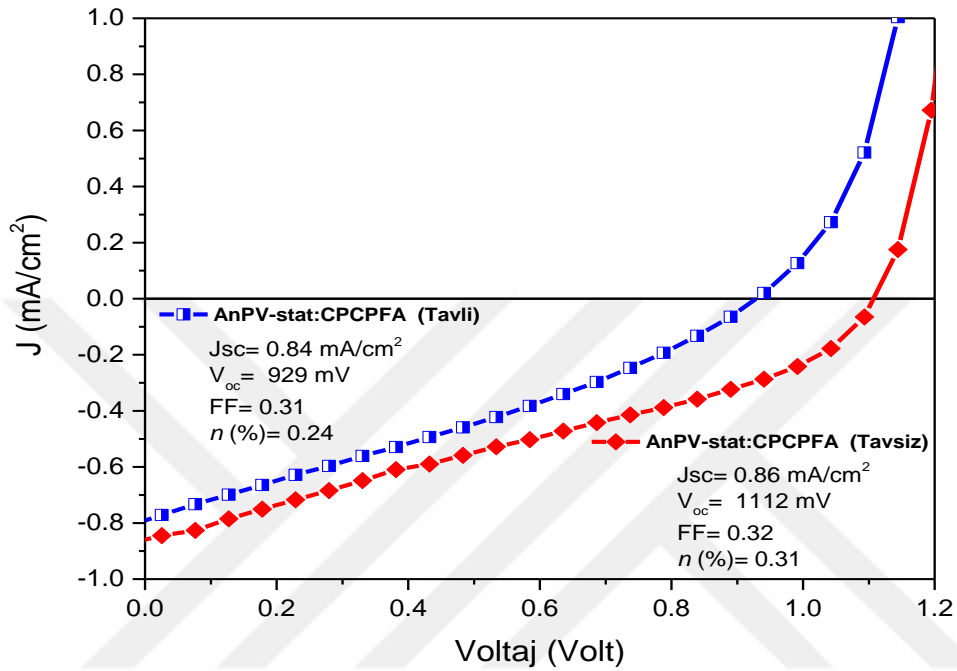
Şekil 3.16 Tersine çevrilmiş hacim heteroeklem organik güneş pilinin geometrik yapısı

3.2.3.4 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu

Tersine çevrilmiş organik güneş pilleri ITO/ZnO/Aktif Tabaka/MoO₃/Ag geometrisinde üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Geleneksel organik güneş pilleri üretilirken kullanılan konsantrasyonun aynısı tersine çevrilmiş tipte yapılar için de kullanılmıştır. Konsantrasyon sabit tutularak, geleneksel ve tersine çevrilmiş tipte üretilen aygıtların fotovoltaiik performansları kıyaslanmıştır. Aktif tabaka olarak, AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA karışımları, 1:1 konsantrasyonunda, 1 ml DCB çözücüsü içerisinde ayrı ayrı hazırlanmıştır. AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları

kullanılarak ayrı ayrı üretilen tersine çevrilmiş organik güneş pillerinin bir kısmına ısı işlem uygulanarak, aygıt performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.17’de AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtlar için aydınlık altında elde edilen J-V karakteristikleri ve fotovoltaik parametreler verilmektedir.



Şekil 3.17 Donör akseptör oranı 1:1 olan AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları için tavsız ve tavlı aygıtların J-V karakteristikleri

Şekil 3.17’de J-V karakteristiklerinden görüldüğü gibi, aktif tabaka olarak **AnPV-stat:CPCPFA** karışımının kullanıldığı, tavlama işlemi uygulanmamış aygıt için fotovoltaik parametreler, $J_{sc} = 0,86 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1112 \text{ mV}$, $FF = 0,32$ ve $\eta = \% 0,31$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde hazırlanan bir diğer aygıtta aktif tabakaya tavlama işlemi uygulandığında elde edilen fotovoltaik parametreler; $J_{sc} = 0,84 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 929 \text{ mV}$, $FF = 0,31$ ve $\eta = \% 0,24$ olarak hesaplanmıştır.

AnPV-stat:BPCPFA karışımının kullanıldığı, aktif tabakaya tavlama işlemi uygulanmamış aygıtta $J_{sc} = 0,89 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 962 \text{ mV}$, $FF = 0,34$ ve $\eta = \% 0,29$ olarak hesaplanmıştır. Aynı aygıtta aktif tabakaya tavlama işlemi uygulandığında elde edilen fotovoltaik parametreler; $J_{sc} = 0,85 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1059 \text{ mV}$, $FF = 0,31$ ve $\eta = \% 0,31$ olarak hesaplanmıştır.

AnPV-stat:CPCPFA karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı aygıtların fotovoltaik parametrelerinden görüldüğü üzere, uygulanan ısı işlemi hem akım yoğunluğunu hem de açık devre gerilimini azalttığı görülmektedir. **AnPV-stat:BPCPFA** karışımı için ise uygulanan ısı işlemi, açık devre gerilimini küçük oranda artırırken akım yoğunluğunu yaklaşık olarak aynı oranda azalttığı görülmektedir. Bundan dolayı, ısı işleminin **AnPV-stat:BPCPFA** karışımının kullanıldığı aygıtta, fotovoltaik performans üzerinde etki göstermediği söylenebilir.

Fulleren içermeyen **CPCPFA** akseptör molekülünün, AnPV-stat ko-polimeri ile birlikte kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş organik pillerinin en yüksek verim değeri $\eta = \% 0,31$, aynı akseptör malzeme ile birlikte P3HT donör malzemesi kullanılarak üretilen geleneksel organik pillerinin en yüksek verim değeri olan $\eta = \% 0,115$ ’in, yaklaşık olarak üç katı kadar olduğu görülmüştür [83].

Benzer şekilde, **BPCPFA** akseptör molekülü ile birlikte AnPVstat kopolimeri kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş organik güneş hücrelerinin en yüksek verim değeri $\eta = \% 0,31$ ’in, aynı donör ve akseptör malzemeler kullanılarak üretilen geleneksel organik pillerinin verim değeri olan $\eta = \% 0,049$ ve aynı zamanda **BPCPFA**’in akseptör P3HT’nin donör malzeme olarak kullanıldığı geleneksel organik güneş pillerinin en yüksek verim değeri olan $\eta = \% 0,051$ değerlerine kıyasla yaklaşık altı kat daha iyi olduğu görülmektedir [92].

Organik fotovoltaik çalışmalarının birçoğunda, serbest yük taşıyıcılarının oluştuğu eksiton ayrılması sürecinde enerji kaybının minimize edilerek, V_{oc} değerinin maksimum hale getirilmesi hedeflenmektedir [98,99]. V_{oc} değerini belirleyen temel parametrelerin başında, aygıtta kullanılan donör malzemenin HOMO seviyesi ve akseptör malzemenin LUMO seviyesi gelmektedir [58]. Bu durumda, denklem 3.1'den yararlanarak aygıttaki açık devre gerilimi kaybı (ΔV_{oc}) [58]:

$$\Delta V_{oc} = \left[\left(\frac{1}{e} \right) \left[\left(E_{Donor}^{HOMO} \right) - \left(E_{Akseptor}^{LUMO} \right) \right] - 0.3 \text{ V} \right] - V_{oc} \text{ Volt} \quad (3.7)$$

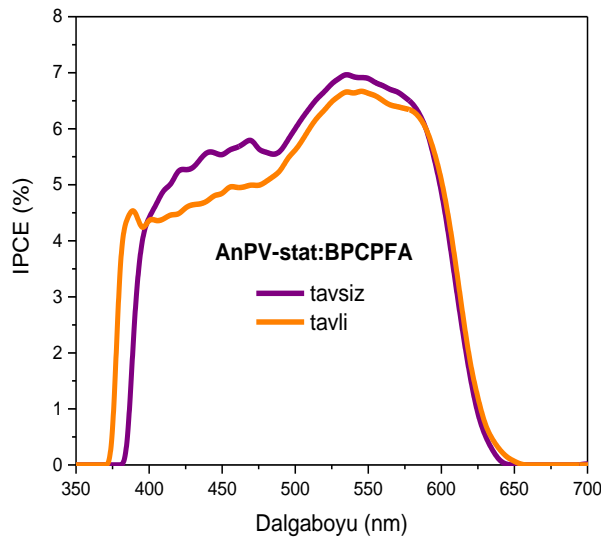
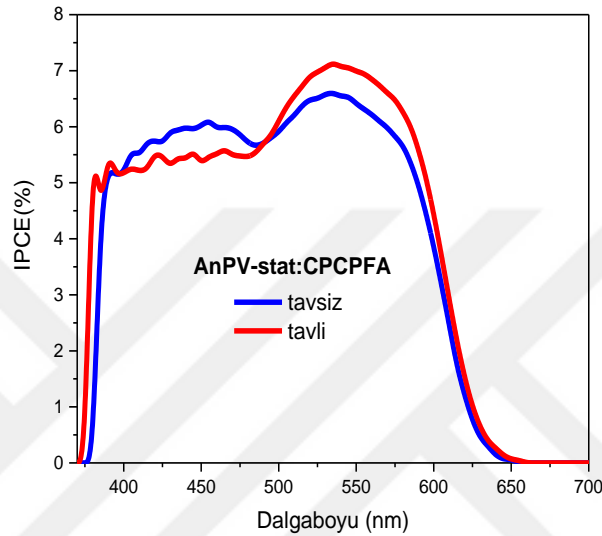
şeklinde ifade edilebilir. Burada V_{oc} , aygıttaki açık devre gerilimini temsil etmektedir. Üretilen aygıtlar için elde edilen kayıp V_{oc} değerleri denklem 3.7 kullanılarak hesaplanabilir.

Bu çalışmada **AnPVstat** donör malzemesi'nin HOMO seviyesi, **CPCPFA** ve **BPCPFA** akseptörlerinin LUMO'ları ve üretilen aygıtlardan elde edilen V_{oc} değerleri denklem 3.7 kullanılarak açık devre gerilimi kayıpları hesaplanmıştır. **AnPVstat:CPCPFA** karışımı için üretilen aygıtlarda, aktif tabakanın tavsız ve tavlı olduğu durumlar için V_{oc} kayıpları sırasıyla, yaklaşık olarak 0,32 ve 0,50 volt olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, **AnPVstat:BPCPFA** için üretilen aygıtlarda, aktif tabakanın tavsız ve tavlı olduğu durumlar için V_{oc} kayıpları sırasıyla, yaklaşık olarak 0,34 ve 0,24 volt olarak hesaplanmıştır. Üretilen aygıtlar için hesaplanan V_{oc} kayıpları, literatürde fulleren içermeyen akseptör moleküller kullanılarak üretilen birçok fotovoltaik aygıttaki V_{oc} kaybından daha düşüktür [100-103].

Bu çalışmada fulleren içermeyen CPCPFA ve BPCPFA akseptör molekülleri ile birlikte AnPVstat ko-polimerinin donör olarak kullanıldığı aygıtlardan elde edilen en yüksek açık devre gerilimi olan $V_{oc} = 1112$ mV değeri, literatürde bugüne kadar AnPVstat kopolimeri ile birlikte fulleren tipli akseptör malzemeler kullanılarak üretilen aygıtların açık devre gerilimi değerlerinden yaklaşık olarak yüzde kırk (%40) daha fazladır [85,90,91]. Bu durum, fulleren içermeyen malzemeler üzerinde araştırmalar yapılmasındaki motivasyonu arttırmaya devam etmektedir.

3.2.3.5 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin IPCE Karakterizasyonu

AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA karışımlarının aktif tabaka olarak kullanıldığı aygıtların IPCE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.18’de, üretilen fotovoltaik aygıtlar için ölçülen IPCE sonuçlarından elde edilen dalgaboyuna bağlı spektrumlar gösterilmektedir.



Şekil 3.18 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtların IPCE spektrumları

Şekil 3.18’de üretilen aygıtların IPCE grafikleri incelendiğinde, AnPV-stat’ın 536 nm dalga boyu civarında üretilen akıma maksimum derecede katkı sağladığı söylenebilir. Bu durum, AnPV-stat donör malzemesi için Şekil 3.10’da gösterilen UV soğurma

spektrumunun 536 nm'de olması ile desteklenmektedir. Benzer şekilde, CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için verilen UV ve IPCE spektrumları incelendiğinde, fulleren içermeyen moleküllerin 370 nm ile 470 nm arasındaki dalga boylarında fotoakıma katkı sağladıkları görülmektedir.

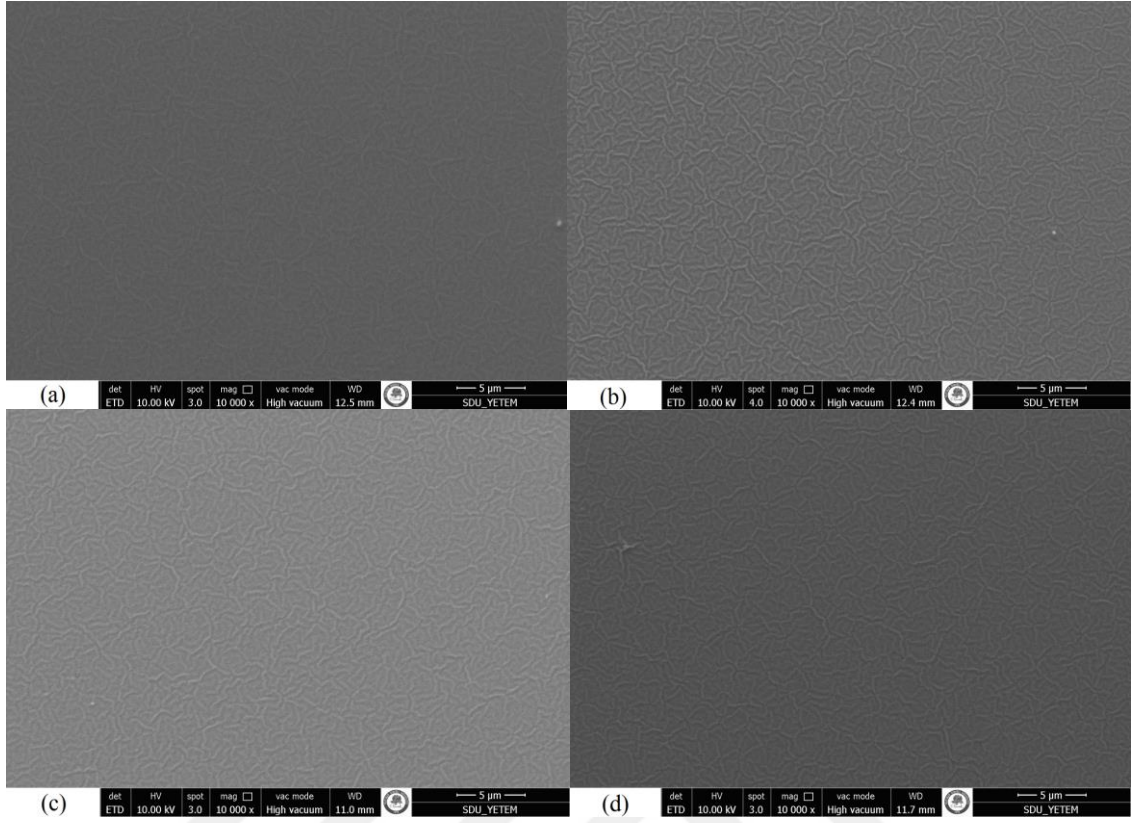
Şekil 3.18'deki **AnPV-stat:CPCPFA** aktif tabakası için üretilen aygıtların IPCE spektrumundan denklem 3.3 kullanılarak hesaplanan foto akım değerleri, ısıtılmış aygıt için; $J_{IPCE} = 0,76 \text{ mA/cm}^2$ ve ısıtılmamış aygıt için $J_{IPCE} = 0,80 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu aygıtlar için J-V grafiklerinden elde edilen kısa devre akım yoğunluğu değerleri ısıtılmamış aygıt için, $J_{sc} = 0,86 \text{ mA/cm}^2$ ve ısıtılmış aygıt için $J_{sc} = 0,84 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

AnPV-stat:BPCPFA karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı aygıtlar için elde edilen IPCE spektrumlarından, ısıtılmamış aygıt için; $J_{IPCE} = 0,78 \text{ mA/cm}^2$ ve ısıtılmış aygıt için $J_{IPCE} = 0,76 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bu aygıtlar için J-V grafiklerinden elde edilen kısa devre akım yoğunluğu değerleri ısıtılmamış aygıt için, $J_{sc} = 0,89 \text{ mA/cm}^2$ ve ısıtılmış aygıt için $J_{sc} = 0,85 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

AnPV-stat:CPCPFA ve **AnPV-stat:BPCPFA** kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtlarda, IPCE spektrumlarından foto akıma katkıda buldukları dalga boylarının, aktif tabakalarda kullanılan moleküllerin UV spektrumlarından elde edilen dalga boylarıyla uyum içerisinde olmaları, hem donör hem akseptör moleküllerin fotovoltaik sistemde etkin olduklarını ifade etmektedir. J-V ve IPCE grafiklerinden elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin uyum içerisinde olması, üretilen aygıtlardan elde edilen fotovoltaik performansların doğruluğunu göstermektedir.

3.2.3.6 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Aktif Tabaka Yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile İncelenmesi

Fotovoltaik aygıtlarda, aktif tabakaların olduğu yüzeylerin morfolojileri aygıt performanslarını etkilemektedir. Bundan dolayı, bu çalışmada üretilen aygıtların aktif tabakalarının yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Üretilen aygıtların aktif tabakaları için çekilen yüzey SEM görüntüleri Şekil 3.19'da verilmektedir.



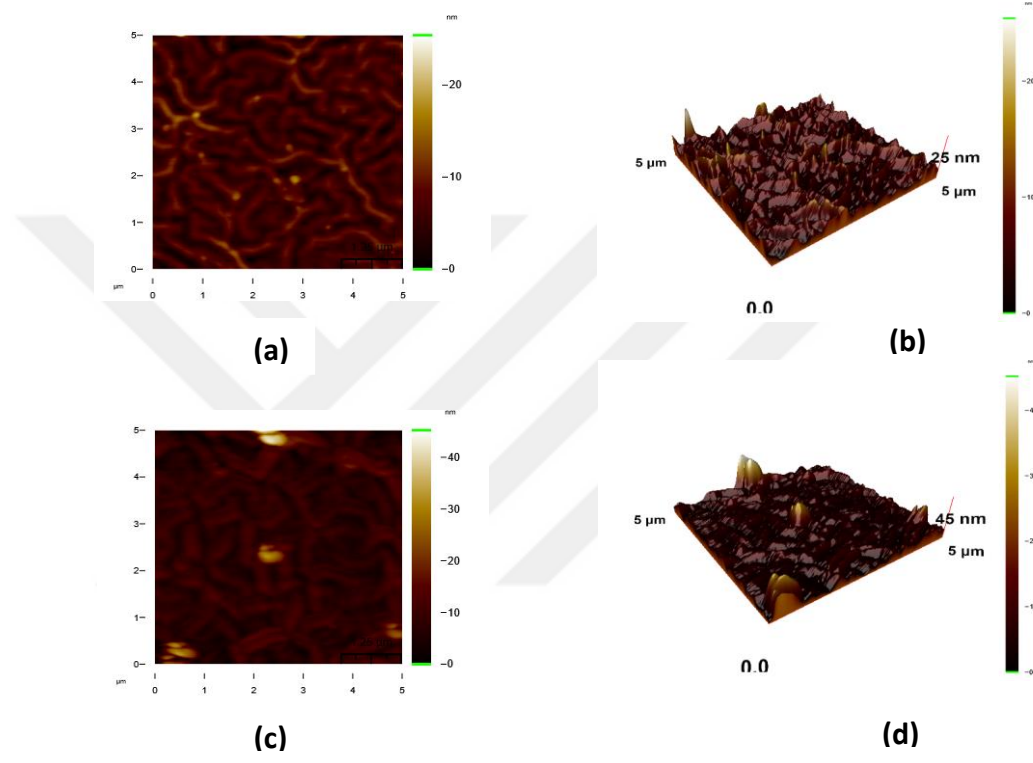
Şekil 3.19 AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakasının (a) tavsız ve (b) tavlı, AnPV-stat:BPCPFA Aktif tabakasının (c) tavsız ve (d) tavlı olduğu durumlar için yüzey SEM görüntüleri

AnPV-stat:CPCPFA ve **AnPV-stat:BPCPFA** aktif tabakaları için alınan yüzey SEM görüntülerinden, filmlerin düzgün kaplandığı, homojen oldukları, yüzeylerin de çatlaklar ve bozulmaların olmadığı görülmektedir. Bütün filmlerde benzer homojenlik özelliği görülmesinden dolayı, yüzey morfolojilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) kullanılarak da yüzeyler incelenmiştir.

