



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN FULLEREN
ALTERNATİFİ KARBAZOL TÜREVİ AKSEPTÖR
MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Gülay Zeynep GÜNEL

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

İzmir
2022

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN FULLEREN
ALTERNATİFİ KARBAZOL TÜREVİ AKSEPTÖR
MOLEKÜLLERİNİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Gülay Zeynep GÜNEL

Danışman : Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
Enerji Teknolojisi Yüksek Lisans Programı

İzmir
2022

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Organik güneş hücreleri için fulleren alternatifi karbazol türevi akseptör moleküllerin sentezi, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

27 / 06 / 2022

Gülay Zeynep GÜNEL

ÖZET

ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN FULLEREN ALTERNATİFİ KARBAZOL TÜREVİ AKSEPTÖR MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

GÜNEL, Gülay Zeynep

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ceylan ZFER

Haziran 2022, 73 sayfa

Bu tezde organik güneş hücrelerinde kullanılmak üzere fulleren alternatifi üç yeni karbazol türevi akseptör molekül sentezlenmiştir. Moleküller Akseptör-donör-akseptör (A-D-A) şeklinde tasarlanmıştır. Akseptör olarak benzotiyadiazol, 3-etilrodanin ve malononitrile kullanılmıştır. Sentezlenen yarıiletken malzemelerin yapısal karakterizasyonu ^1H NMR spektroskopisi, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları ise Uv-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi ve döngüsel voltammetri (CV) ve termal karakterizasyonu ise diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) teknikleri ile yapılmıştır. Sentezlenen karbazol türevi moleküller; (5Z)-3-ethyl-5-[(6-{[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one, 2-[(2E)-2-[(6-{[(2E)-1-(dicyanomethylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-ylidene]methyl}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene]propanedinitrile, (5Z)-3-ethyl-5-({7-[6-(7-{[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}methylidene)-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one'dir. Sentezlenen karbazol türevi moleküller organik güneş hücresinde aktif tabakada akseptör olarak öncü çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Karbazol, Organik güneş hücresi, akseptör-donör-akseptör moleküller

ABSTRACT

SYNTHESIS, PHOTOPHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CARBAZOLE DERIVATIVES ACCEPTOR MOLECULES FOR NON-FULLERENE ORGANIC SOLAR CELLS

GÜNEL, Gülay Zeynep

MSc in Department of Solar Energy

Supervisor: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

June 2022, 84 pages

In this thesis, three new carbazole derivative non-fullerene acceptors have been synthesized to use in organic solar cells. These molecules are designed as acceptor-donor-acceptor (A-D-A) type. Benzothiadiazole, 3-ethylrodanine and malononitrile were used as acceptors. ¹H NMR spectroscopy has been used for the structural characterization, UV-Vis spektroskopy, fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry technique has been analysis to determine optic and electrochemical characterization. Synthesized carbazole derivative molecules; 5Z)-3-ethyl-5-[(6-[[[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one, 2-[(2E)-2-[(6-[[[(2E)]-1-(dicyanomethylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-ylidene]methyl}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene]propanedinitrile, (5Z)-3-ethyl-5-({7-[6-(7-[(5Z)-3-ethyl-4)-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl]-2,1, 3-benzothiadiazol-4-yl)methylidene)-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one. Synthesized carbazole-derived molecules have been pioneered as acceptors in the active layer in organic solar cells.

Keywords: Carbazole, non-fullerene acceptors, organic solar cells, acceptor-donor-acceptor molecules.

ÖNSÖZ

Sürdürülebilir temiz enerjiye yönelik artan talep karşısında, güneş enerjisi, temiz, ekonomik ve küresel enerji ihtiyacını karşılamaya yönelik uygulanabilirlik açısından en çok tercih edilen alternatif enerji kaynağıdır. Güneş hücreleri içerisinde diğer birçok fotovoltaiik teknoloji daha yüksek verimliliğe sahip olmasına rağmen, organik güneş hücreleri, esnek olabilmesi ve çevreye olan etkisi nedeniyle avantajlı olmaya devam etmektedir. Bu tez çalışmasında, organik güneş hücresinde çoğunlukla kullanılan fullerenlerin pahalı olmaları, modifikasyonlarının zor olmaları gibi dezavantajları nedeniyle fulleren alternatifi yeni moleküllerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen moleküllerin yapısal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak organik güneş hücresinde aktif tabakada akseptör olarak öncü çalışmaları yapılmıştır.

İZMİR

06/2022

Gülay Zeynep GÜNEL

İÇİNDEKİLER

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER	
DİZİNİ.....	
TABLO DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2.ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ	3
2.1 Yığın(bulk) Heteroeklem Güneş Hücreleri	3
2.2 Organik Güneş Hücresi Çalışma Prensibi.....	4
2.3. Organik Yarı İletkenler	6
2.3.1. Elektron Donör Yarı İletkenler	6
2.3.2. Elektron Akseptör Yarı İletkenler	8
2.3.3. Karbazoller	20
3.TEZİN AMACI	24
4.GEREÇ VE YÖNTEM	25
4.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler	25
4.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler.....	25
4.3. Sentez Yöntemleri	25
4.3.1. Vilsmeier-Haack Formilleme Reaksiyonu	25
4.3.2. Knoevenagel Kondenzasyonu	26
4.3.3. Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu.....	27
4.4. Analiz Teknikleri.....	28
4.4.1. NMR Spektroskopisi.....	28
4.4.2. Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)	29
4.4.3. Floresans spektroskopisi	29
4.4.4. Döngüsel voltammetri.....	30
4.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	30

4.5.	Sentezlenen Bileşikler	31
4.6.	Sentez Basamakları	33
4.6.1.	2-(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-1-ylidene)propandinitril sentezi:	33
4.6.2.	4-bromo-7-karboksaldehit-2,1,3-benzotiyadiazol sentez basamakları;	34
4.6.3.	9-hekzil-9H-karbazol sentezi :	35
4.6.4.	3,6-dibromo-9-hekzil-9H-karbazol sentezi :	35
4.6.5.	9-hekzil-9H-karbazol-3,6-dikarbaldehit sentezi:	36
4.6.6.	9-hekzil-3,6-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)-9H-karbazol sentezi:	37
4.6.7.	7-[6-(7-formill-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hekzil-9H-karbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazole-4-karbaldehit sentezi:	37
4.6.8.	CRB-BTD-RD son molekülünün sentezi:	38
4.6.9.	CRB-Rd son molekülünün sentezi:	39
4.6.10.	CRB-IM son molekülünün sentezi:	40
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	43
5.1.	Optiksel ve elektrokimyasal çalışmalar	43
5.1.1.	Optiksel Karakterizasyonlar	43
5.1.2.	Elektrokimyasal Analizler	48
5.3.3.	Termal Özellikler	50
5.2.	Organik Güneş Hücresi Üretimi	51
5.2.1.	Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu	52
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	55
	KAYNAKLAR DİZİNİ	57
	TEŞEKKÜR	64
	ÖZGEÇMİŞ	65
	EKLER	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Yığın heteroeklem güneş hücresi (Wang et al., 2021).	4
Şekil 2.2. Organik güneş hücresinin çalışma prensibi.	5
Şekil 2.3. Işık ve karanlık altındaki güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği.	6
Şekil 2.4. Donör moleküllerin kimyasal yapıları.	7
Şekil 2.5. Organik güneş hücresinde yaygın olarak kullanılan donör ve akseptör moleküllerin enerji seviyeleri.	7
Şekil 2.6. Fullerenlerin kimyasal yapıları (He and Li, 2011a).	8
Şekil 2.7. Fullerenlerin enerji seviyeleri	8
Şekil 2.8. PC60BM ve PC70BM moleküllerinin döngüsel voltammogramı (diklorobenzen/asetonitril 5:1 0.1 mol TBAPF6 100 mV/s) (He and Li, 2011a).	9
Şekil 2.9. PC ₆₀ BM ve PC ₇₀ BM moleküllerinin THF içerisindeki (10^{-5} mol L ⁻¹) absorpsiyon spektrumu (He and Li, 2011a).	10
Şekil 2.10. SubPC, SubNC ve truksenonun genel yapısı (Cnops et al., 2015).	11
Şekil 2.11. A-D-A yapılı molekül.	12
Şekil 2.12. Fluoren ve karbazol bazlı fulleren olmayan akseptörler (Wadsworth et al., 2019).	14
Şekil 2.13. IEIC molekül yapısı.	15
Şekil 2.14. O-IDTBR VE EH-IDTBR molekül yapıları (Holliday et al., 2016).	16
Şekil 2.15. IDT-2BR molekülünün yapısı.	16
Şekil 2.16. ITIC molekülünün yapısı.	17
Şekil 2.17. IT-4F molekülünün yapısı	17
Şekil 2.18. PDI molekül yapıları	18
Şekil 2.19. N2200 akseptör ve PTzBI donör molekül yapıları	19
Şekil 2.20. Fullerene ve fulleren içermeyen(NFA) moleküllerin yıllara göre verimi. (Armin et al., 2021).	20
Şekil 2.21. Karbazolün yapısı.	20
Şekil 2.22. Farklı konumlardaki karbazol molekülleri	21
Şekil 2.23. Karbazol bazlı boya molekülleri	22
Şekil 2.24. Farklı akseptör moleküller ile tasarlanan 2,7-karbazol polimerleri	23