3.2.3.7 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA Kullanılan Aygıtların Yüzeylerinin Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) ile İncelenmesi

Hacim heteroeklem yapıya sahip organik güneş pillerinde donör ve akseptör malzemelerin yüzeyleri arasındaki etkileşimler, dikey ya da düzlemsel olmaktan ziyade aktif tabakanın hacmi boyunca rastgele dağılmaktadır. Bundan dolayı, aygıt içerisinde, donör ve akseptör malzemeler, hem alt kontak, hem de üst kontak ile etkileşim halindedir. Elektron-deşik çiftinin (eksiton) verimli bir şekilde ayrışıp kontaklara giderek

yük transferi olayının gerçekleşmesi ve aygıttaki J_{sc} ve FF değerlerinin arttırabilmesi için, aktif tabakanın yüzey morfolojisi önem arz etmektedir. Bu kısımda, AFM cihazı kullanılarak **AnPV-stat:CPCPFA** ve **AnPV-stat:BPCPFA** aktif tabakalarının olduğu aygıtların yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 3.20'de **AnPV-stat:CPCPFA** aktif tabakasının kullanıldığı aygıtlar için $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ tarama alanları ile AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.20 AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakasının ısı işlem uygulanmamış; (a) Tek boyutta, (b) üç boyutta AFM görüntüleri, ısı işlem uygulanmış; (c) Tek boyutta ve (d) üç boyutta AFM görüntüleri

Şekil 3.20'de AFM görüntülerindeki yüzey pürüzlülükleri incelendiğinde, AnPV-stat:CPCPFA karışımının nanometre ölçeğinde olduğu görülmektedir [104]. Hem ısı işlem uygulanmış, hem de uygulanmamış AnPV-stat:CPCPFA filmlerin homojen yapıya sahip oldukları söylenebilir. Çizelge 3.3'de AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakaları için ölçülen AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri verilmektedir.

Çizelge 3.3 AnPV-stat:CPCPFA aktif tabakaları için ölçülen AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri

Aktif Tabaka		Ortalama Pürüzlülük (Ra) (nm)	RMS (Rq) (nm)	Maksimum Rp (nm)
AnPVstat:	Tavsız	1,74	2,19	25,42
CPCPFA	Tavlı	2,35	3,76	45,22

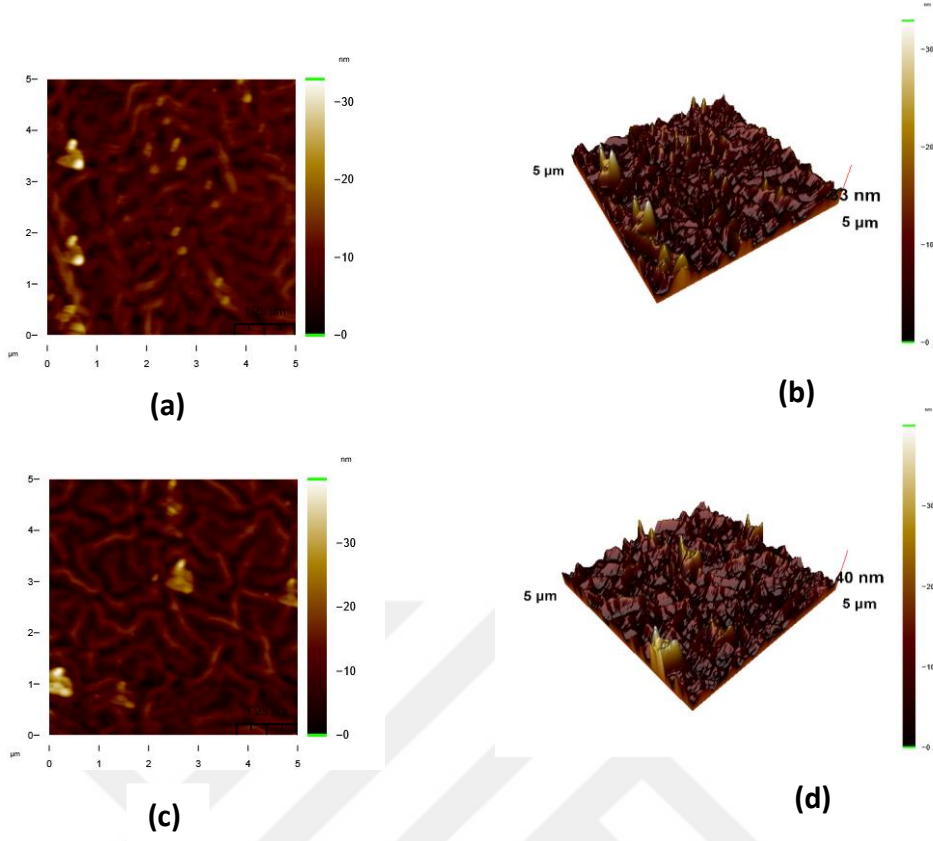
Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi, AnPV-stat:CPCPFA filmlerinin yüzey pürüzlülük RMS değerleri, tavsız film için 2,19 nm ve tavlı film için 3,76 nm olarak ölçülmüştür. Bu değerlerden, hem tavlı hem tavsız AnPV-stat:CPCPFA filmlerinin yüzey morfolojilerinin oldukça pürüzsüz olduğu anlaşılmaktadır. Tavlanmamış film için yüzey pürüzlülük RMS değerinin daha düşük olduğu ve bu durumun aygıtın J_{sc} ve FF değerlerini iyileştirdiği, AnPV-stat:CPCPFA karışımının tavlı ve tavsız olduğu durumları için Şekil 3.17’de verilen fotovoltaik parametrelerden anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.4’de AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakasının kullanıldığı aygıtlar için AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri ve Şekil 3.21’de AFM görüntüleri verilmektedir.

Çizelge 3.4 AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları için ölçülen AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri

Aktif Tabaka		Ortalama Pürüzlülük (Ra) (nm)	RMS (Rq) (nm)	Maksimum Rp (nm)
AnPVstat:	Tavsız	2,32	3,23	32,93
BPCPFA	Tavlı	2,91	4,03	39,99

Çizelge 3.4’de görüldüğü üzere AnPV-stat:BPCPFA filmlerinin yüzey pürüzlülük RMS değerleri, tavsız film için 3,23 nm ve ve tavlı film için 4,03 nm olarak ölçülmüştür. Filmler için elde edilen yüzey morfolojilerinin her iki durum için benzer sonuçlar vermesi, üretilen aygıtların fotovoltaik parametrelerinin yaklaşık olarak aynı olması ile desteklenmektedir.



Şekil 3.21 AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakasının ısı işlem uygulanmamış; (a) Tek boyutta, (b) üç boyutta AFM görüntüleri, ısı işlem uygulanmış; (c) Tek boyutta ve (b) üç boyutta AFM görüntüleri

Fulleren içermeyen akseptör malzemelerde karşılaşılan en büyük problemlerden biri olan çözünürlük problemi, bu çalışmada kullanılan CPCPFA ve BPCPFA molekülleri için elde edilen yüzey morfolojileri ve fotovoltaik sonuçlara dayanarak aşılmış olarak görülmektedir.

3.3 P3HT Donör Malzemesi İle Birlikte Akseptör Olarak Fulleren İçermeyen FTTB Küçük Moleküllü Kullanılarak Farklı Tampon Katmanlara Sahip Tersine Çevrilmiş Tipte Organik Fotovoltaik Aygıtların Üretimi

Bu tez çalışmasının önceki bölümünde siyano (CN) grubu içeren ve fulleren içermeyen farklı iki küçük yeni molekül, teorik olarak dizayn edilip, kimyacı grup tarafından sentezlenerek organik fotovoltaik aygıtlar üretilmişti. Bir önceki çalışmada CN grubu içeren moleküllerin kullanıldığı hem geleneksel, hem de tersine çevrilmiş tipteki organik

fotovoltaik aygıtlar için, literatürde çalışılan fulleren içermeyen fotovoltaik aygıtlar ile rekabet edecek düzeyde yüksek açık devre gerilim değerleri elde edilmiştir [105-108]. Organik fotovoltaiklerde kullanılan donör-akseptör malzemelerin moleküler ağırlıklarının değişmesinin aygıt performanslarını etkilediği bilinmektedir [109-112]. Bundan dolayı, tez çalışmasının bu kısmında, bir önceki kısımlarda kullanılan akseptör malzemelerin moleküler ağırlıklarından daha büyük moleküler ağırlığa sahip olan fulleren içermeyen FTTB akseptör molekülü ile organik fotovoltaik aygıtlar yapılması planlanmıştır.

FTTB molekülü, merkezinde zayıf elektron donör özelliğe sahip fluorene, sağında ve solunda güçlü elektron çekme özelliğine sahip tiyobarbitürik asit içermektedir [113].

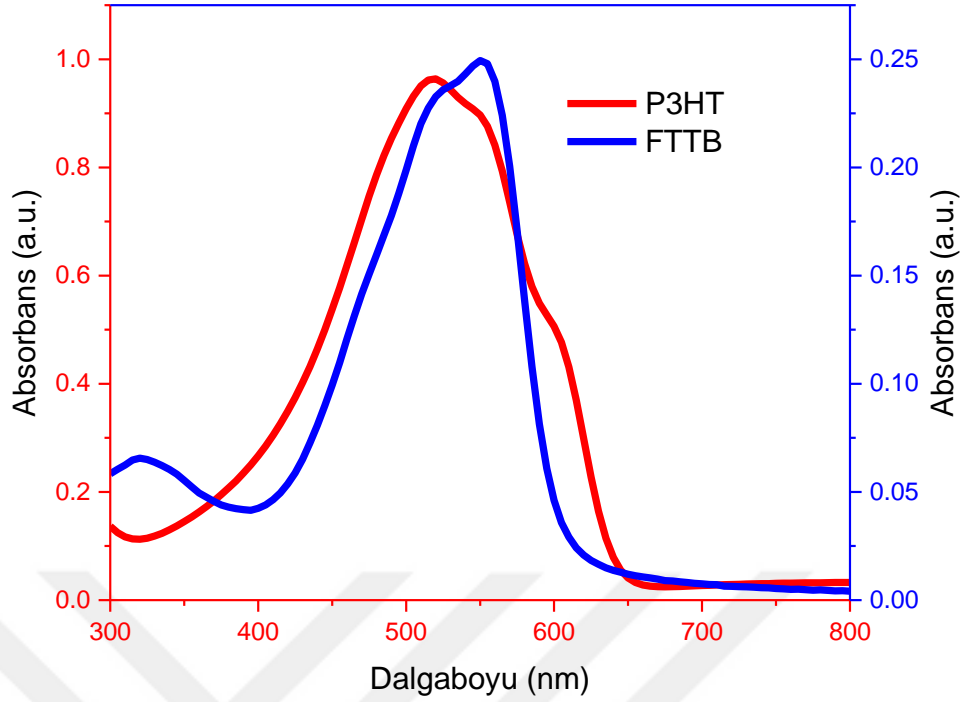
FTTB için daha önce yapılan çalışmalarda, DR3TSBDT ve PffBT4T-2DT donör malzemeleri kullanılarak organik fotovoltaik aygıtlar üretilmiştir [113,114].

Literatürde FTTB için yapılan çalışmalarda kullanılan donör malzemeler çok pahalı malzemelerdir. Bu nedenle çalışmanın bu kısmında, aygıt maliyetinde düşürülmesi planlanarak, daha önce FTTB ile birlikte kullanılmış donör malzemelere kıyasla çok daha uygun fiyatlı olan P3HT donör malzemesinin kullanılması üzerinde karar kılınmıştır.

3.3.1 P3HT ve FTTB (Donör-Akseptör) Molekülleri için Deneysel UV-Vis Ölçümleri

P3HT ve FTTB malzemelerinin UV-Vis ölçümleri, cam üzerine kaplanmış ince filmlerden alınmıştır. İnce filmler, 10 mg P3HT ve 10 mg FTTB malzemelerinin ayrı ayrı 1ml CB çözücüsü içerisinde hazırlanıp, manyetik karıştırıcı üzerinde 4 saat karıştırıldıktan sonra, dönel kaplama yöntemi kullanılarak cam üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. Şekil 3.22'de P3HT ve FTTB filmleri için ölçülmüş UV spektrumları gösterilmektedir.

UV spektrumlarından, P3HT için maksimum soğurmanın olduğu dalga boyu 519 nm olarak görülmektedir. Denklem 3.7'den P3HT'nin optik bant aralığı 1,90 eV olarak hesaplandı. P3HT için elde edilen UV spektrumu ve optik bant aralığı literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisinde [115,116].



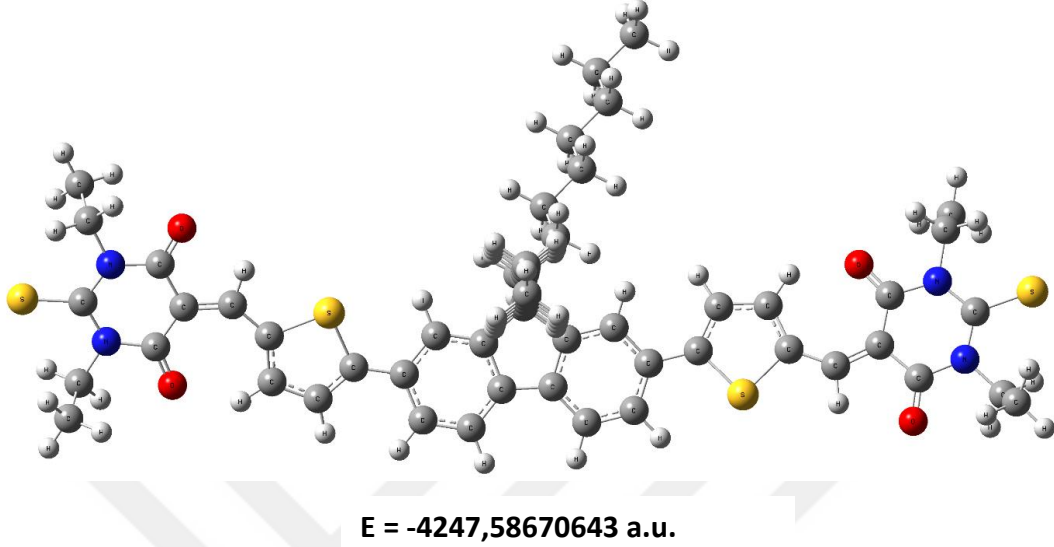
Şekil 3.22 P3HT ve FTTB için ince film olarak ölçülen UV-Vis spektrumları

Şekil 3.22’de FTTB için verilen UV spektrumundan, maksimum soğurma pikinin 550 nm dalga boyunda olduğu ve 300-630 nm arasında geniş bir soğurma spektrumuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, FTTB molekülünün görünür bölgede güçlü bir spektruma sahip olduğunu göstermektedir. FTTB için optik bant aralığı 2,04 eV olarak hesaplanmıştır. Literatürde daha önce FTTB için CB çözücüsü kullanılarak ince film şeklinde alınan UV ölçümleri sonucunda, 545 nm dalga boyunda spektrum görülmüş ve optik bant aralığı 2,04 eV olarak hesaplanmıştır [114]. FTTB için yapılan UV-Vis ölçümlerinin literatür ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda FTTB’nin görünür bölgedeki güçlü spektrumu sayesinde fotoakıma katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

3.3.2 DFT Metodu Kullanılarak Teorik HOMO-LUMO Analizleri

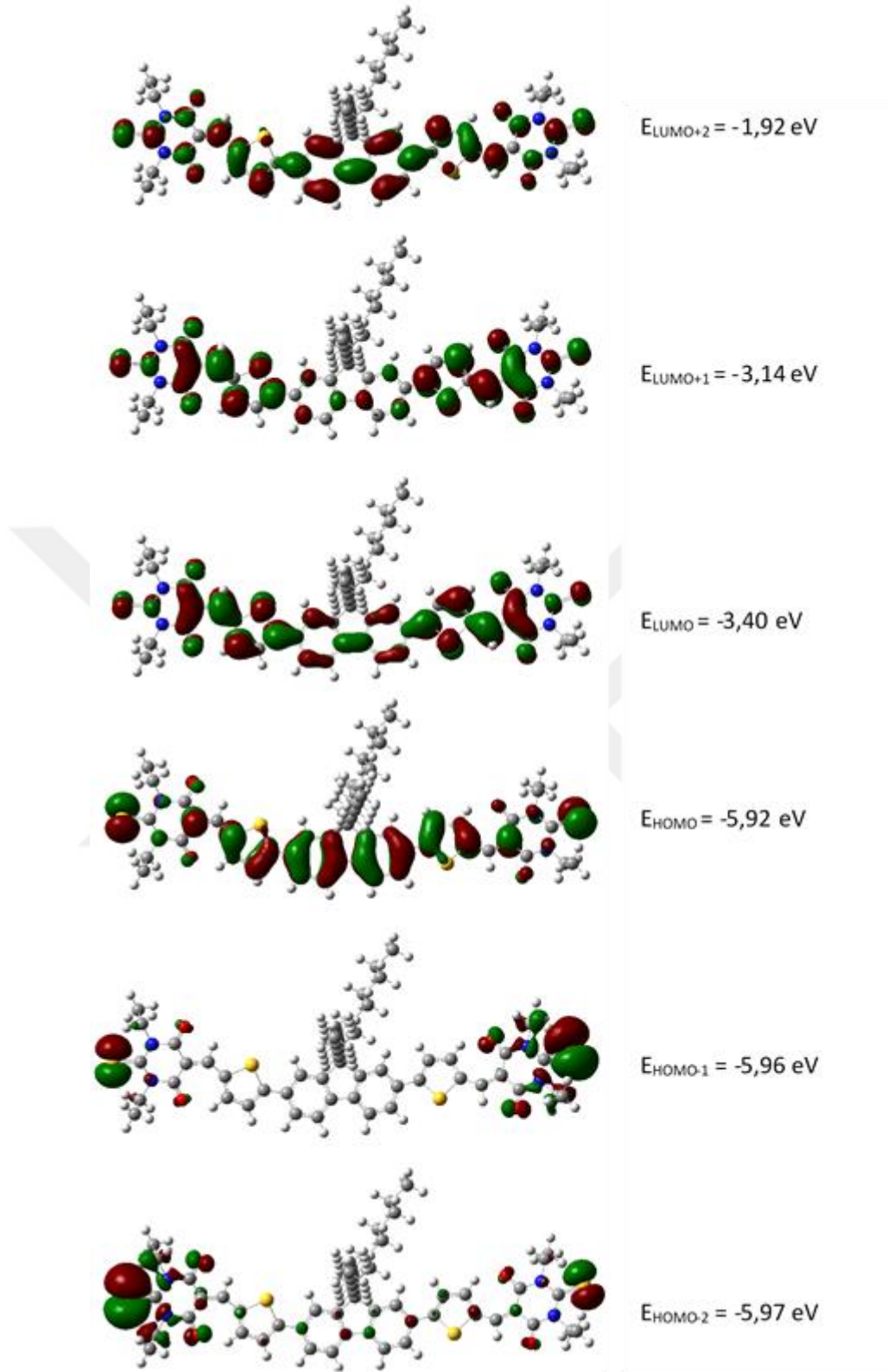
FTTB için daha önce literatürde yapılan iki çalışmada deneysel olarak elektrokimyasal yöntemler kullanılarak HOMO-LUMO analizleri yapılmıştır [113,114]. Bu çalışmada, FTTB molekülü için ilk kez teorik olarak DFT metodu kullanılarak HOMO-LUMO analizleri yapıлып, literatürdeki deneysel sonuçlarla kıyaslamalar yapılmıştır. Teorik hesaplamalar, Gaussian 09 W paket programı ile birlikte GaussView 5 moleküler görsel

programı kullanılarak DFT/B3LYP metodu ile 6-31 G temel setinde yapılmıştır. Şekil 3.23’de FTTB için teorik hesaplamalar sonucunda optimize edilmiş moleküler yapısı ve taban durum enerjisi gösterilmektedir.



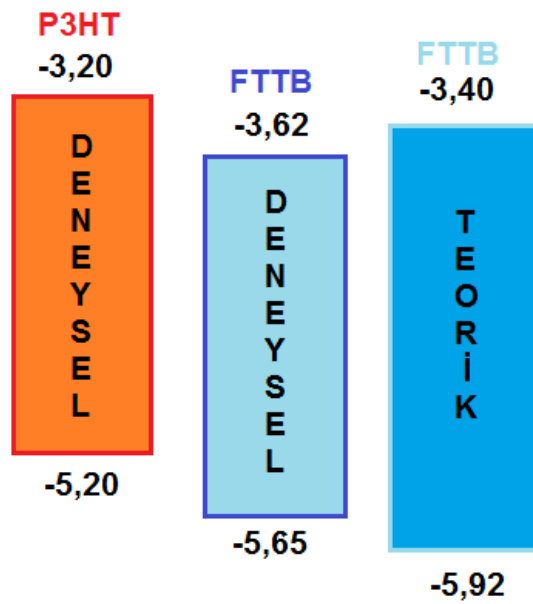
Şekil 3.23 FTTB molekülünün DFT/B3LYP metodu kullanılarak 6-31 G temel setinde hesaplanan optimize moleküler yapısı ve taban durum enerjisi

FTTB molekülün optimize edilmiş yapısının, sağında ve solunda bulunan tiyobarbitürik asit gruplarının simetrisini koruduğu görülmektedir. FTTB için moleküler orbital sınırları ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri DFT/B3LYP metodu ile birlikte 6-31 G temel seti kullanılarak hesaplandı. Molekül için hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri ve moleküler orbital sınırları Şekil 3.24’de gösterilmektedir. Akseptör-Donör-Akseptör yapısında dizayn edilmiş olan FTTB molekülünün HOMO’sunun, merkezde bulunan fluorene üzerindeki ardışık birimleri arasında π -bağı ve anti π -bağı karakterinde moleküler orbital sınırlara sahip olduğu anlaşılmaktadır. LUMO seviyesi ise tam tersi olarak anti π -bağı ve π -bağı karakterinde alt birimler ile sıralanan moleküler orbital sınırlarına sahiptir [117].



Şekil 3.24 FTTB molekü için DFT/B3LYP metodu ile birlikte 6-31 G temel seti kullanılarak hesaplanan HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbital sınırları

FTTB molekülü için teorik hesaplanan HOMO enerji seviyesi, $E_{\text{HOMO}} = -5,92$ eV ve LUMO enerji seviyesi, $E_{\text{LUMO}} = -3,40$ eV arasındaki elektronik bant aralığı, 2,52 eV olarak hesaplanmıştır. D. Baran ve arkadaşları tarafından 2016 yılında FTTB için yapılmış olan deneysel elektrokimyasal ölçümler sonucunda, HOMO enerji seviyesi $E_{\text{HOMO}} = -5,65$ eV ve LUMO enerji seviyesi $E_{\text{LUMO}} = -3,62$ eV olarak hesaplanmıştır [114]. Bu çalışmada teorik olarak hesaplanan HOMO-LUMO seviyeleri ile literatürden elde edilen deneysel HOMO-LUMO seviyeleri kıyaslandığında, yaklaşık olarak %4,78'lik fark olduğu hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalar, vakum ortamında yapılırken, deneysel ölçümlerin çözücü ortamında yapılmasından dolayı, molekül içerisindeki etkileşimlerin değiştiği, teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki küçük farklılıkların kaynağının bu durum olduğu söylenebilir. Teorik ve deneysel HOMO-LUMO seviyeleri arasındaki %4,78'lik küçük farka dayanarak, teorik ve deneysel sonuçlar arasında uyum olduğu söylenebilir. FTTB molekülü için teorik ve deneysel HOMO-LUMO seviyeleri ve donör malzeme olarak kullanılması planlanan P3HT malzemesinin literatürden alınmış deneysel HOMO-LUMO seviyelerinin diyagramları, Şekil 3.25'de gösterilmektedir [114,118].

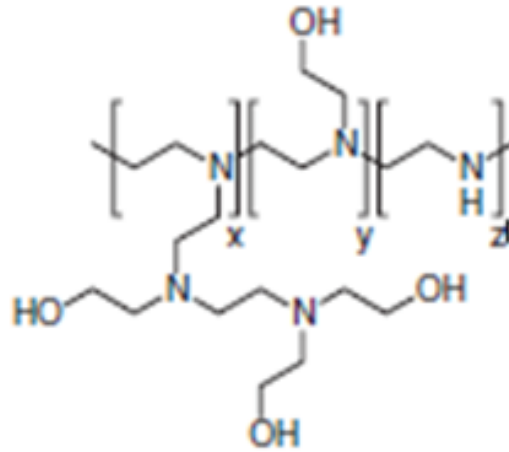


Şekil 3.25 P3HT için deneysel ve FTTB için deneysel ve teorik HOMO-LUMO enerji diyagramları (enerji değerleri eV birimindedir, P3HT ve FTTB için deneysel sonuçlar [118] ve [114] nolu referanslardan alınmıştır)

3.3.3 Fotovoltaik Çalışmalar

FTTB akseptör molekülü için 2016 yılında literatürde yapılan ilk çalışmada, DR3TSBDT küçük donör malzemesi ile birlikte kullanılarak geleneksel yapıda organik güneş pilleri üretilmiştir [113,119]. Aynı yıl yapılan ikinci çalışmada, FFTP akseptörü, PffBT4T-2DT polimer donör malzemesi ile birlikte kullanılıp tersine çevrilmiş yapıda organik güneş pilleri üretilmiştir [114]. FTTB için daha önce yapılmış olan çalışmalarda kullanılan donör malzemelerin maliyetlerinin yüksek olması, bu çalışmada daha düşük maliyetli donör malzeme kullanımı arayışına sürüklemiştir. DR3TSBDT ve PffBT4T-2DT donör malzemelerine kıyasla daha düşük maliyete sahip olan P3HT donör malzemesinin, FTTB akseptör malzemesi ile birlikte fotovoltaik aygıt yapımında kullanılması düşünülmüştür. FTTB ve P3HT için yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda, organik güneş pili yapımı için uygun donör-akseptör özelliklerine sahip oldukları anlaşılmıştır.

FTTB için daha önce yapılan çalışmalardan farklı olarak, ITO/Tampon Tabaka/Aktif tabaka/MoO₃/Ag konfigürasyonunda, tampon tabaka olarak dört farklı elektron taşıyan tabaka (ETL) kullanılarak ilk kez aygıtlar üretilmiştir. Tampon tabakada kullanılacak katmanlardan biri olan polimer yapıdaki Polyethylenimine (PEIE), içerisindeki alifatik amin grupları sayesinde metal içeren iletkenlerin, transparan iletken metal oksitlerin ve iletken polimerlerin iş fonksiyonlarını azaltmaktadır [120]. Şekil 3.26'da PEIE'nin moleküler yapısı gösterilmektedir [120].



Şekil 3.26 PEIE'nin geometrik moleküler yapısı [120]

Ara katmanlar arasındaki iş fonksiyonu azaltılarak fotovoltaik aygıtlardaki elektron geçişleri için kolaylıklar sağlanmaktadır [121]. Bu kısımda, ITO ve ZnO yüzeyler, PEIE ile modifiye edilip, ETL olarak dört farklı tampon tabaka kaplanarak, ilk kez bu çalışmada kullanılan P3HT:FTTB aktif tabakalarına sahip tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için fotovoltaik performanslar incelenmiştir.

3.3.3.1 P3HT:FTTB Aktif Tabakası Kullanılarak Dört Farklı Tampon Tabaka için Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pilleri Üretimi

Bu kısımda, ITO/PEIE/P3HT:FTTB/MoO₃/Ag, ITO/PEIE/ZnO/P3HT:FTTB/MoO₃/Ag, ITO/ZnO/P3HT:FTTB/MoO₃/Ag ve ITO/ZnO/PEIE/P3HT:FTTB/MoO₃/Ag konfigürasyonların da dört farklı ETL için hacim heteroeklem yapıya sahip, tersine çevrilmiş organik güneş pilleri üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Altlık olarak direnci 15 Ω cm⁻² den küçük olan 2,6 cm x 2,6 cm boyutunda ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camlar kullanılmıştır. ITO kaplı camların aşındırılması ve temizlenmesi bir önceki bölümde anlatılmıştır.

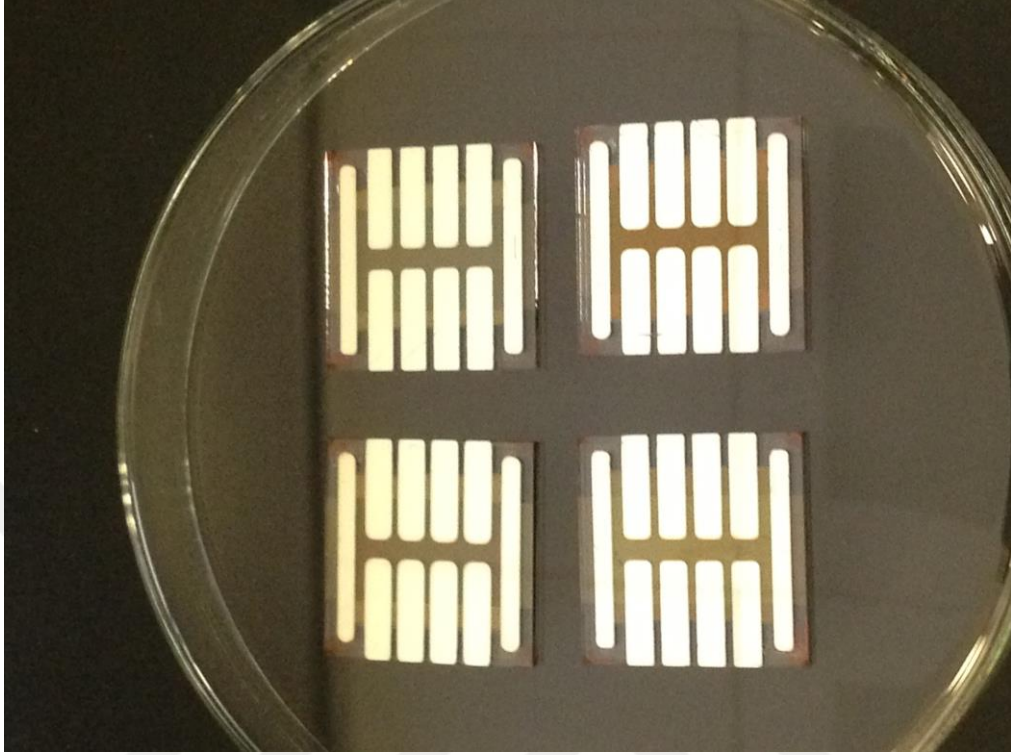
PEIE hazırlanışı ve kaplanması: Polyethylenimine, 80% etoksilatlı çözeltisi 2-metoksiethanol çözücüsü içerisinde %0,1'lik kütle konsantrasyonu ile hazırlanıp, manyetik karıştırıcı üzerinde iki saat karışıma bırakılmıştır [122]. Hazırlanan PEIE çözeltisi, dönel kaplama yöntemi kullanılarak 5000 rpm'de kaplanmış ve 110 °C'de 5 dk ısı işlem uygulanmıştır.

ZnO hazırlanışı ve kaplanması: ZnO nanoparçacıklar bir önceki bölümde anlatılmış olduğu gibi hazırlanmış ve sol-jel yöntemi kullanılarak düşük sıcaklık prosedürü uygulanarak kaplanmıştır.

Aktif tabakaların hazırlanışı ve kaplanması: P3HT:FTTB karışımları 1:1 (10mg:10mg) kütle konsantrasyonları kullanılarak 1 ml CB çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır. Çözelti 45 °C'de manyetik karıştırıcı üzerinde, 12 saat karışıma bırakılmıştır. Aktif tabakalar hava ortamında, dönel kaplama sistemi kullanılarak 1000 rpm'de kaplanmıştır. Kaplanan filmlere glove box içerisinde 110 °C'de 5 dk ısı işlem uygulanmıştır.

Molibdenyum oksit (MoO₃) ve gümüş (Ag) kaplanması: HTL olarak kullanılan MoO₃, Termal buharlaştırma sistemi kullanılarak 3,2x10⁻⁶ Torr basınçta 8 nm kaplandıktan sonra, aynı basınçta ve sistemde üzerine 100 nm Ag kaplanmıştır.

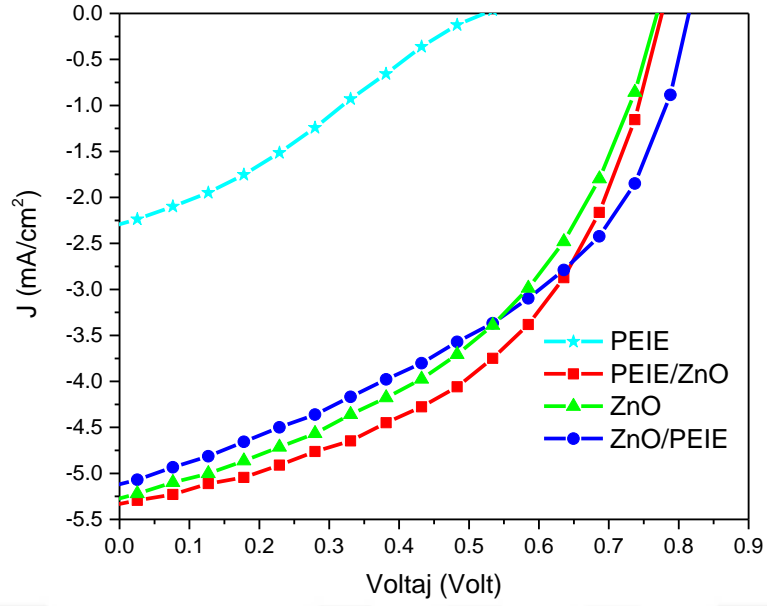
Dört farklı ETL kullanılarak, üretilen fulleren içermeyen güneş pilleri Şekil 3.27’de gösterilmektedir.



Şekil 3.27 P3HT:FTTB kullanılarak üretilen fulleren içermeyen fotovoltaik aygıtlar

3.3.3.2 P3HT:FTTB Aktif Tabakası Kullanılan Tersine Çevrilmiş Organik Güneş Pillerinin J-V Karakterizasyonu

ITO/ETL/ P3HT:FTTB /MoO₃/Ag konfigürasyonunda üretilen tersine çevrilmiş organik fotovoltaiklerin aydınlık altındaki J-V karakteristikleri, Şekil 3.28’de gösterilmektedir. Üretilen tüm tersine çevrilmiş organik fotovoltaiklerin akım-gerilim karakteristikleri, AM1.5 100 mW/cm² şiddete sahip güneş simülatörü altında, glove box içerisinde ölçülmüştür.



Şekil 3.28 P3HT:FTTB aktif tabakasının kullanıldığı dört farklı elektron taşıyan tabaka için hazırlanan tersine çevrilmiş yapıdaki fotovoltaik aygıtların aydınlık altındaki J-V karakterizasyonu

Üretilen fotovoltaik aygıtların J-V grafiklerinden, ETL olarak ITO üzerine PEIE kaplanarak kullanılan aygıtın kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre geriliminin, diğer üç aygıtın kısa devre akım yoğunluğu ve açık devre gerilimi değerlerine kıyasla çok düşük olduğu görülmektedir. Şekil 3.28'deki aygıtlar için elde edilen J-V grafiğinden hesaplanan fotovoltaik parametreler, Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Farklı ETL katmanları kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltaik parametreler.

ETL	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
PEIE	2,30	520	0,29	0,35
PEIE/ZnO	5,37	778	0,48	2,00
ZnO	5,28	772	0,44	1,81
ZnO/PEIE	5,12	818	0,43	1,81

Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi, ITO yüzeyinin PEIE kullanılarak modifiye edildiği ETL durumunda, P3HT:FTTB aktif tabakası kullanılarak üretilen aygıt için fotovoltaik

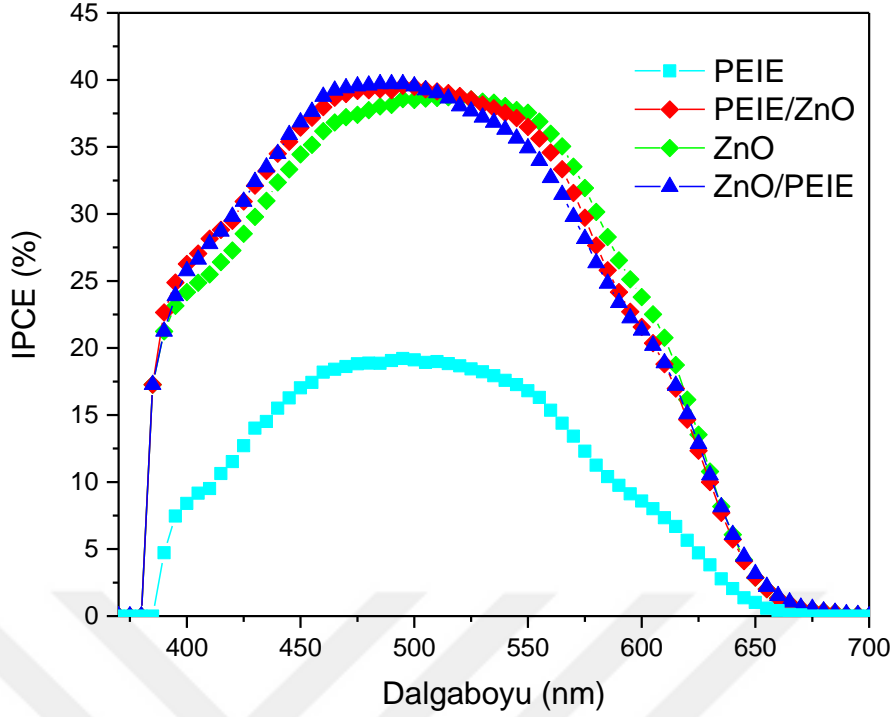
parametreler, $J_{sc} = 2,30 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 520 \text{ mV}$, $FF = 0,29$ ve $\eta = \% 0,35$ olarak hesaplanmıştır. ETL olarak **PEIE/ZnO** kullanılan aygıt için fotovoltaiik parametreler, $J_{sc} = 5,37 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 778 \text{ mV}$, $FF = 0,48$ ve $\eta = \% 2,00$ olarak hesaplanmıştır. ETL olarak **ZnO** kullanılan aygıt için fotovoltaiik parametreler, $J_{sc} = 5,28 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 772 \text{ mV}$, $FF = 0,44$ ve $\eta = \% 1,81$ olarak hesaplanmıştır. ETL olarak **ZnO/PEIE** kullanılan aygıt için fotovoltaiik parametreler, $J_{sc} = 5,12 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 818 \text{ mV}$, $FF = 0,43$ ve $\eta = \% 1,81$ olarak hesaplanmıştır.

Aygıtların hesaplanan fotovoltaiik parametrelerinden en düşük verim değeri, ETL olarak ITO üzerine PEIE kaplanan aygıtta $\eta = \% 0,35$ olarak hesaplanmıştır. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarının ETL olarak kullanıldığı aygıtlardaki fotovoltaiik performansların, sadece PEIE'nin kullanıldığı duruma kıyasla önemli ölçüde iyileştikleri görülmektedir. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarının ETL olarak kullanıldığı aygıtlar için verim değerleri sırasıyla, $\eta = \% 2,00$, $\eta = \% 1,81$ ve $\eta = \% 1,81$ olarak hesaplanmıştır. Aygıtların verimleri arasında çok büyük farklar olmamasına rağmen, en yüksek verim değeri PEIE/ZnO katmanının ETL olarak kullanıldığı aygıtta $\eta = \% 2,00$ olarak hesaplanmıştır. PEIE/ZnO'nun ETL olarak kullanıldığı aygıt için, sadece ZnO'nun ETL olarak kullanıldığı aygıt referans alınır, verimin referans aygıtı kıyasla yaklaşık olarak %10 artmış olduğu söylenebilir. P3HT:FTTB karışımı için elde edilen en yüksek V_{oc} değeri olan 818 mV'nin, literatürde P3HT-fulleren karışımları ile elde edilen V_{oc} değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür [123-125].

3.3.3.3 P3HT:FTTB Kullanılarak Üretilen Aygıtların IPCE Karakterizasyonu

Şekil 3.29'da dört farklı ETL tabaka kullanılarak üretilen aygıtlar için IPCE ölçümlerinden elde edilen grafikler gösterilmektedir.

Şekil 3.29'dan aygıt yapısında sadece PEIE'nin ETL olarak kullanıldığı tersine çevrilmiş güneş pilinin IPCE spektrumunun UV görünür bölgenin 460-550 nm aralığındaki dalga boylarında yaklaşık %17'lik bir IPCE değerine sahip olduğu görülmektedir. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarının ETL olarak kullanıldığı aygıtların IPCE spektrumları benzer şekilde 460-550 nm dalga boylarında yaklaşık olarak %40'lık bir IPCE değerine sahiptir.