Şekil 2.25. Fullerene bağlı karbazol molekülleri (Sathiyar et al., 2016).	23
Şekil 4.1. Vilsmeier-Haack formilasyon reaksiyon mekanizması.	26
Şekil 4.2 Knoevenagel kondenzasyonun reaksiyon mekanizması.	27
Şekil 4.3 Suzuki-Miyaura Çapraz kenetlenme reaksiyon mekanizması.	28
Şekil 4.4 Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre	29
Şekil 4.5 Edinburg Instruments Floresans Spektrofotometre	29
Şekil 4.6. CH Instruments 660B Model Döngüsel voltammetri cihazı.	30
Şekil 4.7. Perkin Elmer marka DSC.	31
Şekil 4.8. CRB-Rd : (5Z)-3-ethyl-5-[(6-[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl]-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one	31
Şekil 4.9. CRB-IM : 2-[(2E)-2-[(6-[(2E)-1-(dicyanomethylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-ylidene]methyl]-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene]propanedinitrile	32
Şekil 4.10. CRB-BTD-Rd : (5Z)-3-ethyl-5-({7-[6-(7-[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl)-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl]-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}methylidene)-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one	32
Şekil 4.11. CRB-Rd ve CRB-IM moleküllerinin sentez aşamaları.	33
Şekil 4.12. CRB-BTD- RD molekülünün sentez şeması.	33
Şekil 4.13. 2-(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-1-yliden)propandinitril sentez şeması	34
Şekil 4.14. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazolün sentez şeması.	34
Şekil 4.15. 7-bromo-2,1,3-benzotiyadiazol-4-karbaldehitin sentez şeması	35
Şekil 4.16. 9-hekzil-9H-karbazolün sentez şeması	35
Şekil 4.17. 3,6-dibromo-9-hekzil-9H-karbazolün sentez şeması	36
Şekil 4.18. 9-hekzil-9H-karbazol-3,6-dikarbaldehitin sentez şeması	36
Şekil 4.19. 9-hekzil-3,6-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)-9H-karbazolün sentez şeması.	37
Şekil 4.20. 7-[6-(7-formil-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hekzil-9H-karbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazole-4-karbaldehitin sentez şeması.	38
Şekil 4.21. CRB-BTD-Rd son molekülünün sentez şeması	39
Şekil 4.22. CRB-Rd son molekülünün sentez şeması	39
Şekil 4.23. CRB-IM son molekülünün sentez şeması.	40

Şekil 4.24. Sentezlenmesi hedeflenen Donör- π -Akseptör yapılı molekülün yapısı.	41
Şekil 4.25. 3,6-dibromokarbazolün trimetilsilil asetilen ile reaksiyonu.	41
Şekil 5.1. CRB-IM, CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd moleküllerinin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	45
Şekil 5.2. CRB-BTD ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 5.3. CRB-IM molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu	46
Şekil 5.4. CRB-Rd molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.....	46
Şekil 5.5. CRB-BTD-Rd molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu.....	47
Şekil 5.6. CRB-Rd, CRB-IM, CRB-BTD-Rd moleküllerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	47
Şekil 5.7. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin negatif tarama voltammogramları.....	49
Şekil 5.8. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin pozitif tarama voltammogramları.....	49
Şekil 5.9. Sentezlenen moleküllerin HOMO, LUMO ve bant aralıkları	50
Şekil 5.10. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin Tauc plot çizimi ile bant aralıklarının hesaplanması.....	50
Şekil 5.11. a) CRB-BTD-Rd b) CRB-IM c) CRB-Rd moleküllerine ait DSC grafikleri ..	51
Şekil 5.12. Hücre Mimarisi	52
Şekil 5.13. P3HT:PCBM, P3HT:CRB-BTD-Rd(ZG) ve P3HT:CRB-RD J-V grafiği....	53
Şekil 5.14. a)P3HT:PCBM, b)P3HT:CRB-IM, c)P3HT:CRB-RD ve d)P3HT:CRB-BTD-RD kullanılarak üretilen elektron only aygıtların karantıkta alınan J-V grafiği.	55

TABLO DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 4. 1. 3,6-dibromokarbazolün trimetilsilil asetilen reaksiyonunun optimizasyon şartları.....	42
Tablo 5. 1 CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd'nin karakterizasyon verileri	49
Tablo 5. 2 OGH I-V parametreleri.....	52



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
A-D-A	Akseptör-Donör-Akseptör
BTD	Benzotiyadiazol
CHCl ₃	Kloroform
CuI	Bakır iyodur
D- π - A	Donör- π -Akseptör
D-A	Donör-Akseptör
DCI	Disiyanovinil
DPP	Diketopirolopirol
DSSC	Boya duyarlı güneş hücresi
DIA	Diisopropil amin
DCM	Diklorometan
DMF ⁺	N,N-dimetilformamid
HBr	Hidrobromik asit
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IDT	İndaseno(1,2-b:5,6-b0)ditiyofen
IDTT	İndaseno(1,2-b:5,6-b0)ditiyofenotiyofen
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
NBS	N-bromosüksinimid
NaOH	Sodyum Hidroksit
NaH	Sodyum hidrür
n-BuLi	n-Bütil lityum
OGH	Organik Güneş Hücresi
OPV	Organik Fotovoltaik
OLED	Organik ışık yayan diyot

POCl_3	Fosforil Klorür
$\text{Pd(PPh}_3)_4$	Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0)
Pd(OAc)	Paladyum(II) Asetat
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II)
PC_{60}BM	Fenil C61 butirik asit metil ester
PC_{70}BM	Fenil C71 butirik asit metil ester
PDI	Perilendiimid
PCE	Güç dönüşüm verimliliği
SubPC	Subftalosiyeninler
SubNC	Subnaftalosiyeninler
TMSA	Trimetil Sililasetilen
TBAPF_6	Tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat
UV- VIS	Ultraviyole ve görünür ışık

Simgeler

V_{oc}	Açık devre gerilimi
λ	Dalga boyu
FF	Dolgu faktörü
$h\nu$	Fotonun enerj
V	Gerilim
Ag	Gümüş
K	Kelvin
I_{sc}	Kısa devre akımı
E	Kinetic enerji
P_{max}	Maksimum güç
μL	Mikrolitre
ml	Mililitre

1. GİRİŞ

Fosil yakıt kaynaklarının hızla değer kaybetmesi ve sürdürülebilir temiz enerjiye yönelik artan talep karşısında yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyelini keşfetme ihtiyacı kaçınılmaz hale gelmiştir. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji talebini karşılamaya uygun olan, sürdürülebilirlik açısından da en umut verici olan kaynaktır. Küresel enerji ihtiyacını karşılamak için bol miktarda bulunan güneş enerjisi kolay uygulanabilirliği açısından da tercih edilmektedir.

Temel olarak güneş ışığının doğrudan elektriğe dönüştürülmesi fotovoltaik etkiye dayanmaktadır. Güneş enerjisi en bol bulunan temiz enerji kaynağıdır. Taşınabilir elektroniklerde kullanıma uygun olabileceği gibi binalara güneş paneli entegre edilerek evlerde ve işyerlerinde temiz enerji sağlanabilir. Bunlar çevreye zararsız, emisyonuz, yanmasız veya radyoaktif kirlenme olmayan yollarla üretilen enerji anlamına gelir ve bu da bağımlı olmayan bir şekilde enerji elde etme fırsatı verir.

1839 yılında Henri Becquerel tarafından bazı elektrolitik hücrelerin ışık altındaki etkisini incelemek için deneyler yaparken fotovoltaik etki ilk defa gözlemlenmiştir. (Green, 2002a). Günümüzde kullanılan silisyum tabanlı güneş hücrelerinin üretimi ise Bell Laboratuvarlarında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından 1954 yılında gerçekleştirilmiştir ve %6 verim elde edilmiştir. (Chapin et al., 1954)

Fotovoltaik teknolojiler olarak üretim teknolojileri ve tarihsel gelişimleri açısından güneş hücreleri birinci nesil, ikinci nesil ve üçüncü nesil güneş hücreleri olarak 3'e ayrılabilir.

- 1. Nesil Güneş Hücreleri
 - Tek kristal Silisyum Güneş hücreleri
 - Çok kristalli Silisyum Güneş Hücreleri
- 2. Nesil Güneş Hücreleri
 - Amorf Silikon Güneş Hücreleri

- İnce film Silikon Güneş Hücreleri
- CdTe
- CuIn(Ga)S₂(Se₂)
- 3. Nesil Güneş Hücreleri
 - Tandem güneş hücreleri
 - Boya duyarlaştırıcılı güneş hücreleri (DSC)
 - Organik güneş hücreleri (OGH)
 - Kuantum nokta güneş hücreleri
 - Perovskite güneş hücreleri

Silisyum tabanlı güneş hücreleri, kurulu sistemlerin %95'ini oluşturmalarına rağmen, üretiminin pahalı olması, daha düşük maliyetli yeni nesil güneş hücrelerinin araştırma çalışmalarının artmasına neden olmuştur.

Organik güneş hücreleri ile ilgili ilk çalışma olarak 1959 yılında, Kallman ve Pope tarafından iki elektrot arasındaki antrasenin ışık altında fotovoltaiik özellikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Kallmann and Pope, 1959). Daha sonra Dr. Ching Tang ve çalışma arkadaşları, 1986 yılında Kodak Araştırma Laboratuvarında elektron donör ve akseptör ile iki tabakayı birleştirerek organik güneş hücresi üretmeyi başarmışlardır(Spanggaard and Krebs, 2004). Bu güneş hücresi ile %0.47 verim elde edilmiştir (Tang, 1986). N.S. Sarıçiftçi tarafından 1993 yılında ilk defa polimer ve fulleren karışımli heteroeklem organik güneş hücresi yapılmıştır (Spanggaard and Krebs, 2004). Şu anda ise heteroeklem organik güneş hücrelerinde %18,2'lik güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır.

2. ORGANİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

Son yıllarda gelişmekte olan organik fotovoltaiik (OPV) teknolojisi, sunduğu avantajlar sayesinde yaygın ilgi görmektedir. Elektronik özelliklerin ayarlanabilmesi, düşük sıcaklıklarda üretim kolaylığı, düşük maliyetli malzemelerin kullanılabilirliğine imkân tanınması bu avantajlar arasında gösterilmektedir. Diğer birçok fotovoltaiik teknoloji daha yüksek verimliliğe sahipken, OPV'ler esnek olabilmesi ve çevresel etkisi nedeniyle avantajlı olmaya devam etmektedir. OPV'lerin bir diğer avantajı 'roll to roll' denilen baskı teknikleri kullanılarak yüksek verimlilikte, düşük sıcaklıklar ile üretilen ince ve esnek cihazlar için olanak sağlamalarıdır (Shaheen et al., 2001) OPV'lerde kullanılan organik malzemeler, çevre açısından güvenli malzemeler olup, büyük ölçekli enerji üretimi için Silisyum gibi inorganik yarı iletkenlere kıyasla daha ucuz bir alternatif olmakta ve uzun vadeli bir teknoloji geliştirme potansiyeline sahiptir. Organik güneş hücrelerinin, esnek, geniş alanlı uygulamaları 'tekstil entegrasyonu' gibi yeni pazarlar açabilir. (Armin et al., 2021)

Organik güneş hücrelerinde (OGH), güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için çoğunlukla organik temelli (karbon bazlı) küçük moleküller ve polimerler kullanılır. Güneş hücresi üretiminde kullanılan organik malzemelerin önemli bir avantajı, molekül özelliklerini taşıyacak şekilde ayarlanabilir olmasıdır. Örneğin molekülün yapısal modifikasyonu, moleküler kütlesi, bant aralığı veya absorpsiyonu gibi özellikler değiştirilebilir. Ayrıca, organik ve inorganik moleküllerin kombinasyonu ile yeni formülasyonlar geliştirilebilir, bu da organik güneş hücrelerinin istenilen herhangi bir desen veya renkteki tasarımını mümkün kılar.

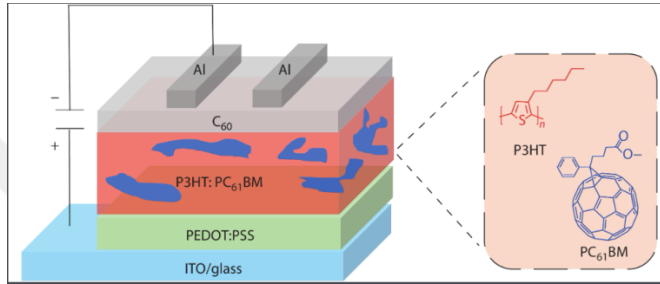
Organik güneş hücreleri, tek katmanlı, iki katmanlı ve yığın(bulk) heteroeklem güneş hücreleri olarak farklı yapılarda üretilmektedir.

2.1 Yığın(bulk) Heteroeklem Güneş Hücreleri

İlk defa 1994'te Yu tarafından yığın heteroeklem organik güneş hücresi üretilmiştir. Bu yapının ortaya çıkmasıyla organik güneş hücrelerinde verim ilk kez

%3'ün üstüne çıkmıştır. (Liu Y., Zhan Q., Li R., (2013) Yığın heteroeklem güneş hücrelerinde, iki elektrot arasına elektron donörü ve elektron akseptörü karıştırılarak tek katman olarak yerleştirilir. Çift katmanlı yapıya göre yığın heteroeklemde donör akseptör arayüzü daha geniş olduğu için yapının her kısmında eksiton oluşabilir. (Scharber and Sariciftci, 2013)

Heteroeklem organik güneş hücreleri (OGH'ler), düşük maliyet, hafiflik, esneklik, büyük alan üretimi gibi bazı avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüşlerdir.



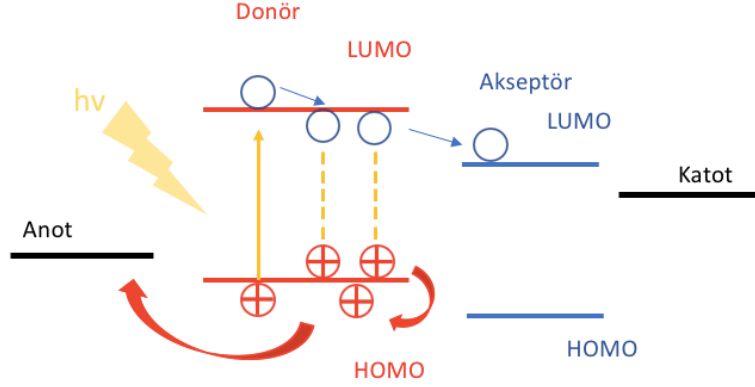
Şekil 2.1. Yığın heteroeklem güneş hücresi (Wang et al., 2021).

2.2 Organik Güneş Hücresi Çalışma Prensibi

Organik güneş hücresinin çalışma prensibini, fotonun absorpsiyonu ve eksiton oluşumu, eksiton difüzyonu, eksitonun ayrışması ve ayrılan yüklerin aktarımı olarak özetleyebiliriz. Temel çalışma prensibi Şekil 2. 2. de gösterilmektedir (Huang, 2014).

İlk olarak, yeterince yüksek enerji seviyelerine sahip ışık veya foton, donör malzeme tarafından absorplanır ve elektron en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) bir üst enerji seviyesi olan en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) uyarılır. Böylece, coulombik olarak bağlı elektron-boşluk çifti olarak tanımlanan eksiton oluşur. Daha sonra, eksitonlar temel duruma yeniden birleşmeden önce donör-akseptör arayüzeyi boyunca iletilirler. Eksitonun difüzyon uzunluğu yaklaşık olarak 5-20 nm olduğu için, aktif katmanın kalınlığı 20 nm ile sınırlıdır. Ayrışan yükler tuzaklanmadan ya da rekombine olmadan elektrotlara ulaşabilmesi organik güneş hücresinde yüksek verim için önemlidir. Bu nedenle yük transferinde, donör

ve akseptör moleküllerin yük hareketlilikleri önemli bir etkidir. Sonuç olarak Şekil 2. 2. de gösterildiği gibi ayrılan yüklerden elektronlar katotta, boşluklar da anotta toplanır.

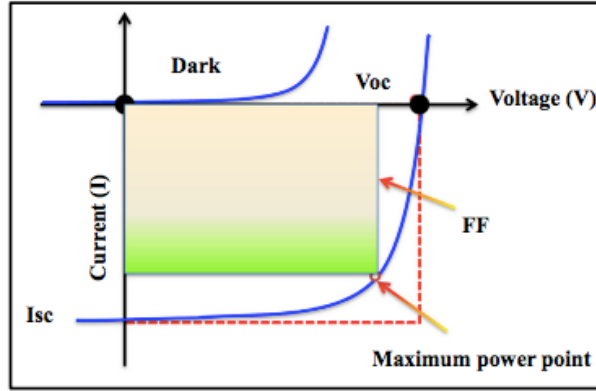


Şekil 2. 2. Organik güneş hücresinin çalışma prensibi.

Güneş hücresinin PCE'si, kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}) ve dolum faktörü (FF) ile doğru orantılıdır. J_{sc} , aktif katmanın ışık absorpsiyonunun, D/A arayüzüne eksiton difüzyonunun, aktif katmanda yük taşınmasının ve elektrotlarda yük toplanmasının verimliliğine bağlıdır. V_{oc} , bir güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum voltajdır ve sıfır akımda gerçekleşir. V_{oc} elektron donörünün HOMO'su ile akseptör türevlerinin LUMO'sunun enerji seviyeleri arasındaki fark tarafından belirlenir. Güneş hücrelerinin karakterizasyonu, Şekil 2.3. 'de gösterilen I-V grafiği, verimi ise denklem 2.1'deki eşitlikle hesaplanır.

$$PCE(\eta) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \times (J_{sc}) \times (V_{oc})}{P_{in}} \quad (2.1)$$

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$



Şekil 2.3. Işık ve karanlık altındaki güneş hücresinin akım-gerilim karakteristiği.

2.3. Organik Yarı İletkenler

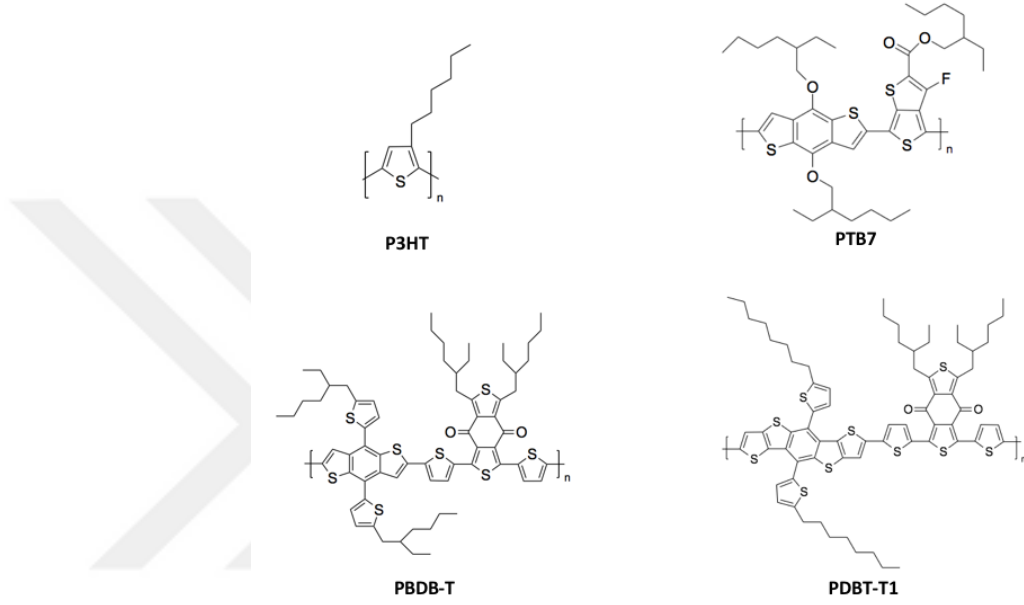
2.3.1. Elektron Donör Yarı İletkenler

PBDB-T (Poli((4,8-bis(5-(2-etilhekzil)-2-tiyenilbenzo(1,2-b:4,5-b')ditiyofen-2,6-diyl)-2,5—tiyofen(5,7-bis(2-etilhekzil)-4,8-diokso-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']ditiyofen-1,3]], HOMO/LUMO seviyesi -5.33/-3.53 eV olan elektron verici bir malzemedir. Kimyasal yapısı Şekil 2.4. 'te gösterilmiştir. Fulleren alternatifi akseptör olan ITIC ile kullanıldığında %10'un üzerinde yüksek bir verim elde edildiği gösterilmiştir. (Sunsun Li et al., 2016a)