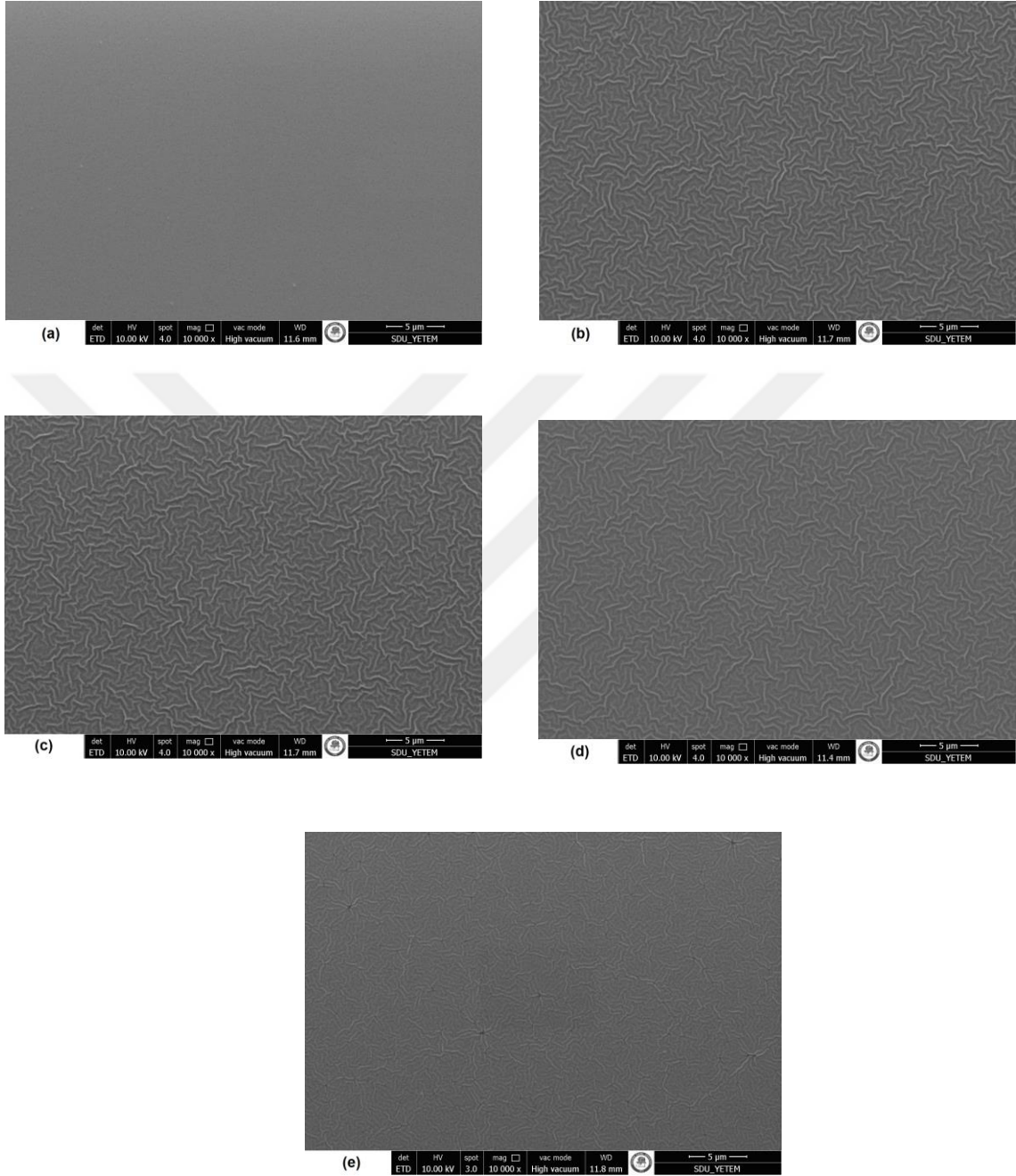
Şekil 3.29 P3HT:FTTB aktif tabakası için dört farklı ETL kullanılarak üretilen aygıtların IPCE spektrumları

FTTB için Şekil 3.22’de verilen UV soğurmasından, tüm aygıtlar için UV görünür bölgede sürekli bir IPCE spektrumu sağlanmasına katkıda bulunduğu söylenebilir. P3HT ve FTTB malzemelerinin UV spektrumlarının, elektromanyetik spektrumun kırmızı bölgesinde (600-700 nm) zayıf olmasından dolayı, aygıtlar için de bu bölgelerde IPCE spektrumunun azaldığı görülmektedir [126]. Denklem 3.3 kullanılarak aygıtlar için ölçülen IPCE spektrumlarının altından kalan alandan, IPCE akım değerleri hesaplanmıştır. ETL olarak; **PEIE** kullanılan aygıt için $J_{IPCE} = 2,06 \text{ mA/cm}^2$, **PEIE/ZnO** kullanılan aygıt için $J_{IPCE} = 4,65 \text{ mA/cm}^2$, **ZnO** kullanılan aygıt için $J_{IPCE} = 4,66 \text{ mA/cm}^2$, **ZnO/PEIE** kullanılan aygıt için $J_{IPCE} = 4,60 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Aygıtlar için J-V karakteristiklerinden ve IPCE spektrumlarından elde akım değerleri arasında ortalama %11,4 lük bir sapma olduğu hesaplanmıştır.

3.3.3.4 P3HT:FTTB Aktif Tabaka Yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelenmesi

Dört farklı ETL üzerine kaplanan, P3HT:FTTB aktif tabakası için SEM görüntüleri alınarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 3.30’da dört farklı ETL üzerine kaplanan

P3HT:FTTB aktif tabakaları ve ZnO ince filmi için yüzey SEM görüntüleri gösterilmektedir. Bütün SEM görüntüleri aynı çözünürlük, voltaj değeri ve mesafeden ölçülmüştür.

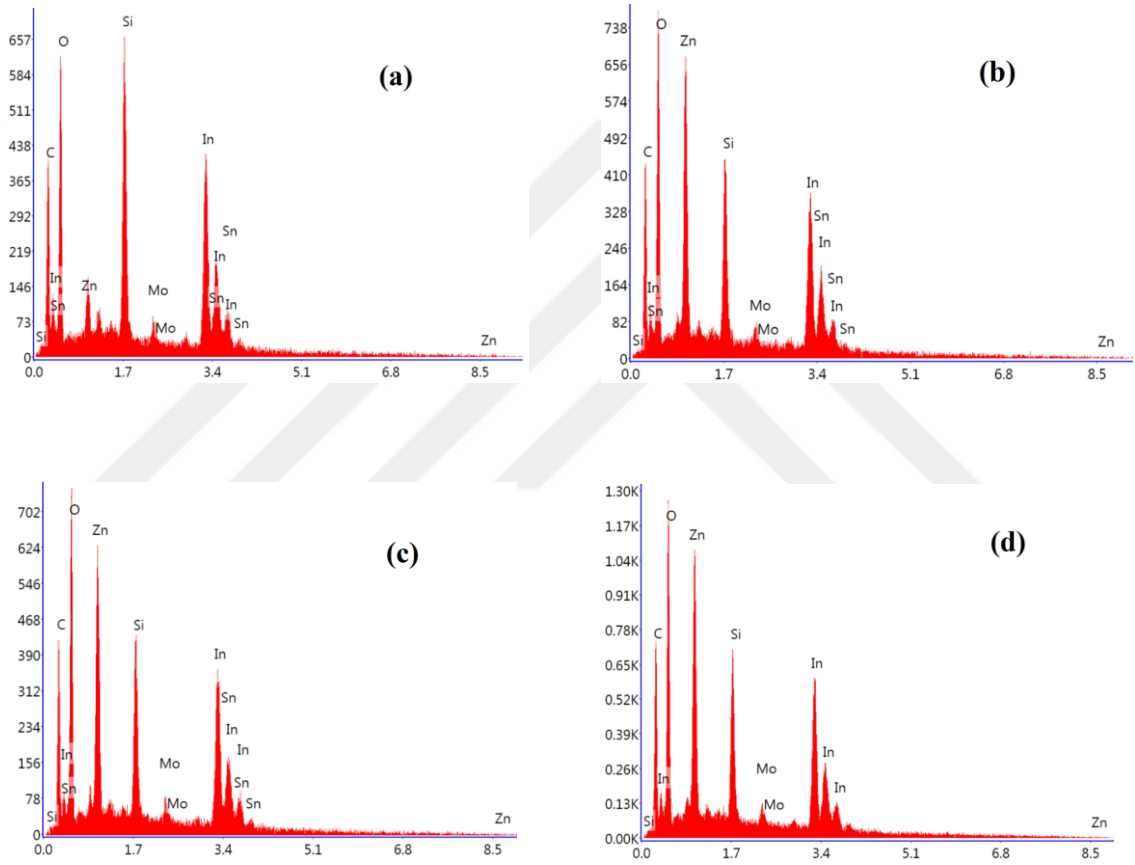


Şekil 3.30 (a) PEIE, (b) PEIE/ZnO, (c) ZnO ve (d) ZnO/PEIE üzerine P3HT:FTTB kaplanan aktif tabakaların ve sadece (e) ZnO kaplı ince filmin yüzey SEM görüntüleri

Şekil 3.30'da (a) PEIE üzerine kaplanmış aktif tabakanın yüzey görüntüsünün diğer yüzey görüntülerinden farklı olduğu anlaşılmaktadır. Bu farkın nereden kaynaklandığını

araştırmak için aygıtlarda kullanılan ZnO için ince film kaplanarak, ZnO yüzey SEM görüntüsü (Şekil 3.30 (e)) alınmıştır.

ZnO için alınan SEM görüntüsünden, PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE üzerine kaplanmış aktif tabakaların yüzey görüntülerinde bulunan desen şekillerinin, ZnO nano parçacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumu açıklayabilmek için, film yüzeylerinin SEM-EDS ölçümleri alınarak elementel analizler yapılmıştır. Yapılan SEM-EDS ölçümleri sonucunda elde edilen elementel analiz grafikleri Şekil 3.31'de gösterilmektedir.



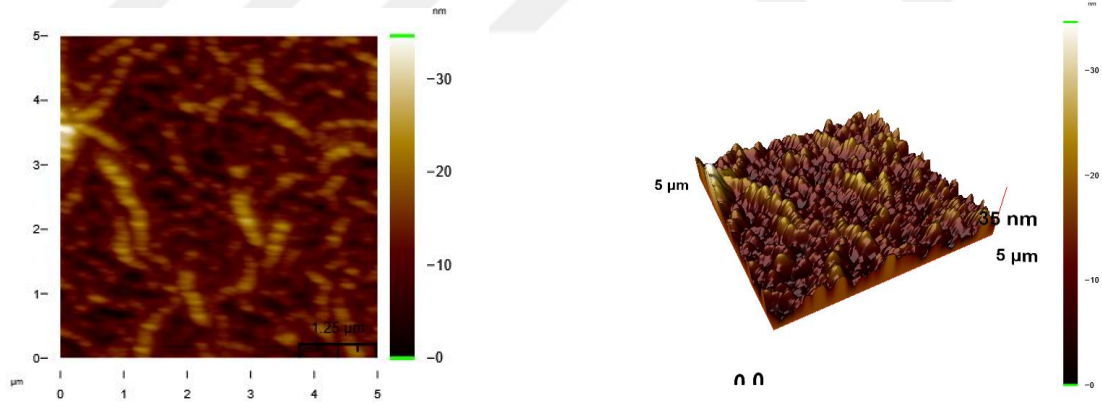
Şekil 3.31 (a) PEIE, (b) PEIE/ZnO, (c) ZnO ve (d) ZnO/PEIE üzerine P3HT:FTTB kaplanan aktif tabakaların SEM-EDS ölçümleri

SEM-EDS sonuçlarından görüldüğü üzere, Şekil 3.31 (a)'da ITO/PEIE üzerine kaplanan aktif tabaka için yapılan elementel analizde, Zn element oranının çok düşük olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.31 (b), (c) ve (d) gösterilen ZnO kullanılan aygıtlarda, Zn elementinin oranı yüksek çıkmıştır. Bu durum, aktif tabaka altındaki ZnO filminin varlığını göstermektedir. PEIE/P3HT:FTTB kaplı filmde Zn elementi oranının çok düşük olması, diğer filmlerde görünen desenlerin ZnO nanoparçacıklardan kaynaklandığını

açıklamaktadır. Elementel analiz ölçümlerinde görünen Si atomları cam'dan, In ve Sn atomları ITO'dan, C ve O atomları aktif tabakada bulunan P3HT:FTTB'den kaynaklanmaktadır. Aktif tabakalar için ölçülen bütün SEM görüntülerin de, yüzey için çatlak ve bozulmaların olmadığı görülmektedir.

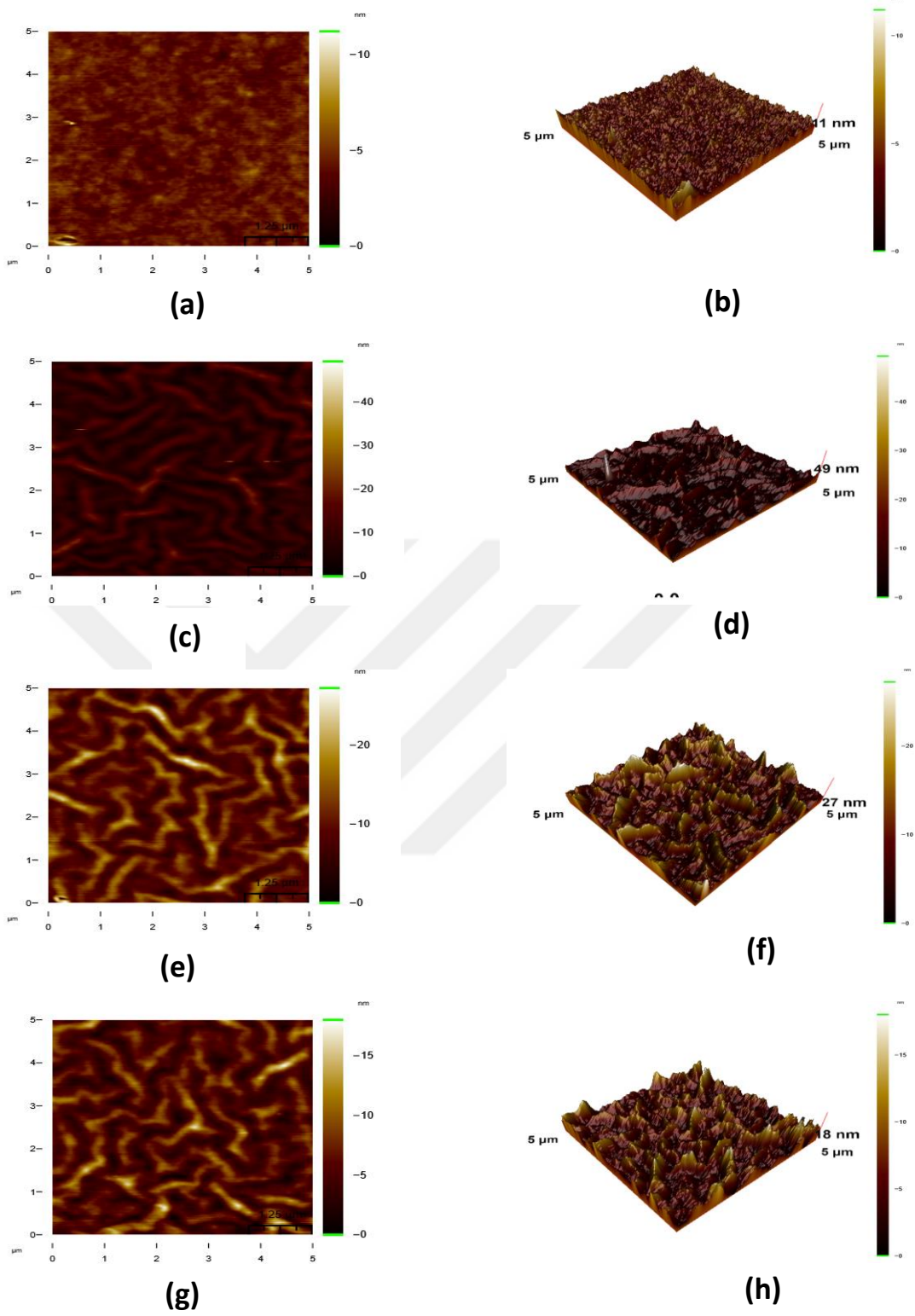
3.3.3.5 P3HT:FTTB Aktif Tabaka Yüzeylerinin Atomik Kuvvet Mikroskopyu (AFM) ile İncelenmesi

AFM incelemeleri, aktif tabakanın yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi vermektedir [127]. P3HT:FTTB karışımının kullanıldığı aygıtların aktif tabaka yüzeylerinin tek boyutta ve üç boyutta AFM ölçümleri incelenmiştir. AFM ölçümleri, tüm aygıtlar için aynı skalada 5 μm x 5 μm lik alanlara taranarak yapılmıştır. Bir önceki bölümde yüzey SEM görüntülerinin incelenmiş olduğu aktif tabakalarda, PEIE üzerine kaplı aktif tabakanın yüzeyi ile altında ZnO kaplı aktif tabakaların yüzeyleri arasında farklılıklar görülmüştü. Bundan dolayı, ZnO kaplı filmin yüzey AFM ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.32'de ZnO kaplı ince film için tek boyutta ve üç boyutta yüzey AFM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 3.32 ZnO ince filmin 5 μm x 5 μm boyutunda (a) tek ve (b) üç boyutlu AFM görüntüleri

Şekil 3.32'de AFM görüntülerinden ZnO yüzeyi için ortalama pürüzlülük $R_a = 3,14$ nm, $R_q = 4,04$ nm (RMS) ve Maksimum $R_p = 34,62$ nm olarak ölçülmüştür. ZnO için AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük RMS değerinden, homojen bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmıştır [128].



Şekil 3.33 Farklı ETL tabakalar üzerine kaplanan aktif tabakaların, PEIE/P3HT:FTTB için (a) tek boyutta, (b) üç boyutta, PEIE/ZnO/P3HT:FTTB için (c) tek boyutta, (d) üç boyutta, ZnO/ P3HT:FTTB için, (e) tek boyutta, (f) üç boyutta ve ZnO/PEIE/ P3HT:FTTB için (g) tek boyutta, (h) üç boyutta AFM görüntüleri

Şekil 3.33’de dört farklı ETL üzerine kaplanmış olan P3HT:FTTB aktif tabakası için 5 µm x 5 µm tarama alanı ile AFM görüntüleri verilmektedir. Farklı aygıtlarda kullanılan P3HT:FTTB aktif tabakaları için Şekil 3.33’deki AFM görüntülerinden hesaplanan yüzey pürüzlülük parametreleri Çizelge 3.6’da verilmektedir.

PEIE üzerine kaplanan P3HT:FTTB aktif tabakası için film yüzey pürüzlülüğünü ifade eden RMS değeri $R_q = 0,67$ nm olarak hesaplanmıştır. Düşük RMS değeri film yüzeyinin oldukça homojen ve düz olduğunu ifade etmektedir. Film yüzeyinin oldukça homojen ve düz olduğu durum, filmin amorf özelliğe ve çok düşük faz ayırımına sahip olduğunun göstergelerindedir [129]. ETL olarak sadece ITO üzerine PEIE kaplanan aygıtın fotovoltaik performansının düşük olmasının nedenleri arasında, faz ayırımının çok küçük olması gösterilebilir [130].

Çizelge 3.6 Farklı ETL’ler üzerine kaplanmış P3HT:FTTB aktif tabakaları için AFM sonuçlarından elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri

ETL	Ortalama Pürüzlülük (R_a) (nm)	RMS (R_q) (nm)	Maksimum R_p (nm)
PEIE	0,51	0,67	11,21
PEIE/ZnO	2,53	3,20	49,29
ZnO	2,83	3,57	27,24
ZnO/PEIE	1,92	2,42	18,01

PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE’nin ETL olarak kullanıldığı aygıtlarda, aktif tabakanın RMS değerleri sırasıyla 3,20 nm, 3,57 nm ve 2,42 nm olarak hesaplanmıştır. AFM görüntülerinden ve RMS değerlerinden, üç aygıt için en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olanın ZnO/PEIE üzerine kaplı olan aktif tabaka olduğu anlaşılmaktadır. Aktif tabakada bulunan donör ve akseptör malzemelerin, faz ayırımının çok büyük ya da çok küçük olduğu durumlar aygıtın fotovoltaik performansını negatif etkilemektedir [130]. Her üç aygıt içinde hem fotovoltaik performans değerleri, hem de yüzey pürüzlülükleri birbirine yakın olduğu için, aygıtlar arasındaki optimum yüzey pürüzlülüğüne sahip olanın PEIE/ZnO üzerine aktif tabaka kaplanmış olan aygıt olduğu

söylenbilir. Çünkü PEIE/ZnO'nun bulunduğu aygıtın akım yoğunluğu ve dolgu faktörü değerlerinin diğerlerine kıyasla daha iyi olduğu görülmüştür.



SONUÇ VE ÖNERİLER

Fulleren içermeyen, çözünebilen yeni akseptör moleküllerin tasarım ve sentezi fotovoltaiik uygulamalar için önemli ölçüde ilgi çekmektedir. Polimer ya da küçük akseptör moleküllerin görünür bölgede iyi soğurma özelliği göstermeleri ve LUMO enerji seviyelerinin fulleren türevi malzemelerin LUMO seviyesinden daha büyük olması sayesinde, fotovoltaiik aygıtlarda özellikle yüksek açık devre gerilimleri (V_{oc}) elde edilebilmektedir.

Bu tez çalışmasında, organik fotovoltaiiklerde kullanılan fulleren türevi akseptör malzemelere alternatif olabilecek, yeni, fulleren içermeyen, akseptör tipli malzemeler kullanılarak farklı türlerde organik güneş pilleri üretildi. Fulleren içermeyen CPCPFA ve BPCPFA küçük molekülleri dizayn edilirken, akseptör özelliği kazanabilmeleri için özellikle elektron çekme özelliği yüksek olan siyano (CN) grupları eklendi. CPCPFA ve BPCPFA molekülleri sentezlenmeden önce, simülasyon ortamında yapısal olarak dizayn edilerek, DFT metodu kullanılıp yapısal, spektroskopik ve elektronik özellikleri hakkında bilgi edinmek için hesaplamalar yapıldı. Moleküller için elde edilen teorik sonuçlar, organik fotovoltaiik aygıtlar yapılmadan önce, aygıtta kullanılacak donör malzemelerin seçimi hakkında önemli ön bilgiler sağladı. CPCPFA ve BPCPFA molekülleri kimyacı grup tarafından sentezlendikten sonra, moleküller için deneysel olarak spektroskopik ve elektronik ölçümler yapıldı.

İskelet yapı olarak, üç ana çatıdan oluşan bu tez çalışmasının ilk iki kısmında, CPCPFA ve BPCPFA molekülleri farklı donör malzemeler ile birlikte kullanılarak farklı tiplerde organik güneş pilleri üretildi. Tez çalışmasının son kısmında CPCPFA ve BPCPFA

moleküllerinden yapısal olarak çok farklı olan, fulleren içermeyen FTTB molekülü kullanılarak araştırmalar yapıldı. FTTB molekülü için DFT hesaplamaları yapılarak elektronik bant yapıları incelendi. Fotovoltaik aygıt üretiminde FTTB ile birlikte kullanılan, uygun donör malzeme seçimi yapılırken maliyet ve uygun elektronik enerji seviyeleri dikkate alındı. FTTB için daha önce literatürde yapılmış olan çalışmalardan farklı konseptlerde organik güneş pilleri üretildi.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, asimetrik yapıya sahip diarylacrylonitrile türevi olan siyano (CN) grubu içeren yeni **CPCPFA** molekülü tasarlandı. **CPCPFA**'nın optik, spektroskopik, yapısal ve fotovoltaik özellikleri incelendi. **CPCPFA** molekülünün optik soğurma özelliği, hem teorik hem de deneysel UV-Vis analizleri yapılarak incelendi. Teorik hesaplamalar TD-DFT/B3LYP metodu ile 6-31 G(d) temel seti kullanılarak yapıldı. Teorik ve deneysel UV-Vis spektrumları karşılaştırılarak, molekül için bu spektrumlara karşılık gelebilecek olan mümkün geçişler araştırıldı. Deneysel UV spektrumundan kloroform çözücüsü içerisindeki **CPCPFA**'nın optik bant aralığı $E_g = 2,61$ eV olarak hesaplandı. **CPCPFA** için DFT metodu kullanılıp teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplanarak moleküler orbital şekilleri belirlendi. Literatürde, P3HT ve PCBM için yapılan DFT hesaplamaları ile elde edilen HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile **CPCPFA** için hesaplanan sonuçlar kıyaslandı [79]. Yapılan kıyaslamalar sonucunda, **CPCPFA**'nın LUMO enerji seviyesinin, P3HT'nin LUMO enerji seviyesinin altında olduğu ve aralarındaki enerji farkının 0,62 eV olduğu görüldü. Bu durumda, P3HT'den **CPCPFA**'ya yük geçişinin gerçekleşebileceği anlaşıldı.

P3HT:CPCPFA karışımı için 1:1 ve 1:2 (10mg:10mg ve 10mg:20mg) kütleli konsantrasyonları kullanılarak ITO/PEDOT:PSS/P3HT:CPCPFA/Al aygıt geometrisinde, hacim hetero eklem geleneksel organik güneş pilleri üretildi. Aygıtların aktif tabakasında bulunan **P3HT:CPCPFA** karışımında, P3HT'nin konsantrasyonu sabit tutularak iki farklı **CPCPFA** konsantrasyonunun ve aktif tabakalara uygulanan ısıl işlemlerin aygıt performansını nasıl etkilediği incelendi. Üretilen aygıtların J-V grafiğinden hesaplanan fotovoltaik parametreleri, Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 P3HT:CPCPFA karışımının farklı konsantrasyonları (1:1 ve 1:2) kullanılarak üretilen organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltaik parametreler

Aktif Tabaka		Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
P3HT:CPCPFA (1:1)	Tavsız	0,41	890	0,29	0,106
	Tavlı	0,35	900	0,30	0,094
P3HT:CPCPFA (1:2)	Tavsız	0,40	843	0,33	0,110
	Tavlı	0,42	837	0,33	0,115

P3HT:CPCPFA karışımı için üretilen fotovoltaik aygıtlardaki en yüksek verim değeri, 1:2 konsantrasyonunda tavlanmış aygıt için % 0,115 olarak bulundu. Ancak, üretilen tüm aygıtların fotovoltaik parametreleri birbirlerine çok yakın olduğundan, konsantrasyon artışı ve ısıl işlemin fotovoltaik performans üzerinde ciddi etkiler göstermediği anlaşıldı. Aygıtlar için ölçülen IPCE spektrumlarından, **CPCPFA** malzemesinin foto akıma katkıda bulunduğu görüldü. **CPCPFA**'nın fotovoltaik aygıtlardaki etkisini anlayabilmek için aktif tabakada sadece **P3HT**'nin olduğu referans aygıttan elde edilen fotovoltaik parametrelerden, **P3HT:CPCPFA** karışımının olduğu en kötü aygıtın verim değerinin bile referans aygıtın veriminden yaklaşık olarak seksen (80) kat daha iyi olduğu görüldü. Bu durum, **CPCPFA**'nın aygıt içerisinde akseptör olarak işlev yaptığını göstermektedir. **P3HT** ve **P3HT:CPCPFA** kaplı filmler için elde edilen XRD sonuçlarından, **CPCPFA** akseptör molekülünün **P3HT**'nin kristallik özelliğini iyileştirdiği gözlemlendi [83]. Bu çalışmada, **P3HT** ve **CPCPFA** kullanılarak üretilen organik güneş pilleri için elde edilen en yüksek V_{oc} değeri 900 mV olup, bu değer, **P3HT** ve **PCBM**'den oluşan geleneksel hacim hetero eklem yapıya sahip organik güneş pillerinde elde edilen V_{oc} değerlerinden daha yüksektir. Elde edilen güç dönüşüm verimi, **P3HT:PCBM** karışımı içeren hacim hetero eklem organik güneş hücrelerine kıyasla düşük olmasına rağmen, çözünebilen küçük organik moleküller üzerindeki çalışmalar hala çok değerlidir.

Bu tez çalışmasının ikinci kısmında, **CPCPFA** molekülünün yapısındaki Cl atomu yerine diğer bir halojen grubu atomu Br eklenerek, yeni **BPCPFA** molekülü dizayn edilip kimya grubu tarafından sentezlendi. Organik fotovoltaik aygıt yapımında kullanmak üzere

donör malzeme olarak, yapısında antrasen grubu içeren **AnE-PVstat** ko-polimer molekülü seçildi. Literatürde, **AnE-PVstat** kullanılarak fotovoltaik aygıt üretimi yapılan çalışmaların hepsinde, akseptör olarak fulleren türevi malzemeler kullanılmıştır [84-91]. Bu çalışmada, ilk kez **AnE-PVstat** ile birlikte fulleren içermeyen **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri kullanılarak organik fotovoltaik aygıtlar üretildi.

AnE-PVstat ve farklı halojen grup atomlarına sahip, **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri ayrı ayrı DCB çözücüsü içerisinde UV-Vis ve FL ölçümleri yapılarak, moleküllerin soğurma ve yayma özellikleri incelendi. **AnE-PVstat**'ın 536 nm'de görülen UV spektrumu, görünür bölgede güçlü bir soğurma özelliğine sahip olduğunu gösterdi. **AnE-PVstat**'ın UV spektrumundan optik bant aralığı 2,0 eV olarak hesaplandı. **AnE-PVstat** için literatürde CB çözücüsü kullanılarak UV spektrumundan elde edilen optik bant aralığı, 2,10 eV ile bu çalışmada elde edilen 2,00 eV değerleri arasında uyum olduğu görüldü [84]. Aradaki küçük farkın, kullanılan çözücülerin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. **CPCPFA** ve **BPCPFA** molekülleri için elde edilen UV, spektrumlarından sırasıyla 413 nm ve 419 nm dalga boylarında maksimum soğurmalar görüldü. **CPCPFA** ve **BPCPFA**'nın UV spektrumlarından, optik bant aralıkları sırasıyla 2,58 eV ve 2,60 eV olarak hesaplandı.

CPCPFA ve **BPCPFA** molekülleri için DFT metodu kullanılarak teorik HOMO-LUMO analizleri yapıldı. **CPCPFA** molekülü için HOMO enerji seviyesi $E_{\text{HOMO}} = -5,97$ eV, LUMO enerji seviyesi $E_{\text{LUMO}} = -2,92$ eV, **BPCPFA** molekülü için HOMO enerji seviyesi $E_{\text{HOMO}} = -5,74$ eV, LUMO enerji seviyesi $E_{\text{LUMO}} = -2,91$ eV olarak hesaplandı. **CPCPFA** ve **BPCPFA** için teorik bant aralıkları sırasıyla, 3,05 eV ve 2,83 eV olarak hesaplandı. **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinde, halojen grubu atomlarının elektronegatiflik özelliklerine bağlı olarak bant aralıklarının değiştiği anlaşıldı. Moleküllerde bulunan halojen grubu atomların elektronegatiflik özelliği arttıkça, bant aralıklarının da arttığı sonucuna varıldı [93].

CPCPFA ve **BPCPFA** molekülleri için elektrokimyasal yöntemler kullanılarak deneysel HOMO-LUMO analizleri yapıldı. Elektrokimyasal ölçümler sonucu, **CPCPFA** için, $E_{\text{HOMO}} = -5,74$ eV ve $E_{\text{LUMO}} = -3,36$ eV, **BPCPFA** için, $E_{\text{HOMO}} = -5,73$ eV ve $E_{\text{LUMO}} = -3,49$ eV olarak hesaplandı. **CPCPFA** ve **BPCPFA**'nın bant aralıkları sırasıyla, 2,38 eV ve 2,24 eV olarak hesaplandı. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda, bant aralıklarının, elektronegatif özelliği yüksek olan Cl atomunun bulunduğu **CPCPFA**'da, daha düşük elektronegatiflik

özelliğe sahip Br atomu bulunduran **BPCPFA**'dan daha büyük olduğu görüldü. Bu durum, teorik olarak elde edilen bant aralığı sonuçları ile de desteklendi.

AnPV-stat:BPCPFA karışımları 1:1 kütle konsantrasyonunda ayrı ayrı 1ml CB ve DCB çözücüleri içerisinde hazırlanarak, çözücü etkisinin fotovoltaik aygıttaki performansı üzerindeki etkileri araştırıldı. ITO/PEDOT:PSS/**AnPV-stat:BPCPFA**/Al yapısında üretilen geleneksel organik güneş pillerinde, CB kullanılarak hazırlanan aktif tabakanın bulunduğu aygıt için verim, $\eta = \% 0,024$, DCB kullanılarak hazırlanan aktif tabakanın bulunduğu aygıt için verim, $\eta = \% 0,049$ olarak bulundu. DCB çözücüsünün kullanıldığı aygıtın fotovoltaik performansının, CB kullanılan aygıtınıninkinin neredeyse iki katı olduğu görüldü. Bu sayede, bir sonraki kısımda üretilecek aygıtların aktif tabakalarında kullanılacak çözücü, DCB olarak belirlendi. Geleneksel yapıda üretilen organik güneş pillerinde üst kontak olarak düşük iş fonksiyonuna sahip Alüminyum (Al) kullanılmıştır. Al'nin havada çok hızlı oksitlenmesi, aygıt performansını olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı, üst kontak olarak daha yüksek iş fonksiyonuna sahip ve daha kararlı olan Gümüş (Ag) metalinin kullanıldığı tersine çevrilmiş tipte organik güneş pilleri üretildi.

AnPV-stat:CPCPFA ve **AnPV-stat:BPCPFA** karışımları 1:1 kütle konsantrasyonunda ayrı ayrı 1 ml DCB çözücüsü içerisinde hazırlanarak, ITO/ZnO/Aktif Tabaka/MoO₃/Ag yapısında tersine çevrilmiş organik güneş pilleri üretildi. Tersine çevrilmiş organik güneş pillerinde, düşük sıcaklık prosedüründe ZnO kaplanıp, düşük maliyette ve geleneksel organik güneş pillerine kıyasla yüksek verimde aygıtların üretilmesi planlandı. Üretilen aygıtlarda aktif tabakalara ısı işlem uygulanarak, aygıt performansı üzerindeki etkileri incelendi. Şekil 3.17'de **AnPV-stat:CPCPFA** ve **AnPV-stat:BPCPFA** aktif tabakaları kullanılarak üretilen tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için J-V karakteristiklerinden elde edilen fotovoltaik parametreler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 AnPV-stat:CPCPFA ve AnPV-stat:BPCPFA aktif tabakaları kullanılarak tersine çevrilmiş organik güneş pilleri için elde edilen fotovoltaiik parametreler

Aktif Tabakalar		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
AnPVstat:	Tavsız	0.86	1112	0.32	0.31
CPCPFA	Tavlı	0.84	929	0.31	0.24
AnPVstat:	Tavsız	0.89	962	0.34	0.29
BPCPFA	Tavlı	0.85	1059	0.31	0.31

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi **AnPV-stat:CPCPFA** karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı aygıtta, ısıl işlemin fotovoltaiik aygıtın V_{oc} değerini, ısıl işlem uygulanmamış aygıtta kıyasla 183 mV kadar düşürdüğü görüldü. Ancak, buna rağmen, ısıl işlem uygulanmamış aygıtta 929 mV gibi yüksek bir V_{oc} değerine ulaşıldı. Isıl işlem uygulanmamış aygıtta, 1112 mV’luk yüksek V_{oc} değeri ile birlikte, $\eta = \% 0,31$ güç dönüşüm verimi elde edildi.

AnPV-stat:BPCPFA karışımının kullanıldığı fotovoltaiik aygıtlarda, ısıl işlem uygulanmış durumda, aygıtın J_{sc} değeri artarken V_{oc} değerinin düştüğü, ısıl işlem uygulanmamış aygıtta, J_{sc} değeri düşerken, V_{oc} değerinin arttığı görüldü. Buradan ısıl işlemin, aygıt performansı üzerinde neredeyse etki göstermediği anlaşıldı. Isıl işlem uygulanmış aygıtta, 1059 mV’luk yüksek V_{oc} değerlerine ulaşılarak, en yüksek $\eta = \% 0,31$ kadar verim elde edildi. **AnPV-stat:BPCPFA** karışımının kullanıldığı tersine çevrilmiş tipteki güneş pillerinde elde edilen en yüksek $\eta = \% 0,31$ verim değeri, aynı karışımın kullanılarak üretildiği geleneksel güneş pillerinin en yüksek $\eta = \% 0,049$ verim değerinin neredeyse altı (6) katı olduğu görüldü. Böylece, fulleren içermeyen moleküller için, tersine çevrilmiş fotovoltaiik aygıt yapısının, geleneksel yapıdaki aygıt yapısına kıyasla çok daha etkili ve verimli olduğu gösterilmiştir.

Organik güneş pili çalışmalarında, fotovoltaiik parametrelerin arttırılarak aygıt performansının maksimuma ulaşması hedeflenmektedir. Bundan dolayı aygıtta, fotovoltaiik parametrelerdeki kayıpların minimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, hem **AnPV-stat:CPCPFA** hem de **AnPV-stat:BPCPFA** karışımları için üretilen tersine çevrilmiş tipte aygıtlardaki açık devre gerilimi kayıpları (ΔV_{oc}), donör

malzemenin HOMO seviyesine ve akseptör malzemenin LUMO'suna bağlı olarak denklem 3.7 kullanılarak hesaplandı [58]. **AnPV-stat:CPCPFA**'nin kullanıldığı aygıtlarda, aktif tabakanın tavsız ve tavlı olduğu durumlar ΔV_{oc} değerleri sırasıyla, yaklaşık olarak 0,32 ve 0,50 volt olarak hesaplandı. Benzer şekilde, **AnPVstat:BPCPFA** için üretilen aygıtlarda, aktif tabakanın tavsız ve tavlı olduğu durumlar için ΔV_{oc} değerleri sırasıyla, yaklaşık olarak 0,34 ve 0,24 volt olarak hesaplandı. Aygıtlardaki açık devre gerilimi kayıpları, literatürde fulleren içermeyen akseptör malzemeler kullanılarak üretilen fotovoltaik aygıtlardaki ΔV_{oc} değerlerinin birçoğundan daha düşük olduğu görüldü [100-103]. Bu çalışmada, AnPVstat kopolimeri ile birlikte fulleren içermeyen akseptörler kullanılarak üretilen aygıtlardaki en yüksek $V_{oc} = 1112$ mV değeri, literatürde bugüne kadar AnPVstat kopolimeri ile birlikte fulleren tipli akseptör malzemeler kullanılarak üretilen aygıtların açık devre gerilimi değerlerinden, yaklaşık olarak yüzde kırk (%40) daha yüksektir [85,90,91]. Bu durum, fulleren içermeyen, **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerininin, yüksek V_{oc} değerleri ve düşük açık devre kayıpları açısından, fulleren tipli malzemelere kıyasla üstünlük gösterdiğini atfetmektedir.

AnPV-stat:CPCPFA ve **AnPV-stat:BPCPFA** için üretilen aygıtların, Şekil 3.18'de gösterilen IPCE spektrumlarından, donör ve fulleren içermeyen akseptör malzemelerin Şekil 3.10'da gösterilen UV soğurmalarındaki dalga boylarında, foto akıma katkıda buldukları anlaşıldı. IPCE spektrumu altında kalan alandan, aygıtlar için hesaplanan J_{IPCE} değerleri ile aynı aygıtlar için J-V grafiğinden hesaplanan J_{sc} değerleri arasında ortalama %5,9 kadarlık fark olduğu hesaplandı. J_{IPCE} ve J_{sc} değerleri arasında uyum olduğu ve üretilen aygıtlardan elde edilen fotovoltaik performansların doğruluğu anlaşıldı.

Üretilen fotovoltaik aygıtların aktif tabakaları, yüzey SEM görüntüleri alınarak incelendi. Aygıtlar için elde edilen SEM görüntülerinden, filmlerin düzgün kaplandığı, homojen oldukları, yüzeylerin de çatlaklar ve bozulmaların olmadığı görüldü. Aktif tabaka içerisindeki fulleren içermeyen akseptör tipli malzemelerin çözünürlük durumlarını daha iyi anlaya bilmek için AFM görüntüleri alındı. Şekil 3.20'deki AFM görüntülerinden, **AnPV-stat:CPCPFA**'ın tavsız ve tavlı aktif tabakaları için yüzey pürüzlülük RMS değerleri sırasıyla, 2,19 nm ve 3,76 nm olarak ölçüldü. RMS değeri, tavsız aygıtın neredeyse iki katı olan tavlı aygıtta, faz ayrımının daha büyük olduğu ve bundan dolayı rekombinasyon sayısının artışı ile fotovoltaik performansın düştüğü,

aygıtlar için elde edilen fotovoltaik sonuçlarla da desteklendi. **AnPV-stat:BPCPFA**'ın tavsız ve tavlı aktif tabakaları için yüzey pürüzlülük RMS değerleri sırasıyla, 3,23 nm ve 4,03 nm olarak ölçüldü. Hem tavsız, hem tavlı aktif tabaka için, RMS değerlerinin birbirlerine yakın olması, aygıtlar içerisindeki rekombinasyon olaylarının benzerlik gösterdiğini, üretilen aygıtların fotovoltaik parametrelerinin yaklaşık olarak aynı olması ile desteklendi. Fulleren içermeyen akseptör moleküller için büyük problem teşkil eden çözünürlük problemi, siyano grubu (CN) içeren **CPCPFA ve BPCPFA** için elde edilen yüzey morfolojileri ve fotovoltaik sonuçlardan büyük ölçekte aşılış olarak görüldüğü söylenebilir.