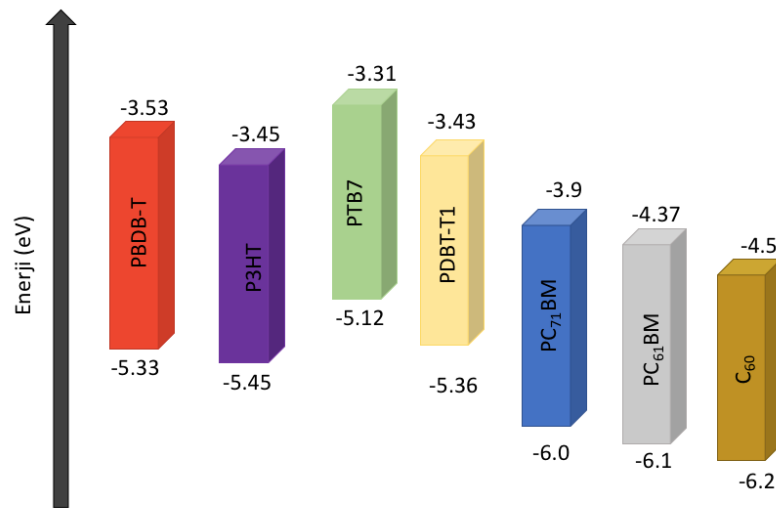
P3HT (Poli(3-hekziltiyofen), organik güneş hücrelerinde donör olarak yaygın kullanılan p tipi yarı iletken bir malzemedir. Bu polimerin yapısının basit olması, elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin PCBM ile karışım oluşturmak için uygun olması gibi nedenler dolayısı ile çok kullanılmaktadır. 300-600 nm arası geniş absorpsiyon aralığına sahiptir. P3HT'nin HOMO/LUMO seviyesi -5.45eV/-3.45eVdir. Kimyasal yapısı Şekil 2. 4. te gösterilmiştir (Shuixing Li et al., 2016).

PTB7 (Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}), yaygın olarak kullanılan bir donör polimerdir. 550-750 nm dalga boyu aralığında güçlü bir absorpsiyona ve dar bant aralığına sahiptir. HOMO/LUMO seviyesi -5.12/-3.31 eV dir. Kimyasal yapısı Şekil 2. 4. te gösterilmiştir (Lu and Yu, 2014).

PDBT-T1 poly{dithieno[2,3-d':3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-co-1,3-bis(thiophen-2-yl)-benzo-[1,2-c:4,5-c']dithiophene-4,8-dione}, genellikle donör malzeme olarak kullanılan bu polimer, orta bant aralığına sahiptir ve absorpsiyon dalga boyu 700 nm civarındadır. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -5.36eV/-3.43eV'dir. PDBT-T1'nin yapısı Şekil 2.4. 'de gösterilmektedir. (He and Li, 2011a)



Şekil 2.4. Donör moleküllerin kimyasal yapıları

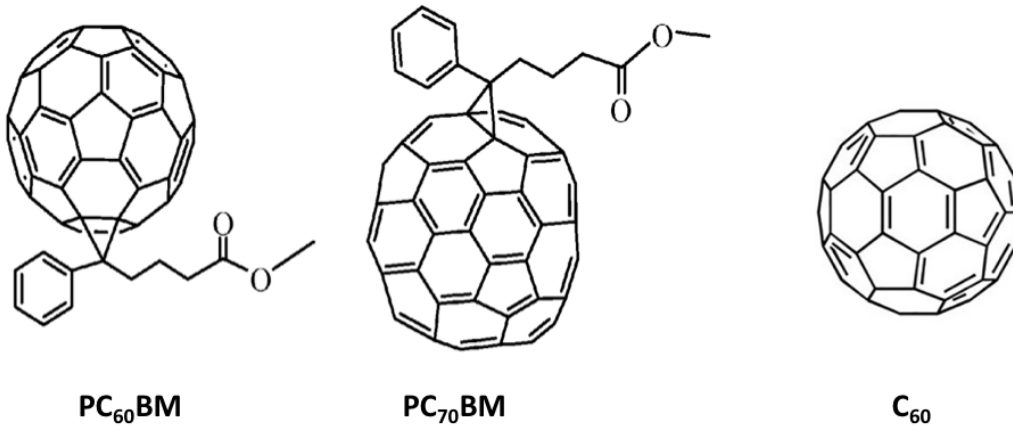


Şekil 2.5. Organik güneş hücresinde yaygın olarak kullanılan donör ve akseptör moleküllerin enerji seviyeleri.

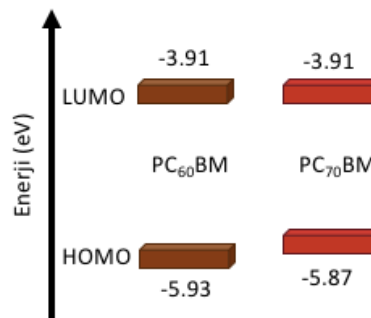
2.3.2. Elektron Akseptör Yarı İletkenler

2.3.2.1. Fullerenler

Son 20 yıldır, fulleren bazlı elektron akseptörleri, organik güneş hücrelerinin geliştirilmesinde büyük bir rol oynamıştır. (Wadsworth et al., 2019) Organik güneş hücrelerinin verimlilikleri [6,6] -fenil-C61-butirik asit metil ester (PC60BM) veya [6,6] -fenil-C71-butirik asit metil ester (PC70BM) elektron akseptörleri ile %2.5'ten %10'u aşan değere ulaşmıştır. OGH'lerde daha çok elektron akseptörleri olarak fulleren türevleri kullanılmasının nedenleri, 3 boyutlu kafes yapılarından dolayı elektronlar yapı boyunca delokalize haldedir ve bu nedenle yüksek elektron mobilitesine ($1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sahiptir. (He and Li, 2011a) Ayrıca p tipi polimerler için uygun enerji seviyelerine sahiptir.

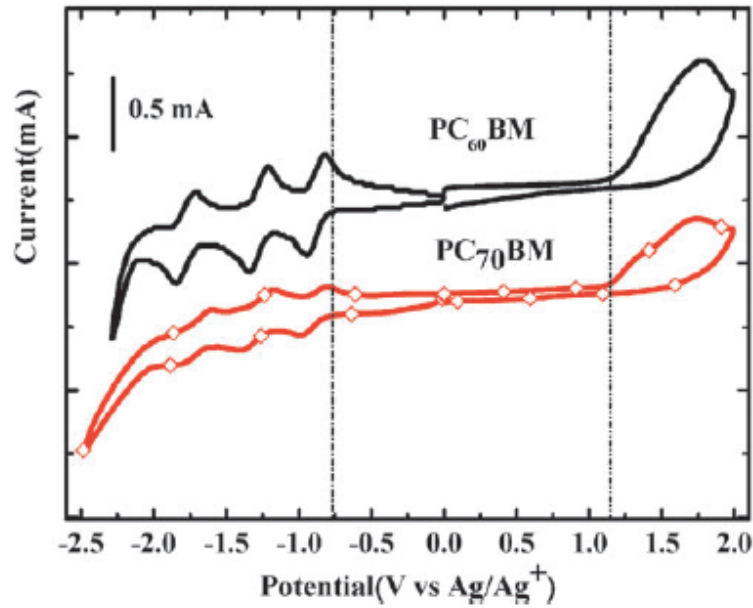


Şekil 2.6. Fullerenlerin kimyasal yapıları (He and Li, 2011a).



Şekil 2.7. Fullerenlerin enerji seviyeleri

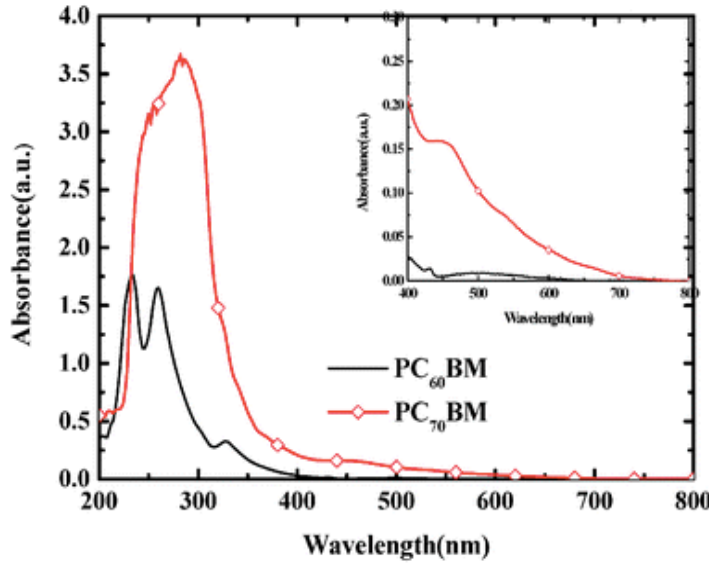
Fulleren türevleri için elektrokimyasal özellikleri ve enerji seviyeleri, OGH'lerde akseptör olarak kullanılması için donör molekül ile uyumlu olmalıdır. OGH'lerde açık devre voltajı(V_{oc}), fulleren akseptörlerin LUMO enerji seviyesi ile polimer donörlerin HOMO enerji seviyesindeki fark ile belirlenir (Hou et al., 2006; Sun et al., 2003). Bu nedenle fulleren türevlerinin LUMO enerji seviyesi önemli bir parametredir. Şekil 2. 13 de PC₆₀BM ve PC₇₀BM'in döngüsel voltammogramı gösterilmektedir. Negatif potansiyel bölgesinde 0.7-2.2V arasında üç tane tersinir pik, pozitif potansiyel bölgede 1,0 ve 1,8V arasında tersinmez yükseltgenme piki görülmektedir. İki fulleren türevinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri; PC₆₀BM için HOMO -5.93eV, LUMO -3.91eV, PC₇₀BM için HOMO -5.87eV, LUMO -3.91eV olarak hesaplanmıştır. (He and Li, 2011b)



Şekil 2.8. PC₆₀BM ve PC₇₀BM moleküllerinin döngüsel voltammogramı (diklorobenzen/asetonitril 5:1 0.1 mol TBAPF₆ 100 mV/s) (He and Li, 2011a).