Bu tez çalışmasının son kısmında, moleküler yapısının dizaynı ve içeriği açısından, bir önceki kısımlarda kullanılan siyano (CN) grubu içeren moleküllerden farklı olan, FTTB fulleren içermeyen akseptör molekülü kullanıldı [113] . Fotovoltaik aygıt yapılmadan önce, FTTB'nin elektronik özelliklerini incelemek ve uygun donör malzemenin seçilebilmesi için, DFT/B3LYP metodu ile birlikte 6-31 G temel seti kullanılarak, FTTB'nin teorik HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplandı. Yapılan hesaplamalar sonucunda FTTB'nin, HOMO enerji seviyesi, $E_{\text{HOMO}} = -5,92$ eV ve LUMO enerji seviyesi, $E_{\text{LUMO}} = -3,40$ eV olarak hesaplandı. FTTB için, 2016 yılında literatürde yapılan deneysel ölçümler sonucunda, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, $E_{\text{HOMO}} = -5,65$ eV ve $E_{\text{LUMO}} = -3,62$ eV olarak hesaplanmıştır [114]. Bu çalışmada yapılan teorik HOMO-LUMO analizlerinin, literatürdeki sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görüldü. FTTB'nin HOMO-LUMO seviyelerine bakılarak, fotovoltaik aygıtların çalışma prensibine uygun donör malzeme seçilirken, HOMO-LUMO enerjileri, düşük maliyeti ve daha önce FTTB ile çalışılmamış olması, bu çalışmada P3HT'nin donör malzeme olarak seçilmesinin temel nedenleri olarak sayılabilir.

İnce film formunda kaplanan, P3HT ve FTTB için deneysel UV-vis spektrumları incelendi. Şekil 3.22'de gösterilen UV spektrumlarından, P3HT ve FTTB nin maksimum soğurma piklerinin sırasıyla, 519 nm ve 550 nm dalga boylarında olduğu görüldü. UV spektrumlarından, P3HT ve FTTB için optik bant aralıkları sırasıyla, 1,90 eV ve 2,04 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan optik bant aralıklarının literatürdeki sonuçlarla uyduğu görüldü [114-116].

FTTB:P3HT karışımı kullanılarak, daha önce FTTB için yapılan çalışmalardan farklı olarak, ITO/Tampon Tabaka/Aktif tabaka/MoO₃/Ag aygıt yapısında, tampon tabaka

olarak dört farklı elektron taşıyan tabaka (ETL) kullanılarak ilk kez tersine çevrilmiş organik güneş pilleri üretildi. FTTB:P3HT karışımının aktif tabaka olarak kullanıldığı aygıtlar için, tampon tabakada ETL olarak, PEIE ve ZnO katmanlarına ilave olarak PEIE/ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarında kullanıldı.

Şekil 3.28 **P3HT:FTTB** aktif tabakasının kullanıldığı aygıtların J-V karakteristiğinden hesaplanan fotovoltaiik parametrelerin olduğu Tablo 5'den, en düşük verim değeri, ETL olarak ITO üzerine PEIE kaplanan aygıtta $\eta = \% 0,35$ olarak hesaplandı. ETL olarak **PEIE/ZnO**, **ZnO** ve **ZnO/PEIE** katmanlarının kullanıldığı aygıtlarda verim değerleri sırasıyla, $\eta = \% 2,00$, $\eta = \% 1,81$ ve $\eta = \% 1,81$ olarak hesaplandı. PEIE'nin ETL olarak kullanıldığı aygıtla kıyasla, PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarının ETL olarak kullanıldığı aygıtların fotovoltaiik performanslarının yaklaşık olarak beş (5) kat arttığı görüldü. En yüksek verim değeri, ITO yüzeyine ETL olarak **PEIE/ZnO** sıralamasıyla kaplanan aygıtta, $J_{sc} = 5,37 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 778 \text{ mV}$, $FF = 0,48$ ve $\eta = \% 2,00$ fotovoltaiik parametreleri ile elde edildi. **PEIE/ZnO**'nun ETL olarak kullanıldığı durumda elde edilen J_{sc} 'nin diğer aygıtlardakine kıyasla büyük olması, ITO ile ZnO arasına kaplanan PEIE sayesinde, ZnO'den ITO'ya elektron geçişinin kolaylaşmasına atfedilebilir. Fulleren içermeyen **P3HT:FTTB** karışımı için elde edilen en yüksek V_{oc} değeri 818 mV'nin, literatürde P3HT-fulleren karışımları için elde edilen V_{oc} değerlerinden daha yüksek olduğu görüldü [123-125].

Dört farklı ETL tabaka kullanılarak, **P3HT :FTTB** karışımı için üretilen aygıtların IPCE ölçümleri alındı. Şekil 3.29'da aygıtlar için ölçülen IPCE spektrumları gösterildi. IPCE spektrumlarından, PEIE'nin ETL olarak kullanıldığı en düşük verime sahip aygıtın, görünür bölgenin 460-550 nm aralığındaki dalga boylarında diğer aygıtlara kıyasla çok daha düşük olan %17'lik bir IPCE değeri gösterdiği gözlemlendi. Bu durum PEIE'nin ETL olarak kullanıldığı aygıtta düşük J_{sc} değerine neden olmaktadır. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE katmanlarının ETL olarak kullanıldığı aygıtların IPCE spektrumları benzer şekilde 460-550 nm dalga boylarında yaklaşık olarak %40'lık bir IPCE değeri göstermektedir. FTTB'nin görünür bölgede güçlü bir spektruma sahip olması, IPCE spektrumundaki sürekliliğin kaynakları arasında gösterilebilir.

P3HT:FTTB karışımları kullanılarak üretilen aygıtların yüzey morfolojileri, SEM görüntüleri alınarak incelendi. Şekil 3.30'da dört farklı ETL üzerine kaplanan aynı aktif tabakaların yüzey SEM görüntüleri verildi. Aktif tabakalar için ölçülen SEM

görüntülerinden, homojen filmlerin olduğu ve yüzey için çatlak ve bozulmaların olmadığı görüldü. PEIE üzerine kaplanan aktif tabakanın SEM görüntüsünün, PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE üzerine kaplanarlardan farklı olduğu anlaşıldı. Bu farkın ZnO nanoparçacıklardan kaynaklandığı düşünülerek, tüm yüzeylerin SEM-EDS ölçümleri alınarak elementel analizler yapıldı. Şekil 3.31'de gösterilen SEM-EDS ölçümlerinden, ITO/PEIE üzerine kaplanan aktif tabaka için yapılan elementel analizde, Zn atomu oranının çok düşük olduğu anlaşıldı. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE üzerine kaplanan aktif tabakaları için alınan SEM-EDS sonuçlarında, Zn oranının yüksek olduğu görüldü. Bu filmlerin, PEIE/aktif tabaka kaplı olan filmde farklı olmasının sebebi, ZnO nano parçacıklarının varlığı oldu anlaşıldı.

Yüzey morfolojilerinin daha detaylı incelenebilmesi için, üretilen aygıtlarda AFM ölçümleri yapıldı. Şekil 3.33'da aygıtlar için alınan AFM görüntüleri ve Çizelge 3.6'da bu görüntüler için elde edilen yüzey pürüzlülük parametreleri verildi. ETL olarak **PEIE** kullanılan aygıtta, film yüzey pürüzlülüğünü ifade eden RMS değeri $R_q = 0,67$ nm olarak hesaplandı. Çok düşük RMS değerleri, film yüzeyinin oldukça homojen ve düz olduğunu ancak filmin amorf özelliğe ve çok düşük faz ayırımına sahip olduğunu göstergelerindedir [129]. Donör ve akseptör malzemelerin, aşırı büyük ya da aşırı küçük faz ayırımlarına sahip olmaları aygıt performansını negatif etkilemektedir [130]. Bu durumda PEIE'nin ETL olarak kullanıldığı aygıtın fotovoltaiik performansının düşük olmasının nedenleri arasında, yüzey pürüzlülüğünün çok küçük olması gösterilebilir [130]. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE'nin bulunduğu aygıtlar için, aktif tabakanın AFM görüntülerinden, RMS değerleri sırasıyla 3,20 nm, 3,57 nm ve 2,42 nm olarak hesaplandı. PEIE/ZnO, ZnO ve ZnO/PEIE kullanılan aygıtlarda RMS değerlerinin birbirine yakın olması, fotovoltaiik performans değerlerinin benzerlik göstermesiyle desteklenmektedir.

Bu tez çalışmasında organik güneş pilleri üretiminde kullanılan **CPCPFA** ve **BPCPFA** moleküllerinin UV spektrumlarından ve aygıt IPCE grafiklerinden yaklaşık olarak 350-450 nm dalga boyları arasında fotoakıma katkıda buldukları görüldü.

Üretilcek yeni fotovoltaiik aygıtlarda UV bölgede iyi soğurma özelliği gösteren bir donör malzeme ile birlikte **CPCPFA** ve **BPCPFA** akseptörlerine ek olarak, IR bölgede iyi soğurma özelliği gösteren, LUMO enerji seviyesi donör malzemenin LUMO'suna uygun yeni bir akseptör tasarlanarak, **Donör:CPCPFA:Yeni akseptör** ya da **Donör:BPCPFA:Yeni**

akseptör karışımlarının olduğu aktif tabakada, güneş ışığının daha geniş spektrumundan faydalanılabilir. Bu durumda, üçlü karışımın olduğu aktif tabakalarda daha geniş spektrumda çalışan ve daha yüksek verim değerlerine sahip fulleren içermeyen organik güneş pilleri üretilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Luque, A., (2011). "Will we exceed 50% efficiency in photovoltaics?", *J. Appl. Phys.*, 110:3.
- [2] Louwen, A., Van Sark, W., Schropp, R. ve Faaij, A., (2016). "A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 147:295–314.
- [3] Meier, J., Torres, P., Platz, R., Dubail, S., Kroll, U., Selvan, J.A.A., Vaucher, N. P., Hof C., Fischer, D., Keppner, H., Shah, A., Ufert, K.D., Giannoules, P. ve Koehler, J., (1996). "On the Way Towards High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cells by the 'Micromorph' Concept", *MRS Proc.*, 420:3.
- [4] Gunes, S., Neugebauer, H. ve Sariciftci, N.S., (2007). "Conjugated polymer-based organic solar cells", *Chem. Rev.*, 107 (4):1324–1338.
- [5] Bagnall, D.M. ve Boreland, M., (2008). "Photovoltaic technologies", *Energy Policy*, 36 (12):4390–4396.
- [6] Hoppe, H. ve Sariciftci, N.S., (2004). "Organic solar cells: An overview", *J. Mater. Res.*, 19 (07):1924–1945.
- [7] Bian, L., Zhu, E., Tang, J., Tang, W. ve Zhang, F., (2012). "Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells", *Prog. Polym. Sci.*, 37 (9):1292–1331.
- [8] Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A. ve Camaioni, N., (2011). "The role of buffer layers in polymer solar cells", *Energy Environ. Sci.*, 4 (2):285–310.
- [9] Zhang, S., Ye, L. ve Hou, J., (2016). "Breaking the 10% Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBDDTTT Polymers", *Adv. Energy Mater.*, 6 (11):1–20.
- [10] He, Z., Xiao, B., Liu, F., Wu, H., Yang, Y., Xiao, S., Wang, C., Russell, T.P. ve Cao, Y., (2015). "Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage," *Nat. Photonics*, 9 (3):174–179.
- [11] Liao, S.H., Jhuo, H.J., Yeh, P.N., Cheng, Y.S., Li, Y.L., Lee, Y.H., Sharma, S. ve Chen, S.A., (2014). "Single junction inverted polymer solar cell reaching power conversion efficiency 10.31% by employing dual-doped zinc oxide nano-film as cathode interlayer," *Sci. Rep.*, 4:4–10.

- [12] Che, X., Li, Y., Qu, Y. ve Forrest, S.R., (2018). "High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum and solution-processed subcells with 15% efficiency", *Nat. Energy*, 3 (5):422–427.
- [13] Wadsworth, A., Moser, M., Marks, A., Little, M.S., Gasparini, N., Brabec, C.J., Baran, D. ve McCulloch, I., (2018). "Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells", *Chem. Soc. Rev.*, 1-30.
- [14] Yadav, A. ve Kumar, P., (2015). "Enhancement in Efficiency of PV Cell through P&O Algorithm", *Int. J. Technol. Res. Eng.*, 2 (11):2642–2644.
- [15] Sharma, S., Jain, K.K. ve Sharma, A., (2015). "Solar Cells: In Research and Applications—A Review", *Mater. Sci. Appl.*, 06 (12):1145–1155.
- [16] El Char, L., Lamont, L.A. ve El Zein N., (2011). "Review of photovoltaic technologies", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 15:2165–2175.
- [17] Chapin, D.M., Fuller, C.S. ve Pearson, G.L., (1954) "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", *J. Appl. Phys.*, 25 (5):676–677.
- [18] Saga, T., (2010). "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production," *NPG Asia Mater.*, 2 (3):96–102.
- [19] Trina Solar Announces New Efficiency Record of 25.04% for Large-area IBC Mono-crystalline Silicon Solar Cell, <https://www.trinasolar.com/us/resources/newsroom/trina-solar-announces-new-efficiency-record-2504-large-area-ibc-mono-crystalline>, 10 Kasım 2018.
- [20] Lindmayer, J., (1976). *Proceeding of the twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 82.
- [21] Fischer, W.P.H., (1976). *Proceeding of the twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 86.
- [22] Schultz, O., Glunz, S.W. ve Willeke, G.P., (2004). "Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency", *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 12 (7):553–558.
- [23] Dobrzanski, L.A., Drygala, A., Giedroc, M. ve Macek, M., (2012). "Monocrystalline silicon solar cells applied in photovoltaic system", *Monocrystalline silicon Sol. cells Appl. Photovolt. Syst.*, 53 (1):7–13.
- [24] Carlson, D.E. ve Wronski, C.R., (2012) "Amorphous silicon solar cell Amorphous silicon solar cell," 671 (1976):1–4.
- [25] Wronski, C.R., Carlson, D.E., Daniel, R.E. ve Triano, A.R., (1976). "Electrical properties of a-Si solar cells," 1976 *Int. Electron Devices Meet.*, 75–78.
- [26] Guha, S., Narasimhan, K.L. ve Pietruszko, S.M., (1981). "On light-induced effect in amorphous hydrogenated silicon", *J. Appl. Phys.*, 52 (2):859–860.
- [27] Sai, H., Maejima, K., Matsui, T., Koida, T., Kondo, M., Nakao, S., Takeuchi, Y., Katayama, H. ve Yoshida, I., (2015). "High-efficiency microcrystalline silicon

- solar cells on honeycomb textured substrates grown with high-rate VHF plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54 (8):1-6.
- [28] Taylor, A.A., Major, J.D., Kartopu, G., Lamb, D., Duenow, J., Dhere, R.G., Maeder, X., Irvine, S.J.C., Durose, K. ve Mendis, B.G., (2015). “A comparative study of microstructural stability and sulphur diffusion in CdS/CdTe photovoltaic devices”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 141:341–349.
- [29] Liyanage, W.P.R., Wilson, J.S., Kinzel, E.C., Durant, B.K. ve Nath, M., (2015). “Fabrication of CdTe nanorod arrays over large area through patterned electrodeposition for efficient solar energy conversion”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 133:260–267.
- [30] First Solar Hits Record 22.1% Conversion Efficiency for CdTe Solar Cell, <https://www.greentechmedia.com/articles/read/first-solar-hits-record-22-1-conversion-efficiency-for-cdte-solar-cell#gs.Ct9qbeo>, 05 Kasım 2018.
- [31] Romeo, A., Terheggen, M., Abou-Ras, D., Bätzner, D.L., Haug, F.J., Kälin, M., Rudmann, D. ve Tiwari, A.N., (2004). “Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 12 (23):93–111.
- [32] PhotovoltaicsReport, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>, 09 Ağustos 2018.
- [33] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. ve Heeger, A.J., “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x”, (1977). *J.C.S Chem. Comm.*, 578–580.
- [34] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A.J. ve Wudl, F., (1992). “Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene” *Science.*, 258 (5087):1474–1476.
- [35] Yu, G. ve Heeger, A.J., (1995). “Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions”, *J. Appl. Phys.*, 78 (7):4510–4515.
- [36] Tang, C.W., (1986). “Two-layer organic photovoltaic cell,” *Appl. Phys. Lett.*, 48 (2):183–185.
- [37] Masahiro, H., Minoru, S. ve Masaaki, Y., (1990). “Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell”, *Chem. Lett.*, 19 (3):327–330.
- [38] Hoppe, H. ve Sariciftci, N.S., “Organic solar cells: An overview”, *J. Mater. Res.*, 19 (07):1924–1945.
- [39] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J.C., Wudl, F. ve Heeger A.J., (1995). “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal Donor-Acceptor heterojunctions,” *Science*, 270 (5243):1789-1791.
- [40] Peumans, P. ve Forrest, S.R., (2001). “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells”, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (126):126–128.

- [41] Padinger, F., Rittberger, R.S. ve Sariciftci, N.S., (2003). "Effects of postproduction treatment on plastic solar cells", *Adv. Funct. Mater.*, 13 (1):85-88.
- [42] Kim, J.Y., Kim, S.H., Lee, H.H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. ve Heeger, A.J., (2006). "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer", *Adv. Mater.*, 18 (5):572–576.
- [43] Dou, L., You, J., Yang, J., Chen, C.C., He, Y., Murase, S., Moriarty, T., Emery, K., Li, G. ve Yang, Y., (2012). "Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer", *Nat. Photonics*, 6 (3):180–185.
- [44] Zhou, Y., Ding, L., Shi, K., Dai, Y.Z., Ai, N., Wang, J. ve Pei, J., (2012). "A non-fullerene small molecule as efficient electron acceptor in organic bulk heterojunction solar cells", *Adv. Mater.*, 24 (7):957–961.
- [45] Yan, Q., Zhou, Y., Zheng, Y.Q., Pei, J. ve Zhao, D., (2013). "Towards rational design of organic electron acceptors for photovoltaics: A study based on perylene diimide derivatives", *Chem. Sci.*, 4 (12):4389–4394.
- [46] Wu, X.F., Fu, W.F., Xu, Z., Shi, M., Liu, F., Chen, H.Z., Wan, J.H. ve Russell, T.P., (2015). "Spiro linkage as an alternative strategy for promising nonfullerene acceptors in organic solar cells", *Adv. Funct. Mater.*, 25 (37):5954–5966.
- [47] Holliday, S., Ashraf, R.S., Wadsworth, A., Baran, D., Yousaf, S.A., Nielsen, C.B., Tan, C.H., Dimitrov, S.D., Shang, Z., Gasparini, N., Alamoudi, M., Laquai, F., Brabec, C.J., Salleo, A., Durrant, J.R. ve McCulloch, I., (2016). "High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor", *Nat. Commun.*, 7:1–11.
- [48] Baran, D., Ashraf, R.S., Hanifi, D.A., Abdelsamie, M., Gasparini, N., Röhr, J.A., Holliday, S., Wadsworth, A., Lockett, S., Neophytou, M., Emmott, C.J.M., Nelson, J., Brabec, C.J., Amassian, A., Salleo, A., Kirchartz, T., Durrant, J.R. ve McCulloch, I., (2017). "Reducing the efficiency-stability-cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells", *Nat. Mater.*, 16 (3):363–369.
- [49] Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B. ve Hou, J., (2017). "Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (21):7148–7151.
- [50] Chen, W. ve Zhang, Q., (2017). "Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs)", *J. Mater. Chem. C*, 5 (6):1275–1302.
- [51] Bredas, J.L., Heeger, A.J. ve Wudl, F., (1986). "Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. I. Electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives", *J. Chem. Phys.*, 85 (8):4673–4678.
- [52] Lu, L., Zheng, T., Wu, Q., Schneider, A.M., Zhao, D. ve Yu, L., (2015). "Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells", *Chem. Rev.*, 115 (23):12666–12731.