Fotovoltaik malzemeler için özellikle görünür bölgede absorpsiyon yapımları önemlidir. Şekil 2. 14. 10^{-5} mol L⁻¹ konsantrasyonlu seyreltik THF çözeltilerinde PC₆₀BM ve PC₇₀BM'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. 400 - 700 nm arasındaki görünür bölgede, PC₇₀BM, PC₆₀BM'nin çok zayıf absorpsiyonuna kıyasla daha güçlü absorpsiyon gösterir. Akseptör olarak PC₆₀BM yerine PC₇₀BM'yi akseptör olarak kullanan birçok OGH, bundan %10 daha yüksek PCE göstermektedir. Ancak PC₇₀BM'nin maliyeti, PC₆₀BM'nin maliyetinden çok daha yüksektir ve OGH'lerde gelecekteki ticari uygulamalar için bir dezavantajdır.

Bununla birlikte morfolojik kararlılık sorunları, enerji seviyelerinin ayarlanabilir olmaması gibi bazı dezavantajları daha vardır. Fulleren ve türevlerinin bu sorunlarından dolayı, güçlü ve geniş absorpsiyon yapan ve uygun enerji seviyelerine sahip yeni fulleren alternatifleri geliştirilerek bu sorunlar giderilmeye çalışılmıştır.(Wu et al., 2015)



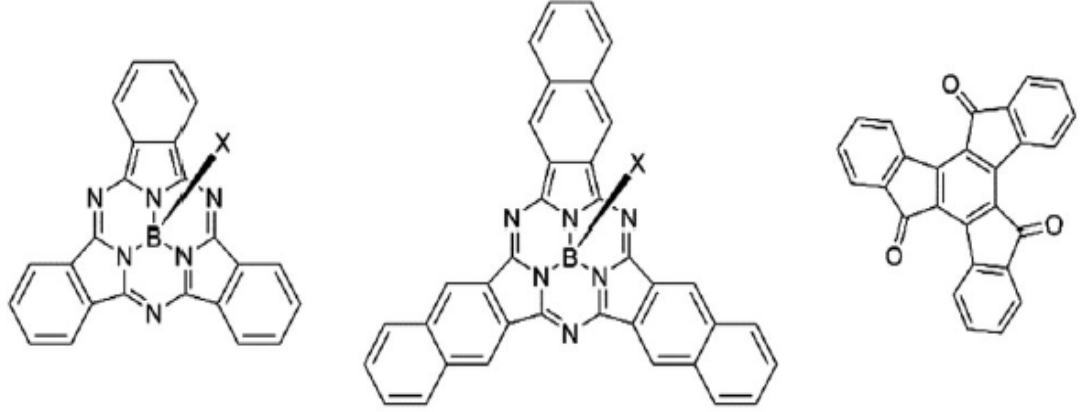
Şekil 2.9. PC₆₀BM ve PC₇₀BM moleküllerinin THF içerisindeki (10^{-5} mol L⁻¹) absorpsiyon spektrumu (He and Li, 2011a).

Elektron akseptörleri, yüksek performanslı OGH'ler için elektron donörleriyle aynı öneme sahiptir. Bununla birlikte, akseptörlere yönelik araştırmalar, polimer donörlerine göre çok daha azdır. Daha güçlü görünür absorpsiyona sahip bazı n-tipi konjuge polimerler, OGH'lerde akseptör olarak uygulanmış olsa da, fulleren türevleri PC₆₀BM ve PC₇₀BM, yüksek verimlilikleri nedeniyle OGH'lerdeki akseptörlere hala hakimdir.

2.3.2.2.Literatürde Kullanılan Fulleren İçermeyen Akseptörler

Fulleren olmayan akseptörler alanında ilk önce subftalosiyeninler (SubPC), subnaftalosiyeninler (SubNC) ve truksenonlar kullanılmıştır(Cnops et al., 2014) (Ebenhoch et al., 2015). Subftalosiyeninler, merkezi bir bor atomunu çevreleyen aromatik bir makrosiklik yapı sağlayan üç tam konjuge diiminozindol kısmından oluşan ftalosiyeninlerin bir alt kategorisidir. (Şekil 2. 10.) Yüksek V_{oc} 'leri, 3.5×10^{-5} cm⁻¹ i aşan güçlü absorpsiyon katsayıları ve iyi bir termal kararlılık sağlayan enerji

seviyelerinden dolayı organik güneş hücrelerinde yüksek başarı sağlamışlardır. (Cnops et al., 2015)



Şekil 2.10. SubPC, SubNC ve truksenonun genel yapısı (Cnops et al., 2015).

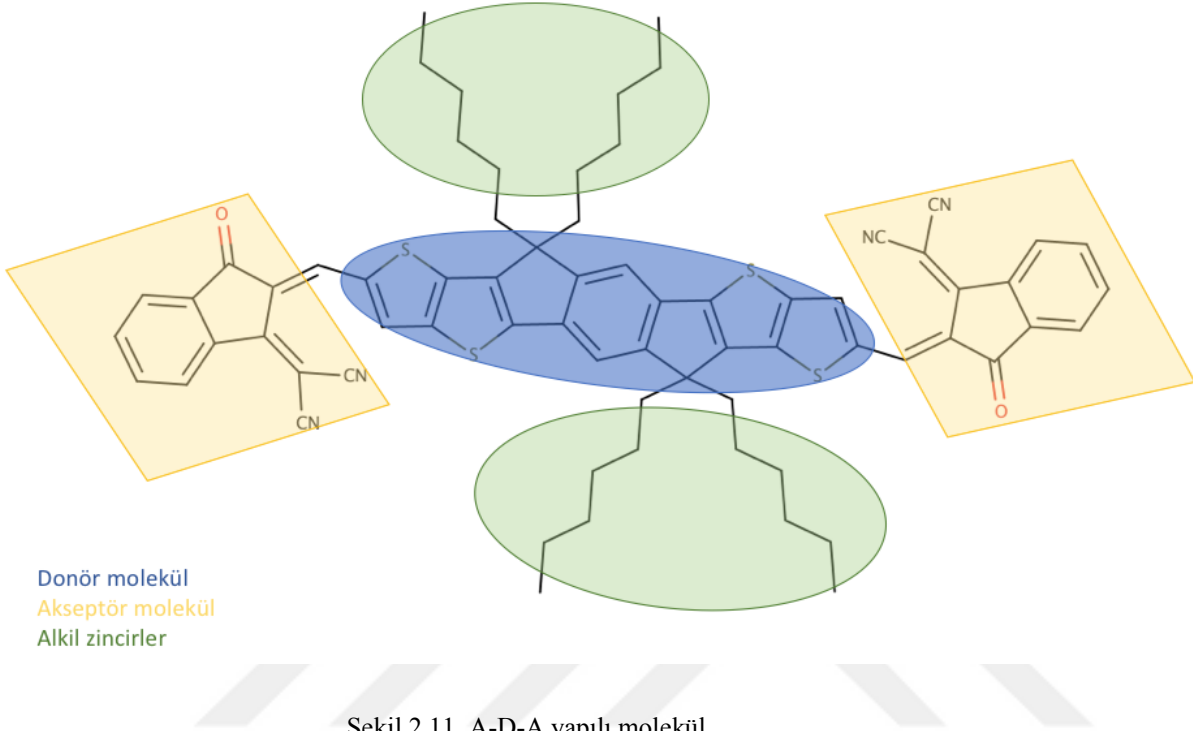
Subnaftalosiyeninler de, subftalosiyasiyanlerden sonra geliştirilmiş ve aynı avantajlı özelliklere sahiptir. Elektron alıcısı olarak SubNC ve SubPC lerin en yüksek verimi 2015 yılında %6.86 PCE elde edilmiştir (Lin and Zhan, 2015).

Bu moleküllerin dezavantajı pahalı vakum prosesleridir. Truksenonlarda, subftalosiyeninlere benzer özellikler göstermiştir. Düşük kristallenme eğilimi, düşük mobiliteye neden olmuş ve donör:truksenon yapıları organik güneş hücrelerinin verimleri %3'ü geçememiştir (Nielsen et al., 2014) (Zhang et al., 2016).

2.3.2.2.1. Akseptör-Donör-Akseptör (A-D-A) Yapılı Akseptör Moleküller

Organik güneş hücrelerinde çoğunlukla fulleren bazlı alıcılar kullanılmasına rağmen, son yıllarda Akseptör-Donör-Akseptör(A-D-A) yapıları küçük moleküller, PCE'lerinin %11'e ulaşmasıyla umut verici akseptörler olarak görülmektedir. A-D-A yapısı, ortada elektronca zengin bir donör merkez çekirdeği ve her iki tarafta elektron eksikliği bulunan akseptör birimlerle çevrili yapı ile elde edilmektedir. Modüler bir şekilde tasarlanmışlardır. Bu nedenle de HOMO ve LUMO seviyeleri ve absorpsiyon spektrumları akseptörleri değiştirerek kolayca ayarlanabilir. Bu moleküllerin LUMO'ları çoğunlukla molekülün etrafındaki elektron çeken (akseptör) gruplara, HOMO ise çoğunlukla elektron bakımından zengin (donör) çekirdeğe yerleştirilmiştir(M. Li et al., 2016). Fulleren içermeyen akseptör moleküller, kolay sentezlenmeleri, düşük maliyetli olmaları, UV-vis bölgedeki

soğurmaları ve elektronik enerji seviyelerinin (HOMO/LUMO) kolay ayarlanabilir olması gibi özellikleri sayesinde organik güneş hücresi uygulamaları için kayda değer bir şekilde ilgileri üzerine çekmektedir(Zhang et al., 2018).



Bu yapılarda floren, karbazol, indaseno [1,2-b: 5,6-b0] ditiyofen (IDT), indasenoditieno [3,2-b] tiofen (IDTT) ve türevleri, çekirdekte en sık kullanılan donör moleküllerdir. (Baran et al., 2016) (M. Li et al., 2016) Akseptör olarak ise diketopirolopirol (DPP), indandion ve rodanin gibi elektronca fakir gruplar kullanılmaktadır (Kim et al., 2014)(Holliday et al., 2015; Shi et al., 2015). Ayrıca bu yapılara, çözünürlük sorununu ortadan kaldırmak ve çözünürlüğü arttırmak için uzun zincirli yapılar eklenebilmektedir.

2.3.2.2.1.1.Karbazol Ve Fluoren Bazlı Fulleren Olmayan Akseptörler

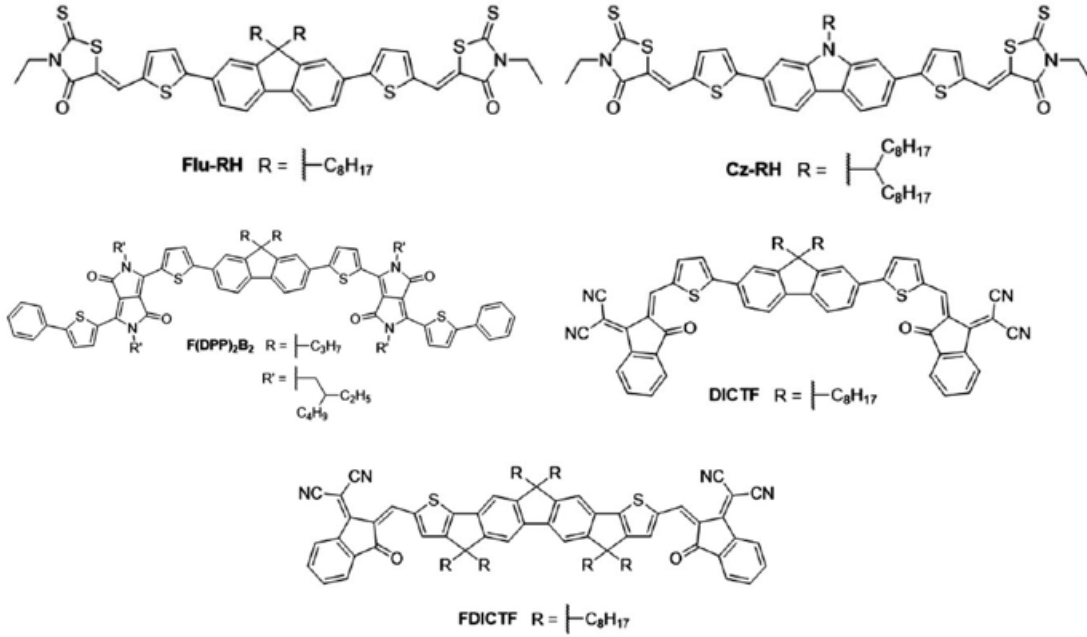
Fluoren, A-D-A tipi fulleren içermeyen akseptörler için donör molekül olarak kullanılan ilk yapılardan biridir. Sentezi basit ve modifikasyonu kolaydır. Üzerine uzun yapılı alkil zincirleri takılarak çözünürlük özelliği ayarlanabilmektedir. Flu-RF ve Cz-RH yapıları 2014 yılında sentezlenmiştir. Karbazol ve fluoren donör çekirdeği, tiyofen ve 3-etilrodanin uç grupları akseptör olarak tasarlanmıştır. Tiyofenin bir başka özelliği de yapıya düzlemsellik kazandırmasıdır. P3HT ile

kullanıldığında bu moleküller sırasıyla % 2.56 ve % 3.08 PCE'leri elde edilmiştir. Bant aralıkları Flu-RH için 2.10 eV, Cz-RH için 2.05 olarak hesaplanmıştır. (Kim et al., 2014)

Bu yapı daha sonra akseptör moleküller değiştirilerek yeniden tasarlanmıştır. Donör grup olarak alkil fluoren kullanılmıştır, tiyofen ara grubu ve alkilenmiş diketopirolopirol akseptör molekülü uç kısımlara takılmıştır. Akseptörün bant aralığını daraltmak amacıyla kuvvetli elektron çeken DPP grubu kullanılmıştır. (Egap= 1.82eV) (Shi et al., 2015) Bu da farklı akseptör grupların kullanılarak bant aralığını nasıl değiştirdiğini göstermektedir.

DICTF, Flu-RH molekülüne benzer şekilde, floren donör çekirdeğine ara grup olan tiyofen değiştirilmek yerine farklı bir uç grup takılmıştır. Bu molekülün tasarlanmasında ki amaç molekülün sentez olarak basit ve ucuz olmasını sağlamaktır. Floren bazlı alıcılarda bant aralığı daha geniştir. (≤ 2.0 eV) Güçlü elektron çeken alıcı birimlerle bu bant boşluğu daraltılmaya çalışılmıştır. (1.82 eV) Organik güneş hücresinde, PTB7-Th ile birlikte kullanıldığında %7.93'lük bir verim elde edilmiştir. (M. Li et al., 2016)

DICTF yapısı daha sonra geliştirilerek tiyofen ara grubun fluoren ile birleştirilerek daha uzun bir konjugasyona sahip bir donör çekirdek ve indandion türevi olan 2-(2,3-dihidro-3-okso-1H-inden-1-yliden)propanedinitril akseptör grupları uç grup olarak kullanılmıştır. Konjugasyonun artması bant boşluğunu daraltarak 1.62 eV olarak ölçülmüştür. Bu molekül fluoren çekirdeği ile en yüksek verime ulaşmıştır. PBTB-T ile kullanıldığında PCE yaklaşık olarak %10.06 olarak ölçülmüştür. (Qiu et al., 2017)



Şekil 2.12. Fluoren ve karbazol bazlı fullerene olmayan akseptörler (Wadsworth et al., 2019).

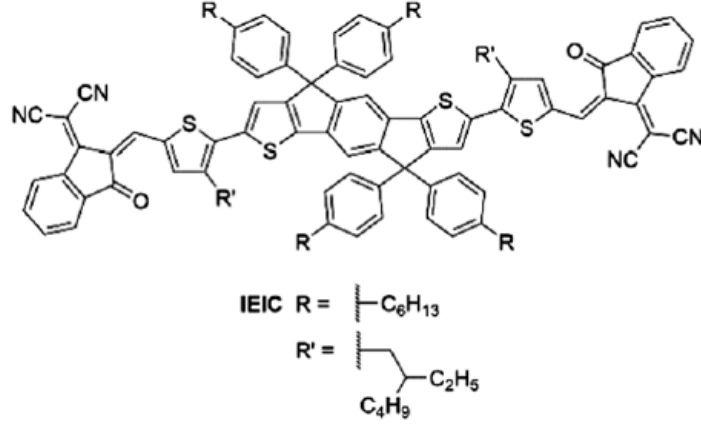
2.3.2.2.1.2. İndasenoditiyofen (IDT) ve İndasenoditiyofen (IDTT) Bazlı

Fulleren Olmayan Akseptörler

Floren ve karbazol bazlı akseptörlerden sonra, çekirdek konjugasyonunu uzatarak daha dar bant aralıklı donör merkez geliştirilmiştir. İndasenoditiyofen ve türevleri, daha fazla elektrona sahip, daha uzun konjugasyonlu, daha düzlemsel ve bu nedenle de daha dar bant aralığına sahip moleküllerdir. IDT ve türevleri basit sentezi ve kararlı olmaları nedeniyle A-D-A yapılı akseptörlerde yaygın olarak kullanılmıştır. (Wadsworth et al., 2019)

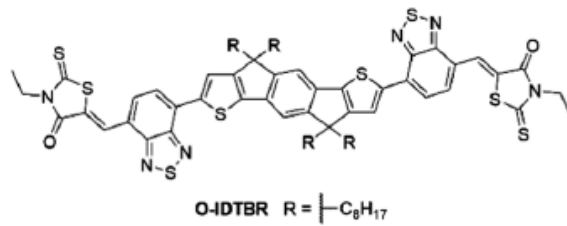
DICTF'ye benzer olan IEIC molekülünde IDT merkez donör molekülü 2014 yılında geliştirilmiştir. Bu molekülün DICTF'den farkı floren molekülünün IDT molekülü ile değiştirilmesi ve çözünürlük için fenilhekzil zinciri kullanılmasıdır. Daha güçlü elektron veren donör ve tiyofen-tiyofen bağları ile daha düzlemsel bir molekül elde edilmiş, moleküldeki bükülme azaltılarak, etkin konjugasyon uzatılmış ve böylece bant aralığı daraltılmıştır. ($E_{gap}=1.57\text{eV}$) PTB7-Th ile beraber kullanıldığında %6.3'lük bir verim elde edilmiştir. Donör polimer olarak PffT2-FTAZ-2DT kullanıldığında %7.30 verim elde edilerek artış sağlanmıştır.