- [53] Ganesamoorthy, R., Ovindasamy S.G. ve Sakthivel, P., (2017). "Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 161:102–148.
- [54] Fullerene-Based n-Type Semiconductors in Organic Electronics, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/article/material-matters/fullerene-based-n-type.html>, 12 Kasım 2018
- [55] Vivek, K.A. ve Agrawal, G.D., (2014). "Organic Solar Cells: Principles, Mechanism and Recent Developments", *Int. J. Res. Eng. Technol.*, 3 (9):2319–2322.
- [56] Siegmund, B., Sajjad, M.T., Widmer, J., Ray, D., Koerner, C., Riede, M., Leo, K., Samuel, I.D.W. ve Vandewal, K., (2017). "Exciton Diffusion Length and Charge Extraction Yield in Organic Bilayer Solar Cells", *Adv. Mater.*, 29 (12):1–5.
- [57] Brabec, C., Scherf, U. ve Dyakonov, V., (2014). *Organic Photovoltaics Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, Weinheim: WILEY
- [58] Scharber, M.C., Muehlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A.J. ve Brabec, C.J., (2006). "Design Rules for Donors in Bulk Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy Conversion Efficiency", *Adv. Mater.*, 18 (6):789–794.
- [59] Spanggaard, H. ve Krebs, F.C., (2004). "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83 (2–3):125–146.
- [60] Chiechi, R.C., Havenith, R.W.A., Hummelen, J.C., Koster, L.J.A. ve Loi, M.A., (2013). "Modern plastic solar cells: Materials, mechanisms and modeling", *Mater. Today*, 16 (7–8):281–289.
- [61] Brabec, C.J., Cravino, A., Meissner, D., Sariciftci, N.S., Fromherz, T., Rispen, M.T., Sanchez, L. ve Hummelen, J. C., (2001). "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, 11 (5):374–380.
- [62] Kim, B.G., Ma, X., Chen, C., Je Y., Coir, E.W., Hashemi, H., Aso, Y., Green, P.F., Kieffer, J. ve Kim, J., (2013). "Energy level modulation of HOMO, LUMO, and band-gap in conjugated polymers for organic photovoltaic applications", *Adv. Funct. Mater.*, 23 (4):439–445.
- [63] Becke, A.D., (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, 98 (7):5648–5652.
- [64] Ziegler, T., (1991). "Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics", *Chem. Rev.*, 91:651–667.
- [65] Cohen, A.J., Mori-Sanchez, P. ve Yang, W., (2012). "Challenges for density functional theory", *Chem. Rev.*, 112 (1):289–320.
- [66] Sholl, D. ve Steckel, J.A., (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, WILEY.
- [67] Kazici, M., (2013). *Optimized Molecular Structures, IR And NMR Analyses Of X-Methoxy-3,4-Dihydronaphthalen-1(2h)-One Molecules By Hartree-Fock (HF)*

And Density Function Theory (DFT) Methods, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- [68] Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. ve Hummelen, J.C., (2001). "Plastic solar cells", *Adv. Funtional Mater.*, 11 (1):15–26.
- [69] Mohd-Nasir, S.N.F., Sulaiman, M.Y., Ahmad-Ludin, N., Ibrahim, M.A., Sopian, K. ve Teridi, M.A.M., (2014). "Review Article: Review of Polymer, Dye-Sensitized, and Hybrid Solar Cells" *Int. J. Photoenergy*, 2014:1–12.
- [70] Hau, S.K., Yip, H.L. ve Jen, A.K.Y., (2010). "A review on the development of the inverted polymer solar cell architecture", *Polym. Rev.*, 50 (4):474–510.
- [71] Arias, A.C., Granstrom, M., Thomas, D.S., Petritsch, K. ve Friend, R.H., (1999). "Doped conducting-polymer–semiconducting-polymer interfaces: Their use in organic photovoltaic devices", *Phys. Rev. B*, 60 (3):1854–1860.
- [72] Wang, H.J., Chen, C.P. ve Jeng, R.J., (2014). "Polythiophenes comprising conjugated pendants for polymer solar cells: A review", *Materials (Basel)*, 7 (4):2411–2439.
- [73] Frisch, M.J. vd. , (2009), "Gaussian 09, Revision C.01."
- [74] Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J., (2009) "2009 GaussView", Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.
- [75] Zhuang, W., Zhen, H., Kroon, R., Tang, Z., Hellström, S., Hou, L., Wang, E., Gedefaw, D., Inganäs, O., Zhang, F. ve Andersson, M.R., (2013). "Molecular orbital energy level modulation through incorporation of selenium and fluorine into conjugated polymers for organic photovoltaic cells", *J. Mater. Chem. A*, 1 (43):13422–13425.
- [76] Uesugi, Y., Mizuno, M., Shimojima, A. ve Takahashi, H., (1997). "Transient Resonance Raman and ab Initio MO Calculation Studies of the Structures and Vibrational Assignments of the T 1 State and the Anion Radical of Coumarin and Its Isotopically Substituted Analogues", *Structure*, 5639 (96):268–274.
- [77] Scharber, M.C. ve Sariciftci, N.S., (2013). "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells", *Prog. Polym. Sci.*, 38 (12):1929–1940.
- [78] Zahn, D.R.T., Gavrila, G.N. ve Gorgoi, M., (2006). "The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission," *Chem. Phys.*, 325 (1):99–112.
- [79] Xie, X.H., Shen, W., He, R.X. ve Li, M., (2013). "A density functional study of Furofuran Polymers as potential materials for Polymer solar cells," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34 (10):2995–3004.
- [80] Proctor, C.M., Kuik, M. ve Nguyen, T.Q., (2013). "Charge carrier recombination in organic solar cells", *Prog. Polym. Sci.*, 38 (12):1941–1960.
- [81] Balderrama, V.S., Estrada, M., Viterisi, A., Formentin, P., Pallares, J., Ferré-Borrull, J., Palomares, E. ve Marsal, L.F., (2013). "Correlation between P3HT inter-chain structure and J_{sc} of P3HT:PC₇₀BM blends for solar cells", *Microelectron. Reliab.*, 53 (4):560–564.

- [82] Erb, T., Zhokhavets, U., Gobsch, G., Raleva, S., Stühn, B., Schilinsky, P., Waldauf, C. ve Brabec, C.J., (2005). "Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer / Fullerene Films for Organic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, 15:1193–1196.
- [83] Kazici, M., Bozar, S., Yuksel, S.A., Ongul, F., Gokce, H., Gunes, S. ve Goreci, C.Y., (2016). "Theoretical and experimental investigations of the 2-(4-chlorophenyl)-3-[[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl]acrylonitrile molecule as a potential acceptor in organic solar cells", *Nanotechnology*, 27 (23):234003.
- [84] Egbe, D.A.M., Turk, S., Rathgeber, S., Kühnlenz, F., Jadhav, R., Wild, A., Birckner, E., Adam, G., Pivrikas, A., Cimrova, V., Knör, G., Sariciftci, N.S. ve Hoppe, H., (2010). "Anthracene based conjugated polymers: Correlation between π - π - Stacking ability, photophysical properties, charge carrier mobility, and photovoltaic performance", *Macromolecules*, 43 (3):1261–1269.
- [85] Egbe, D.A.M., Adam G., Pivrikas, A., Ramil, A.M., Birckner, E., Cimrova, V., Hoppe, H. ve Sariciftci, N.S., (2010). "Improvement in carrier mobility and photovoltaic performance through random distribution of segments of linear and branched side chains", *J. Mater. Chem.*, 20 (43):9726.
- [86] Kästner, C., Ulbricht, C., Egbe, D.A.M. ve Hoppe, H., (2012). "Polymer BHJ solar cell performance tuning by C 60 fullerene derivative alkyl side-chain length", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 50 (22):1562–1566.
- [87] Usluer, O., Kästner, C., Abbas, M., Ulbricht, C., Cimrova, V., Wild, A., Birckner, E., Tekin, N., Sariciftci, N.S., Hoppe, H., Rathgeber, S. ve Egbe, D.A.M., (2012). "Charge carrier mobility, photovoltaic, and electroluminescent properties of anthracene-based conjugated polymers bearing randomly distributed side chains", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 50 (16):3425–3436.
- [88] Tore, N., Parlak, E.A., Usluer, O., Egbe, D.A.M., San, S.E. ve Aydogan, P., (2012). "Effect of blend ratio on poly(p-phenylene-ethynylene)-alt-poly(p-phenylene-vinylene) polymer solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 104:39–44.
- [89] White, M.S., Kaltenbrunner, M., Głowacki, E.D., Gutnichenko, K., Kettlgruber, G., Graz, I., Aazou, S., Ulbricht, C., Egbe, D.A.M., Miron, M.C., Major, Z., Scharber, M.C., Sekitani, T., Someya, T., Bauer, S. ve Sariciftci, N.S., (2013). "Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs", *Nat. Photonics*, 7 (10):811–816.
- [90] Kösemen, A., Tore, N., Parlak, E.A., Kösemen, Z.A., Ulbricht, C., Usluer, O., Egbe, D.A.M., Yerli, Y. ve San, S.E., (2014). "An efficient organic inverted solar cell with AnE-PVstat: PCBM active layer and V₂O₅/Al anode layer," *Sol. Energy*, 99:88–94.
- [91] Yuksel, S.A., Ongul, F., Bozar, S., Varal, N.M., Kus, M., Cakmak, G., Guney, H.Y., Egbe, D.A.M. ve Gunes, S., (2015). "Improvement of photovoltaic performance and stability of AnE-PV:PCBM based organic solar cells using solution processed inverted geometry", *Vacuum*, 122:161–167.

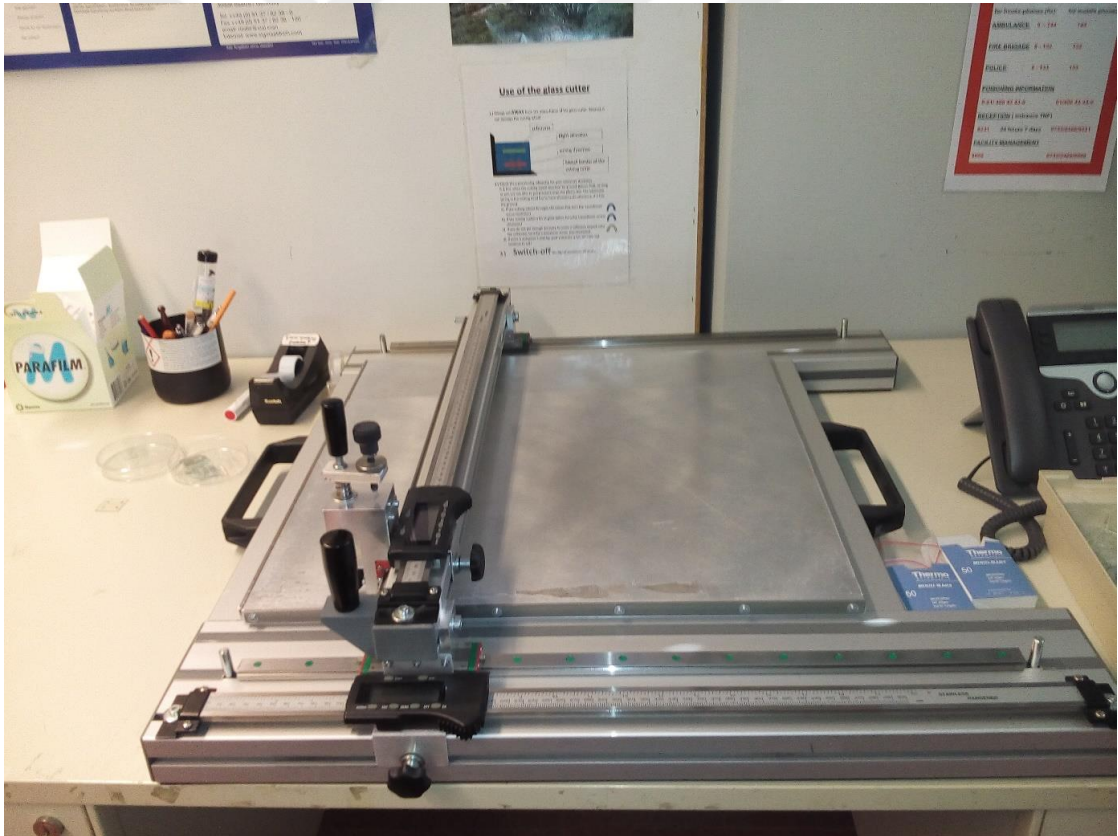
- [92] Goreci, C.Y., Kazici, M., Bozar, S., Demir, Z., Toraman, A., Ongul, F., Abid, A. ve Gunes, S., (2016). "A Novel Acrylonitrile Derivative Having Photovoltaic Performance", *J. Turkish Chem. Soc. Chem. A*, 3 (3):439–452.
- [93] Jadhao, N.U. ve Naik, A.B., (2017). "Effect of electronegativity on structural, spectrophotometric and thermo-chemical properties of fluorine and chlorine substituted isoxazoles by DFT method", *Cogent Chem.*, 3 (1):1–10.
- [94] Hong, W., Sun, B., Aziz, H., Park, W.T., Noh, Y.Y. ve Li, Y., (2012). "A conjugated polyazine containing diketopyrrolopyrrole for ambipolar organic thin film transistors", *Chem. Commun.*, 48 (67):8413–8415.
- [95] Blouin, N., Michaud, A., Gendron, D., Wakim, S., Blair, E., Neagu-Plesu, R., Belletête, M., Durocher, G., Tao, Y. ve Leclerc, M., (2008). "Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2):732–742.
- [96] Kim, J., Kim, G., Kim, T.K., Kwon, S., Back, H., Lee, J., Lee, S.H., Kang, H. ve Lee, K., (2014). "Efficient planar-heterojunction perovskite solar cells achieved via interfacial modification of a sol-gel ZnO electron collection layer", *J. Mater. Chem. A*, 2 (41):17291–17296.
- [97] Zheng, Z., Zhang, S., Zhang, M., Zhao, K., Ye, L., Chen, Y., Yang, B. ve Hou, J., (2015). "Highly efficient tandem polymer solar cells with a photovoltaic response in the visible light range", *Adv. Mater.*, 27 (7):1189–1194.
- [98] Li, Y., Liu, X., Wu, F.P., Zhou, Y., Jiang, Z.Q., Song, B., Xia, Y., Zhang, Z.G., Gao, F., Inganäs, O., Li, Y. ve Liao, L.S., (2016). "Non-fullerene acceptor with low energy loss and high external quantum efficiency: Towards high performance polymer solar cells," *J. Mater. Chem. A*, 4 (16):5890–5897.
- [99] Kawashima, K., Tamai, Y., Ohkita, H., Osaka, I. ve Takimiya, K., (2015). "High-efficiency polymer solar cells with small photon energy loss", *Nat. Commun.*, 6:1–9.
- [100] Winzenberg, K.N., Kemppinen, P., Scholes, F.H., Collis, G.E., Shu, Y., Birendra, T., Bilic, A.S., Forsyth, C.M. ve Watkins, S.E., (2013). "Indan-1,3-dione electron-acceptor small molecules for solution-processable solar cells: A structure-property correlation", *Chem. Commun.*, 49 (57):6307–6309.
- [101] Kim, Y., Song, C.E., Ko, E.J., Kim, D., Moon, S.J. ve Lim, E., (2015). "DPP-based small molecule, non-fullerene acceptors for 'channel II' charge generation in OPVs and their improved performance in ternary cells", *RSC Adv.*, 5 (7):4811–4821.
- [102] Lin, Y., Wang, J., Dai, S., Li, Y., Zhu, D. ve Zhan, X., (2014). "A twisted dimeric perylene diimide electron acceptor for efficient organic solar cells", *Adv. Energy Mater.*, 4 (13):2–6.
- [103] Poe, A.M., Della, P.A.M., Subrahmanyam, A.V., White, W., Wantz, G. ve Thayumanavan, S., (2014). "Small molecule BODIPY dyes as non-fullerene acceptors in bulk heterojunction organic photovoltaics", *Chem. Commun.*, 50 (22):2913–2915.

- [104] Kim, H.I., Kim, M., Park, C.W., Kim, H.U., Lee, H.K. ve Park, T., (2017). "Morphological Control of Donor/Acceptor Interfaces in All-Polymer Solar Cells Using a Pentafluorobenzene-Based Additive", *Chem. Mater.*, 29 (16): 6793–6798.
- [105] Lin, Y., Wang, Y., Wang, J., Hou, J., Li, Y., Zhu, D. ve Zhan, X., (2014). "A star-shaped perylene diimide electron acceptor for high-performance organic solar cells", *Adv. Mater.*, 26 (30):5137–5142.
- [106] Bai, H., Wu, Y., Wang, Y., Wu, Y., Li, R., Cheng, P., Zhang, M., Wang, J., Ma, W. ve Zhan, X., (2015). "Nonfullerene acceptors based on extended fused rings flanked with benzothiadiazolylmethylenemalononitrile for polymer solar cells", *J. Mater. Chem. A*, 3 (41):20758–20766.
- [107] Cheng, P., Zhao, X., Zhou, W., Hou, J., Li, Y. ve Zhan, X., (2014). "Towards high-efficiency non-fullerene organic solar cells: Matching small molecule/polymer donor/acceptor" *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 15 (10):2270–2276.
- [108] Zhong, Y., Trinh, M.T., Chen, R., Purdum, G.E., Khlyabich, P.P., Sezen, M., Oh, S., Zhu, H., Fowler, B., Zhang, B., Wang, W., Nam, C.Y., Sfeir, M.Y., Black, C.T., Steigerwald, M.L., Loo, Y.L., Ng, F., Zhu, X.Y. ve Nuckolls, C., (2015). "Molecular helices as electron acceptors in high-performance bulk heterojunction solar cells", *Nat. Commun.*, 6:1–8.
- [109] Liu, C., Wang, K., Hu, X., Yang, Y., Hsu, C., Zhang, W., Xiao, S., Gong, X. ve Cao, Y., (2013). "Molecular Weight Effect on the Efficiency of Polymer Solar Cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (22):12163–12167.
- [110] Xiao, Z., Sun, K., Subbiah, J., Qin, T., Lu, S., Purushothaman, B., Jones, D.J., Holmes, A.B. ve Wong, W.W.H., (2015). "Effect of molecular weight on the properties and organic solar cell device performance of a donor-acceptor conjugated polymer", *Polym. Chem.*, 6 (12):2312–2318.
- [111] Li, W., Yang, L., Tumbleston, J.R., Yan, L., Ade, H. ve You, W., (2014). "Controlling molecular weight of a high efficiency donor-acceptor conjugated polymer and understanding its significant impact on photovoltaic properties", *Adv. Mater.*, 26 (26):4456–4462.
- [112] Xianqiang, L., Jun, L., Hong, W., Dan, W. ve Xiaohong, T., (2016). "The Effects of Molecular Weight of a New Hole Transporting Polymer on the Organic Solar Cells Performance", *Procedia Eng.*, 139:140–146.
- [113] Ni, W., Li, M., Kan, B., Liu, F., Wan, X., Zhang, Q., Zhang, H., Russell, T.P. ve Chen, Y., (2015). "Fullerene-free small molecule organic solar cells with a high open circuit voltage of 1.15 V", *Chem. Commun.*, 52 (3):465–468.
- [114] Baran, D., Kirchartz, T., Wheeler, S., Dimitrov, S., Abdelsamie, M., Gorman, J., Ashraf, R.S., Holliday, S., Wadsworth, A., Gasparini, N., Kaienburg, P., Yan, H., Amassian, A., Brabec, C.J., Durrant, J.R. ve McCulloch, I., (2016). "Reduced voltage losses yield 10% efficient fullerene free organic solar cells with >1 V open circuit voltages", *Energy Environ. Sci.*, 9 (12):3783–3793.