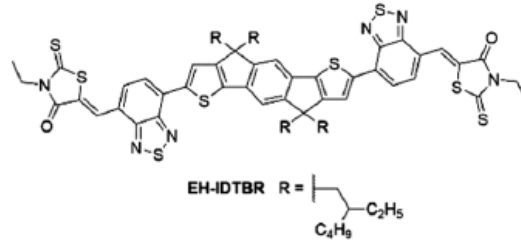
Daha uygun morfoloji ve yük taşıma özelliği elde etmek için donör polimer değiştirilmiştir. (Lin et al., 2015)



Şekil 2.13. IEIC molekül yapısı

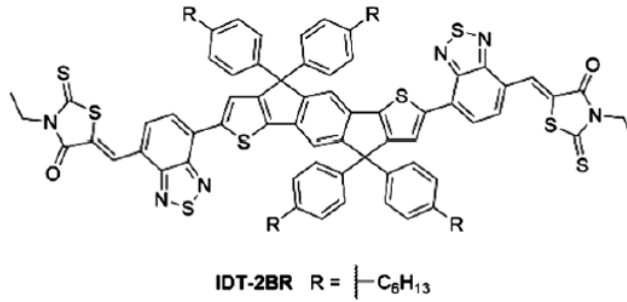
O-IDTBR ve EH-IDTBR isimli moleküller de FBR molekülüne benzer şekilde tasarlanmıştır. Farkları donör çekirdek olarak fluoren yerine IDT molekülü kullanılmıştır. Benzotiyadiazol ve 3-etilrodanin akseptör molekülleri ile çevrilidir. Daha fazla elektron veren bir çekirdeğin kullanılması, daha dar bir bant aralığı (1.63 eV) ile sonuçlanmıştır (Holliday et al., 2016) (Wadsworth et al., 2017). Daha dar bant aralığına neden olan bir diğer özellik ise IDT molekülü kullanılarak daha düzlemsel bir molekül elde edilmesidir. IDT ve BT birimleri arasındaki tienil-fenil bağlantısı, daha az sterik olarak gerilir ve FBR’de hesaplanan 34° lik bükülme gözlemlenmemiştir. Molekül içindeki bükülmenin azaltılmasıyla, konjugasyon arttırılmış ve bant aralığı daraltılmıştır. O-IDTBR cihazları, donör polimer olarak P3HT ile birlikte kullanıldığında, FBR molekülüyle kıyaslandığında artış göstermiştir. (Wadsworth et al., 2017) EH-IDTBR, O-IDTBR den farkı, çözünürlük zincirinin dallanmış olmasıdır. P3HT ile kullanıldığında benzer bir performans elde edilmiştir. (Holliday et al., 2016)





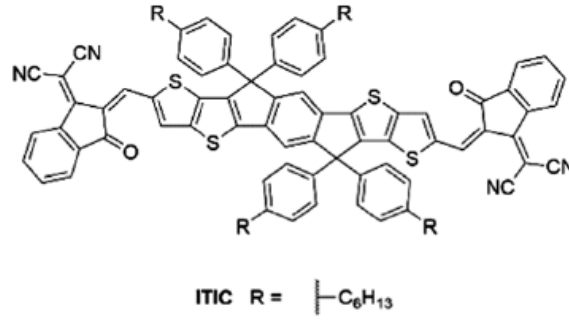
Şekil 2.14. O-IDTBR VE EH-IDTBR molekül yapıları (Holliday et al., 2016)

IDT-2BR molekülü, daha önce bahsedilen IDTBR akseptörlerine benzemektedir. Aynı şekilde IDT merkez donörü kullanılmıştır ancak fenil hekzil çözünürlük zincirleri kullanılmıştır. Tek yapısal değişim, fenil birimlerinin eklenmesi olmuştur. Buda HOMO ve LUMO seviyelerinin yaklaşık 0.1 eV ile hafif yükselmesine neden olmuştur. Bu molekül, P3HT ile beraber kullanıldığında %8.22'lik bir PCE elde edilmiştir(Wu et al., 2015) (Li et al., 2017).



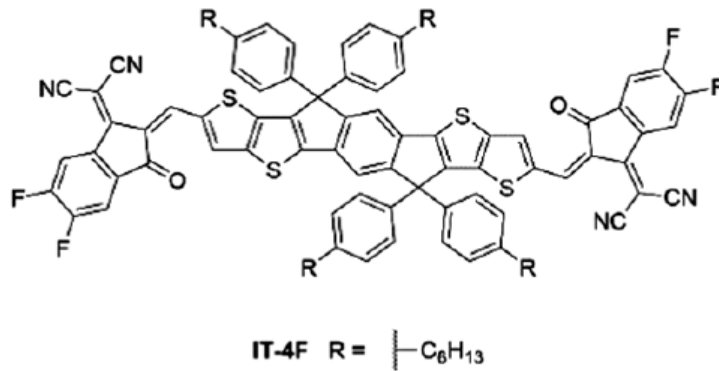
Şekil 2.15. IDT-2BR molekülünün yapısı

ITIC molekülü, IEIC üzerinden geliştirilmiş bir molekül olarak kabul edilebilir. Bu akseptörde donör çekirdek olarak IDT yerine, konjugasyonu biraz daha uzatılmış olan IDTT donör molekül kullanılmıştır. IEIC molekülüne göre elektron veren donör çekirdeğin uzatılmasına ve tiyofenin çıkarılmasına rağmen çok benzer bir bant aralığı (1.59 eV) elde edilmiştir. Ancak, HOMO ve LUMO değerleri 0.1 eV artmıştır. ITIC ile maksimum %6.8'lik bir PCE elde edilmiştir. O zamandan beri, bu akseptörü orta ve geniş bant aralıklı polimer donörlerle birlikte kullanarak bir takım iyileştirmeler yapılmıştır. Bunlardan biri geniş bant aralıklı polimer olan PBQ-4F ile yapılan ve %11.34 PCE elde edilen çalışmadır (Lin et al., 2015) (Zheng et al., 2017) (Zhao et al., 2017).



Şekil 2.16. ITIC molekülünün yapısı

ITIC molekülünün üzerinde geliştirilerek farklı bir yapı ile IT-4F sentezlenmiştir. DCI uç grubunun fenil birimlerine flor atomu eklenmiştir. Flor atomlarının dahil edilmesi, bant boşluğunu daha da daraltmak ve florlu moleküllerde sıklıkla gözlenen F-H ve S-H etkileşimleri yoluyla molekül içi ve moleküler arası etkileşimleri iyileştirmeyi amaçlamaktadır. DCI uç grubunun florlanması, flor atomlarının kuvvetli elektron çekmesinden dolayı hem HOMO hem de LUMO seviyelerinin düşmesine neden olmuştur. Geliştirilmiş moleküller arası etkileşimler, alıcının elektron mobilitesini de arttırmıştır (elektron mobilite(IT-4F) = $4.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ elektron mobilitesi(ITIC) $3.13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Zhao et al., 2017).

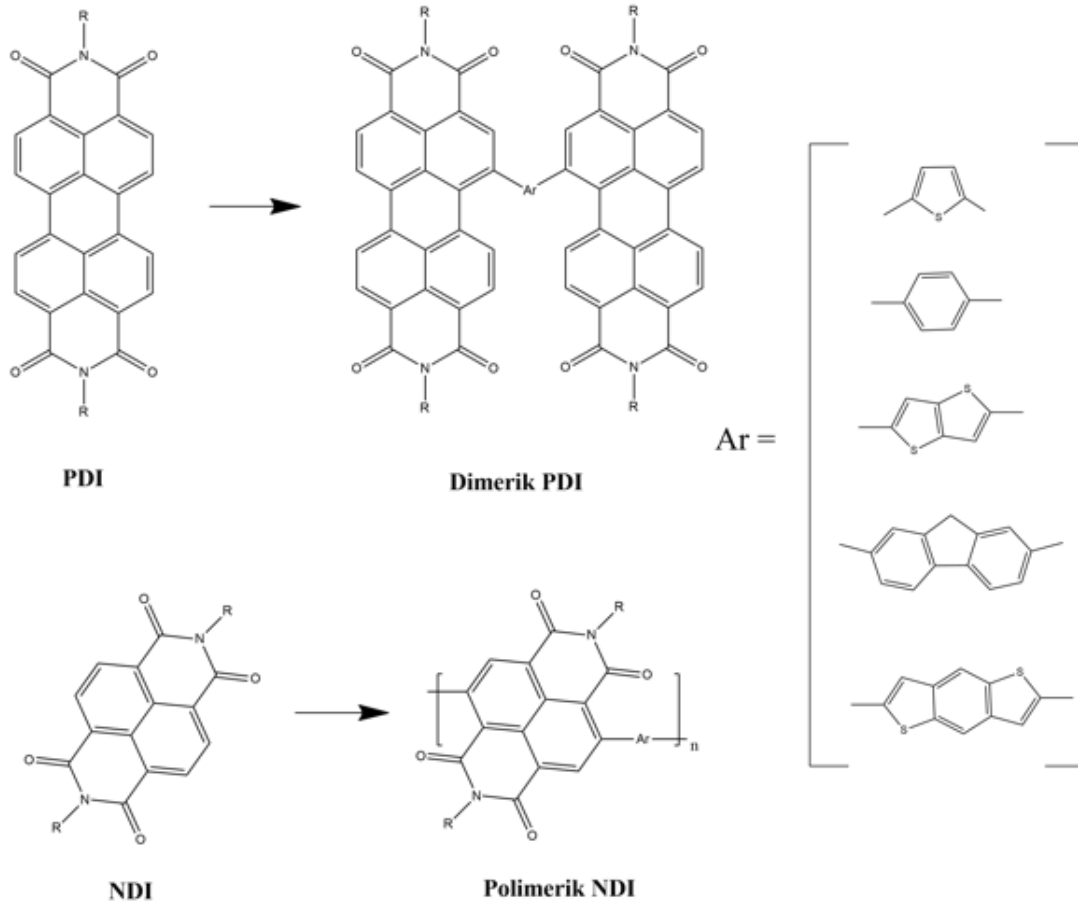


Şekil 2.17. IT-4F molekülünün yapısı

2.3.2.2.1.3. Perilendiimid Bazlı Fulleren İçermeyen Akseptörler

Perilen diimid küçük moleküller akseptörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. (Anthony et al., 2010) PDI bazlı akseptörlerin moleküler tasarımı için önemli olan,