- [115] Lee, E.J., Choi, M.H. ve Moon, D.K., (2016). "Enhanced photovoltaic properties of bulk heterojunction organic photovoltaic devices by an addition of a low band gap conjugated polymer", *Materials (Basel)*, 9 (996):1-11.
- [116] Rahimi, K., Botiz, I., Agumba, J.O., Motamen, S., Stingelin, N. ve Reiter, G., (2014). "Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals", *RSC Adv.*, 4 (22):11121–11123.
- [117] Aziz, E.A., Amina, A., Mohammed, B. ve Mohammed, B., (2017). "DFT Study of Electronic and Optical Properties of Small Oligothiophenes Based on Terthiophene End-capped by Several Donor Groups", *Orbital - Electron. J. Chem.*, 9 (3):188–196.
- [118] Ongul, F., Yuksel, S.A., Kazici, M., Bozar, S., Gunbatti, A. ve Gunes, S., (2017). "Effects of different formulation PEDOT: PSS hole transport layers on photovoltaic performance of organic solar cells", *Polym. Adv. Technol.*, 28 (8):947-951.
- [119] Kan, B., Zhang, Q., Li, M., Wan, X., Ni, W., Long, G., Wang, Y., Yang, X., Feng, H. ve Chen, Y., (2014). "Solution-Processed Organic Solar Cells Based on Dialkylthiol Substituted Benzodithiophene Unit with Efficiency near 10%", *J. Am. Chem. Soc.*, 136:15529–15532.
- [120] Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Shim, J., Meyer, J., Giordano, A.J., Li, H., Winget, P., Papadopoulos, T., Cheun, H., Kim, J., Fenoll, M., Dindar, A., Haske, W., Najafabadi, E., Khan, T.M., Sojoudi, H., Barlow, S., Graham, S., Brédas, J., Marder, S.R., Kahn, A. ve Kippelen, B., (2012). "A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics", *Science*, 336 (6079):327–332.
- [121] Zhang, Y., Chen, L., Hu, X., Zhang, L. ve Chen, Y., (2015). "Low Work-function Poly(3,4-ethylenedioxyethiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells", *Sci. Rep.*, 5:1–12.
- [122] Jin, W.Y., Ginting, R.T., Jin, S.H. ve Kang, J.W., (2016). "Highly stable and efficient inverted organic solar cells based on low-temperature solution-processed PEIE and ZnO bilayers", *J. Mater. Chem. A*, 4 (10):3784–3791.
- [123] Wang, J.C., Weng, W.T., Tsai, M.Y., Lee, M.K., Horng, S.F., Perng, T.P., Kei, C.C., Yu, C.C. ve Meng, H.F., (2010). "Highly efficient flexible inverted organic solar cells using atomic layer deposited ZnO as electron selective layer", *J. Mater. Chem.*, 20 (5):862–866.
- [124] Noh, Y.J., Na, S.I. ve Kim, S.S., (2013). "Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117:139–144.
- [125] Swart, H.C., Ntwaeaborwa, O.M., Mbule, P.S., Dhlamini, M.S. ve Mothudi, B.B., (2015). "P3HT: PCBM Based Solar Cells: A Short Review Focusing on ZnO Nanoparticles Buffer Layer, Post-Fabrication Annealing and an Inverted Geometry", *J. Mater. Sci. Eng. B*, 5 (2):12–35.

- [126] Li, G., Yao, Y., Yang, H., Shrotriya, V., Yang, G. ve Yang, Y., (2007). "Solvent annealing' effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes", *Adv. Funct. Mater.*, 17 (10):1636–1644.
- [127] Bi, S., Ouyang, Z., Guo, Q. ve Jiang, C., (2018). "Additive effect for organic solar cell fabrication by multi-layer inking and stamping", *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 3 (2):221–225.
- [128] Ansari, A.A., Khan, M.A.M., Alhoshan, M., Alrokayan, S.A. ve Alsalhi, M.S., (2012). "Nanoporous characteristics of sol-gel-derived ZnO thin film", *J. Semicond.*, 33 (4):1-6.
- [129] Wang, X.F., Wang, L., Wang, Z., Wang, Y., Tamai, N., Hong, Z. ve Kido, J., (2013). "Natural photosynthetic carotenoids for solution-processed organic bulk-heterojunction solar cells", *J. Phys. Chem. C*, 117 (2):804–811.
- [130] Treat, N.D. ve Chabinyk, M.L., (2014). "Phase Separation in Bulk Heterojunctions of Semiconducting Polymers and Fullerenes for Photovoltaics", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65 (1):59–81.

**ORGANİK GÜNEŞ PİLLERİ ÜRETİLİRKEN VE KARAKTERİZE EDİLİRKEN
KULLANILAN CİHAZLAR**



CAM KESME MAKİNESİ



ULTRASONİK TEMİZLEYİCİ



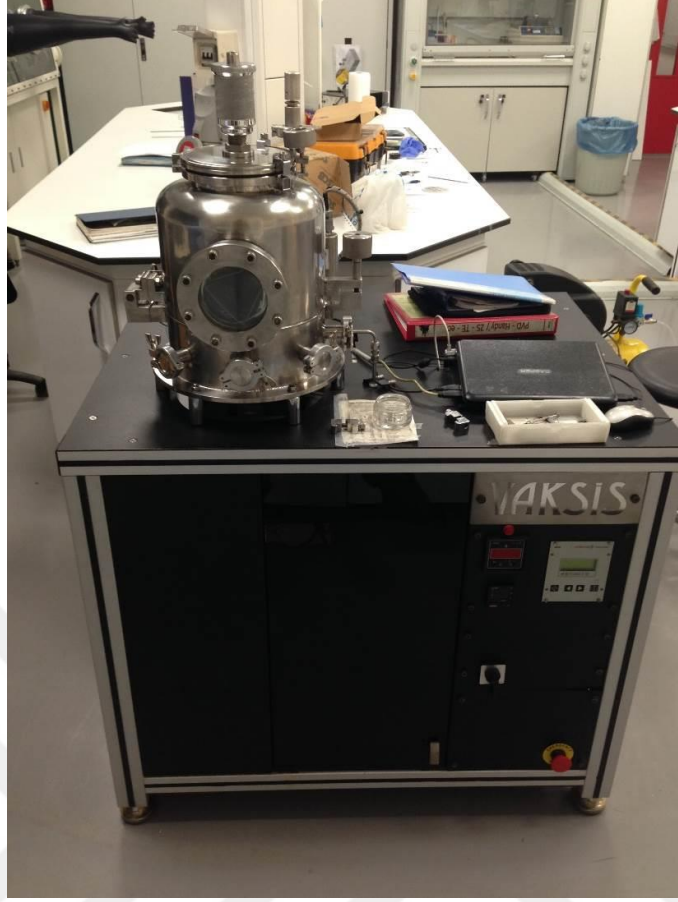
PLAZMA CİHAZI



MANYETİK KARIŞTIRICI VE ISITICILAR



DÖNEL KAPLAMA CİHAZI



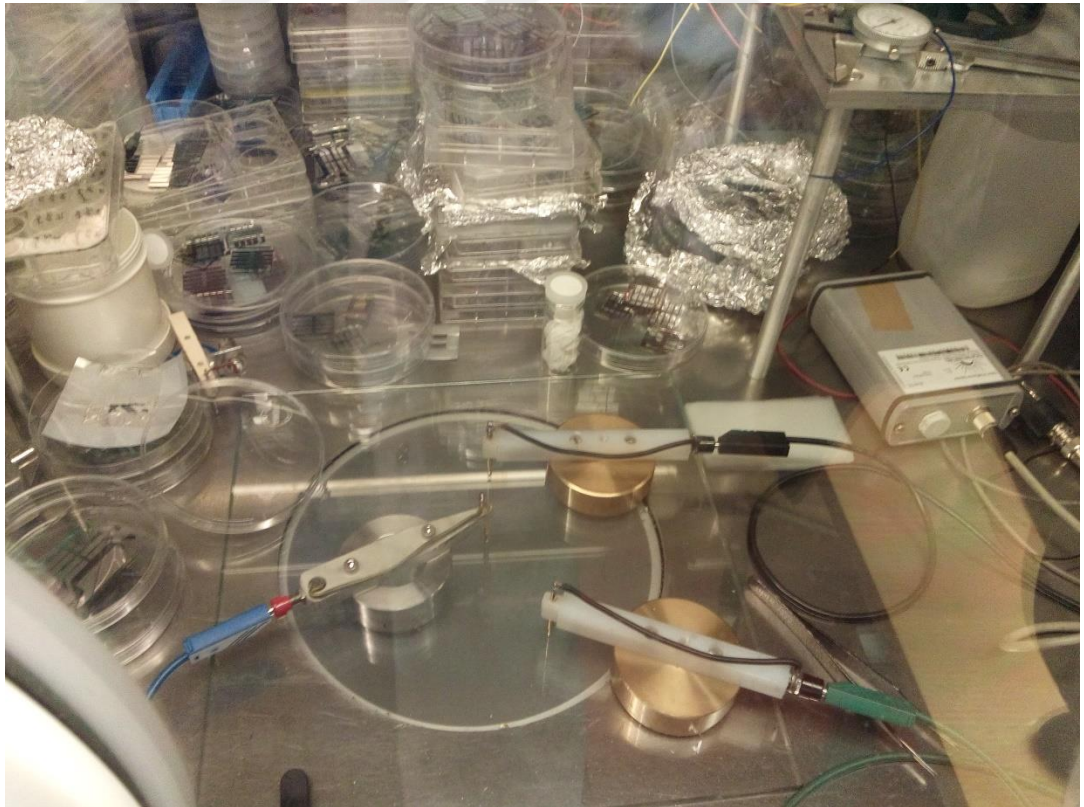
VAKSIS TERMAL BUHARLAŖTIRMA SİSTEMİ



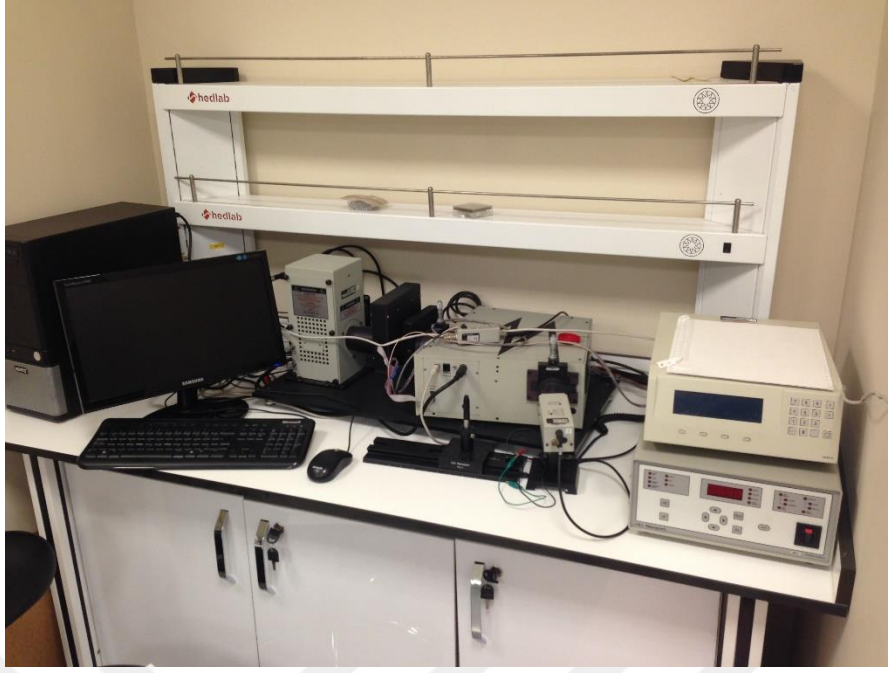
LEYBOLD VAKUM VE TERMAL BUHARLAŖTIRMA SİSTEMİ



SOLAR SİMÜLATÖR (DIŞARIDA)



SOLAR SİMÜLATÖR (GLOVEBOX İÇERİSİNDE)



IPCE ÖLÇÜM CİHAZI (DIŞARIDA)



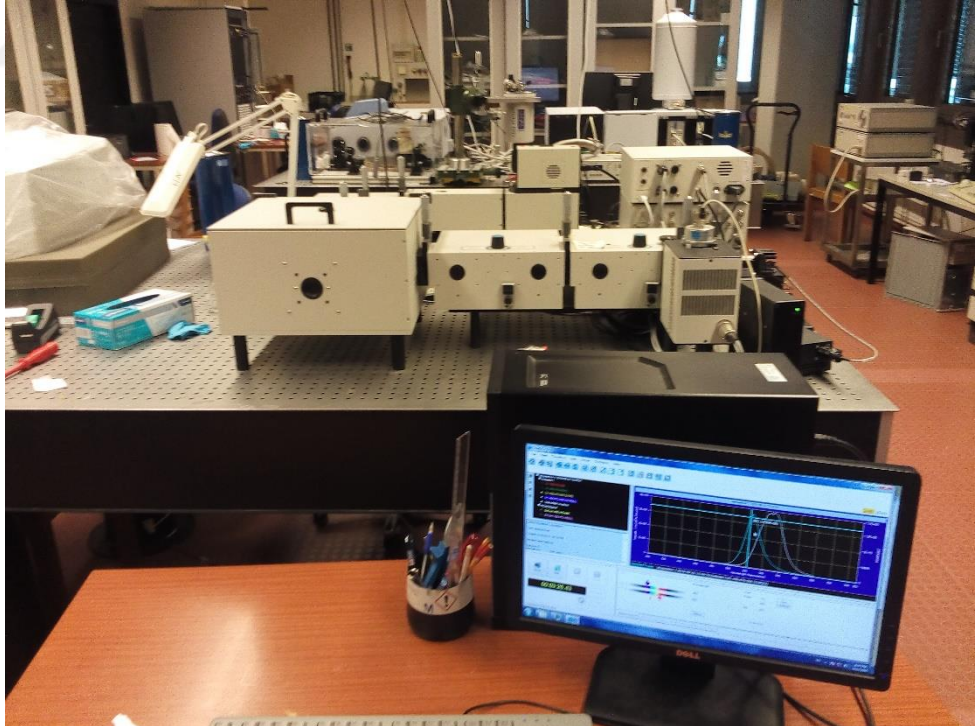
IPCE ÖLÇÜM CİHAZI (GLOVEBOX İÇERİSİNDE)



GLOVEBOX CİHAZI



UV-VIS ÖLÇÜM CİHAZI



FOTOLÜMİNESANS ÖLÇÜM CİHAZI



PROFİLOMETRE CİHAZI

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet KAZİCİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 1987, Gaziantep
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mehmetkazici27@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Süleyman Demirel	2013
Lisans	Fizik	Süleyman Demirel	2010
Lise	Fen	Hacı Sani Konukoğlu	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-Halen	Siirt Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2014-2018	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-2013	Süleyman Demirel Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011-2012	Boğaziçi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. **Kazici, M.**, Bozar, S., Yuksel, S.A., Ongul, F., Gokce, H., Gunes, S. ve Goreci, C.Y., (2016). "Theoretical and experimental investigations of the 2-(4-chlorophenyl)-3-[[5-(2-cyano-2-phenylethenyl)]furan-2-yl]acrylonitrile molecule as a potential acceptor in organic solar cells", *Nanotechnology*, 27 (23):234003.
2. Ali, A., Shah, S. M., Bozar, S., **Kazici, M.**, Keskin, B., Kaleli, M., Akyürekli, S. ve Gunes, S., (2016). "Metal-free polymer/MWCNT composite fiber as an efficient counter electrode in fiber shape dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, 27(38):384003.
3. Göreci, C.Y., **Kazici, M.**, Bozar, S., Demir, Z., Toraman, A., Ongul, F., Ali, A. ve Gunes, S., (2016). "A Novel Acrylonitrile Derivative Having Photovoltaic Performance". *Journal of The Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 3(3):439-452.
4. Gokce, H., Oztürk, N., **Kazici, M.**, Goreci, C. Y. ve Gunes, S., (2017). "Structural, spectroscopic, electronic, nonlinear optical and thermodynamic properties of a synthesized Schiff base compound: A combined experimental and theoretical approach", *Journal of Molecular Structure*, 1136:288-302.
5. Ongul, F., Yuksel, S. A., **Kazici, M.**, Bozar, S., Gunbatti, A. ve Gunes, S., (2017). "Effects of different formulation PEDOT:PSS hole transport layers on photovoltaic performance of organic solar cells", *Polymers for Advanced Technologies*, 28 (8):947-951.
6. Ali, A., **Kazici, M.**, Bozar, S., Keskin, B., Kaleli, M., Shah, S. M. ve Gunes, S., (2018). "Laminated Carbon Nanotubes for the Facile Fabrication of Cost Effective Polymer Solar Cells", *ACS Applied Energy Materials*, 1:1226–1232.
7. Ongul, F., Yuksel, S.A., Allahverdi, C., Bozar, S., **Kazici, M.** ve Gunes, S., (2018). "Influences of CdSe NCs on the photovoltaic parameters of BHJ organic solar cells", *Spectrochimica Acta -Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 194:50-56.
8. Sarı, F. A., **Kazici M.**, Harputlu, E., Bozar, S., Koyun, O., Sahin, Y., Ugur, N., Ince, M. ve Gunes, S., (2018). "Zn Phthalocyanine Derivatives for Solution Processed Small Molecule Organic Solar Cells", *Chemistry Select*, 3:13692– 13699.

Bildiri

1. **Kazici, M.** ve Uzun, F., (2013). "Conformational and Vibrational Analysis of 5-, 6- and 7-Methoxy-3,4- dihydronaphthalen-1(2h)-one by Ab Initio Hartree-Fock And Density Functional Theory Calculations", *Uluslararası Katılımlı XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi. USK2013, TÜRKİYE.*
2. **Kazici, M.**, Gunbatti, A., Ongul, F., Yuksel, S. A., Bozar, S. ve Gunes, S., (2015). "Effects of different formulation PEDOT:PSS hole transport layers on photovoltaic performance of organic solar cells", *1st International Conference on Organic Electronic*

Material Technologies (OEMT2015), TURKEY.

3. Bozar, S., Yuksel, S. A., Ongul, F., **Kazici, M.**, Guney, H. Y. ve Gunes, S., (2015). "Application of Cd_{1-x}Zn_xS thin film layer in inverted solar cell as electron selective layer", 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies, (OEMT2015), TURKEY.

4. Goreci, C. Y. ve **Kazici, M.**, (2015). "Design, synthesis and theoretical studies of new cyano-substituted chromogens", Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry (ACSOC), TURKEY.

5. Goreci, C. Y., Altaş, N. Ve **Kazici, M.**, (2015). "Çeşitli Benzimidazol Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Teorik ve Biyolojik Aktivite Çalışmaları", İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, 3. İlaç Kimyası, TÜRKİYE.

6. **Kazici, M.**, Bozar, S., Yuksel, S. A., Ongul, F., Gokce, H., Goreci, C. Y. ve Gunes, S., (2016). "Novel Soluble Molecule for Organic Solar Cell Applications", International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger (Nobelprize 2000), AUSTRIA.

7. Bozar, S., Yenel, E., **Kazici, M.**, Kus, M., Yuksel, S. A., Ongul, F. ve Gunes, S., (2016). "Perovskite Solar Cells Using Different Inorganic Semiconductor Electrodes Instead of TiO₂", International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger (Nobelprize 2000), AUSTRIA.

8. Goreci, C. Y., **Kazici, M.**, Bozar, S., Yuksel, S. A., Ongul, F., Gokce, H. ve Gunes, S., (2016). "Photovoltaic Study of a Novel Acrylonitrile Derivative. Anatolian Conference on Synthetic Organic Chemistry", ACSOC II, TURKEY.

9. Cantürk Rodop, M., **Kazici M.**, Kahveci C. ve Güneş S., (2018). "Effect Of Doping Of Hole Transport Layers On Organic And Perovskite Solar Cells", International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, TURKEY.

10. **Kazici, M.**, Goreci, C. Y., Bozar, S., Ulbricht, C., Egbe, D.A.M., Aljabour, H.C., Workneh, G.A., Apaydin, D. H., Scharber, M., Gunes, S. ve Sariciftci, N.S., (2018). "Cyano Containing Small Acceptor Molecules For Inverted Type Organic Solar Cells", 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), TURKEY.

11. **Kazici, M.**, Gunes, S., Baran, D., Sariciftci, N.S. ve Scharber, M., (2018). "Fullerene-Free Inverted Type Organic Solar Cells". 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), TURKEY.

12. Karsli, A., **Kazici, M.**, Bozar, S., Akyurekli, S., Kaleli, M. ve Gunes, S., (2018). "Sol-Gel-Processed DmsO-Doped Pedot:Pss As Hole Transport Layer In Inverted Type Perovskite Solar Cells", 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), TURKEY.

13. Menda, U.D., Choi, F.P., **Kazici M.**, Alishah M. H. ve Gunes, S., (2018). "Inverted organic/inorganic halide perovskite solar cells: A precursor concentration study", 14th

Nanoscience And Nanotechnology Conference (NANOTR-14), TURKEY.

14. Choi, F.P., Menda, U.D., **Kazici M.**, Woo, S.In., Moon, T., and Gunes, S., (2018). "Synthesis And Application Of Non-Stoichiometric Nickel Oxide Nanoparticles in Inverted Methylammonium Lead Iodide Perovskite Solar Cells", 14th Nanoscience And Nanotechnology Conference (NANOTR-14), TURKEY.

Kitap Bölümü

1. Kazici, M., Bozar, S., Gürşen, A., Ongül, F., Karsli, A., Sariciftci, N.S. ve Gunes, S., (2018). "Solar Cells", Comprehensive Energy Systems, 4 (5):637-658.

Proje

1. TÜBİTAK 2211 - Yurt İçi Doktora Bursu (2014-2018)

2. TÜBİTAK 2214-A - Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu (1 Mart 2017-1 Eylül 2017), Johannes Kepler University, Linz, AVUSTURYA

ÖDÜLLERİ

1. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Birinciliği (3,73/4) (2010)

2. Best Poster Award "Cyano Containing Small Acceptor Molecules For Inverted Type Organic Solar Cells". 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018). TURKEY, (September 20-22, 2018).