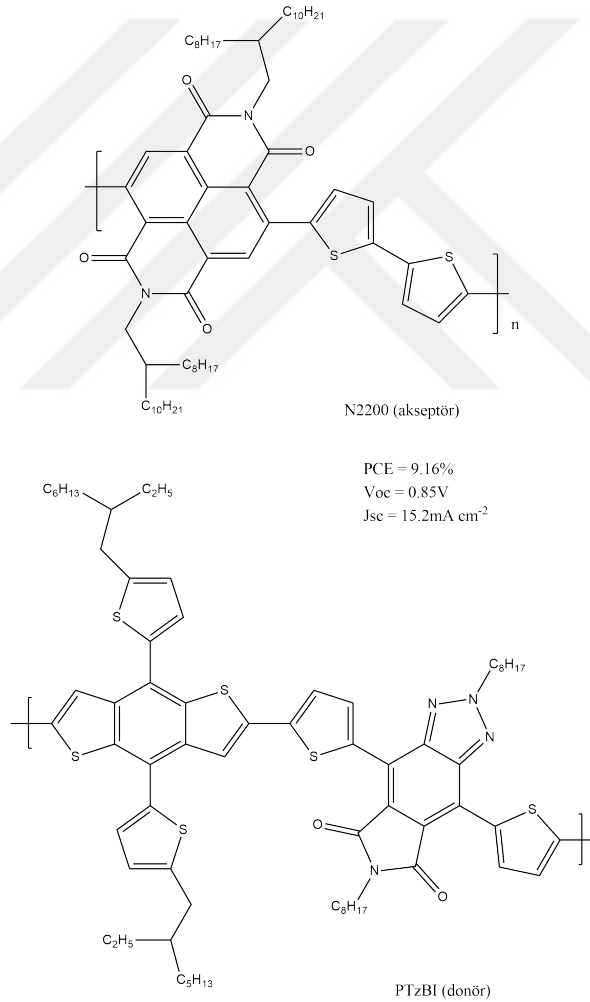
agregasyonu sınırlamak ve polimer donörleri ile çözünebilirliklerini (karışabilirliklerini) geliştirmektir. PDI'lerin düzlemsel konjuge iskelet yapıları vardır. Sonuç olarak, katı haldeki PDI türevleri, BHJ yapılarında nano ölçekli morfoloji için istenmeyen büyük boyutlu kristaller oluşturma eğilimindedir. Agregasyon etkilerini kontrol etmek için yan zincir ile modifiye etmek ve farklı çözgenler kullanmanın dışında, bu sorunu çözmenin etkili bir yöntemi, dimerik veya çok bağlantılı PDI'ler oluşturarak PDI birimlerini birbirine bağlamaktır (Zhang et al., 2013) (Lin et al., 2014) (Nielsen et al., 2015). Şekil. 2.18 Deki dimerik veya çok bağlantılı PDI türevleri bükülür ve PDI'ların agregasyonunu (topaklanmasını, kümelenmesini) önlemeye yardımcı olur.



Şekil 2.18. PDI molekül yapıları

Küçük moleküllere ek olarak, aromatik diimidlere dayalı polimerler (örneğin, N-alkil PDI'ler ve NDI'ler) de tüm polimer OGH'lerde etkili alıcılar olarak kullanılmıştır. (Guo et al., 2017)(Mori et al., 2014) (Sunsun Li et al., 2016b)

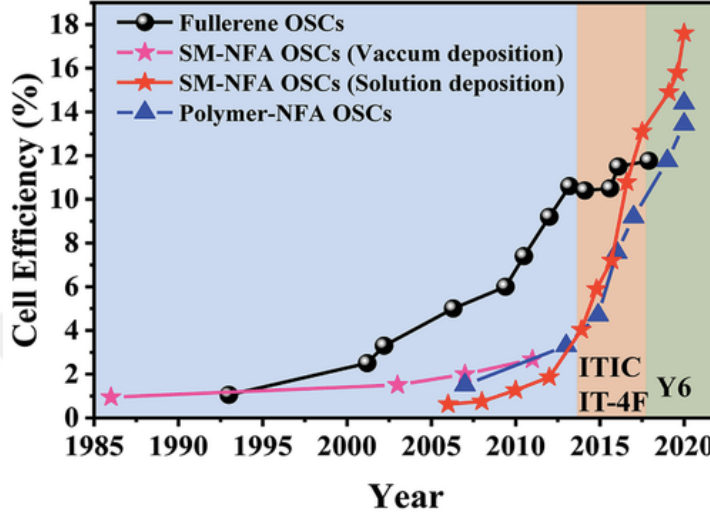
Polimer perilen diimid akseptörlerinde bağlayıcı moleküller (örneğin; tiyofen) kümelenmeyi modüle etmeye yardımcı olmakla birlikte, genişletilmiş konjugasyon nedeniyle bant aralığını azaltmak amacıyla da kullanılmaktadır. Sonuç olarak, aromatik diimid bazlı polimer akseptörler genellikle düşük bant aralığına sahiptir. Örneğin, NDI ve bitiyofen bazlı bir polimer akseptörü olan N2200 (Şekil 2.19.), 1.46 eV'lik düşük bir bant aralığına sahiptir. Absorpsiyon spektrumu ve enerji seviyeleri, fulleren bazlı OGH'ler için geliştirilmiş geniş ve orta bant aralığı polimer donörleri ile çok iyi uyum sağlar. Şimdiye kadar, N2200'e dayalı olarak tüm polimer OGH'ler için yaklaşık %9 civarında yüksek PCE'ler elde edilmiştir (Gao et al., 2016) (Fan et al., 2017).



Şekil 2.19. N2200 akseptör ve PTzBI donör molekül yapıları

Şekil 2. 20.'de gösterildiği gibi, 2015 yılından beri fulleren olmayan akseptörlerin geliştirilmesiyle organik güneş hücrelerinin verimi yüksek oranda artmıştır. Fullerenlerin verimini geçerek yeni fulleren içermeyen akseptör bazlı

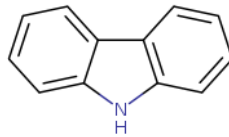
organik güneş hücresi geliştirmişlerdir. (Zhao et al., 2017) Yeni fulleren içermeyen akseptörlerin geliştirilmesi, varolan akseptörlerin sayısını zenginleştirerek, daha iyi verimler elde etmek için donör:akseptör çiftlerinin seçimi için daha fazla fırsat sağlayacaktır. (Holliday et al., 2016)



Şekil 2.20. Fullerene ve fulleren içermeyen(NFA) moleküllerin yıllara göre verimi. (Armin et al., 2021)

2.3.3. Karbazoller

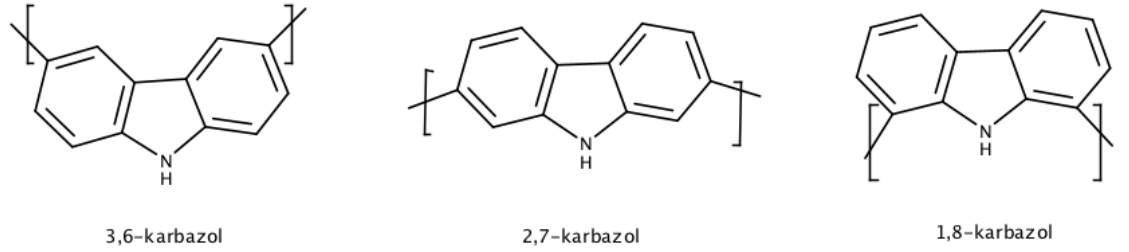
Molekül formülü $C_{12}H_9N$ olan, iki benzen halkasının ortasında bir pirol halkası içeren, heterohalkalı organik bir moleküldür. Karbazolün, kolay sentezlenebilmesi, 3,6-ve 2,7- pozisyonlarından farklı fonksiyonel gruplar takılarak optik ve elektriksel özelliklerinin değiştirilebilmesi ve kararlı aromatik yapıların elde edilebilmesi nedeniyle tercih edilen bir moleküldür (Saraç et al., 1997).



Şekil 2.21. Karbazolün yapısı

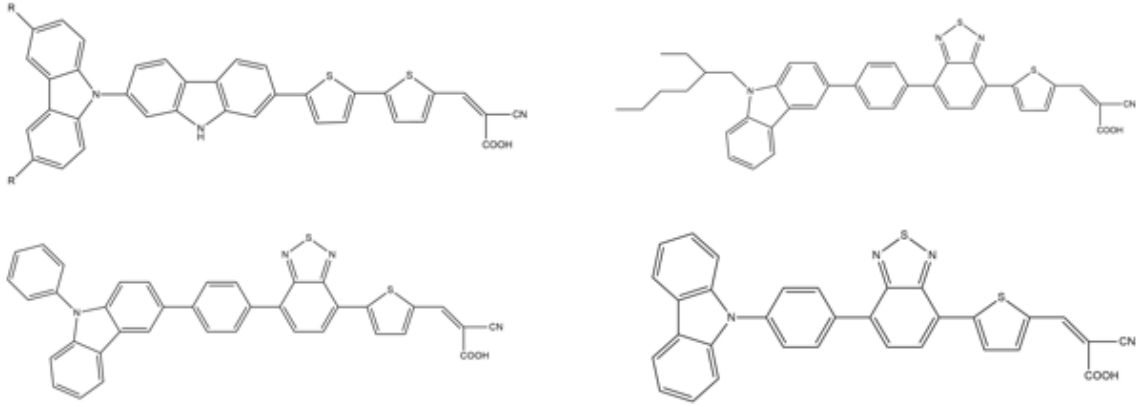
Karbazol düşük maliyetli ve 240°C 'ye kadar termal kararlılığa sahip bir başlangıç malzemesidir. Termal ve kimyasal kararlılığını sağlamak, ayrıca çözünürlüğünü ve stabilitesini arttırmak için çeşitli moleküller ile

işlevsellendirilebilir. Bu durum karbazolün azot atomu veya Şekil 2.22 de gösterildiği gibi 3,6- 2,7- ve 1,8- konumlarından alkil zincirleri, alkoksi, alkil benzen gibi fonksiyonel grupların bağlanması ile gerçekleştirilir. 1,8-pozisyonun sterik etkisinden dolayı 2,7 ve 3,6 konumuna göre daha kararsız bir yapıya sahiptir. Bu yüzden diğer konumlara kıyasla daha az tercih edilmektedir. 3,6- ve 2,7-konumlarına bağlanan fonksiyonel gruplar ile karbazol molekülü, daha düzlemsel konjuge moleküller oluşturur ancak bunlar içerisinde 3,6-karbazolün sentez kolaylığının yanı sıra elektron verme gücü daha fazladır çünkü 3,6- türevlerinde N atomu para konumundadır(Park et al., 2013). 2,7-konumundaki karbazol moleküllerinin ise daha düzlemsel olduğu görülmektedir (Wang et al., 2010).



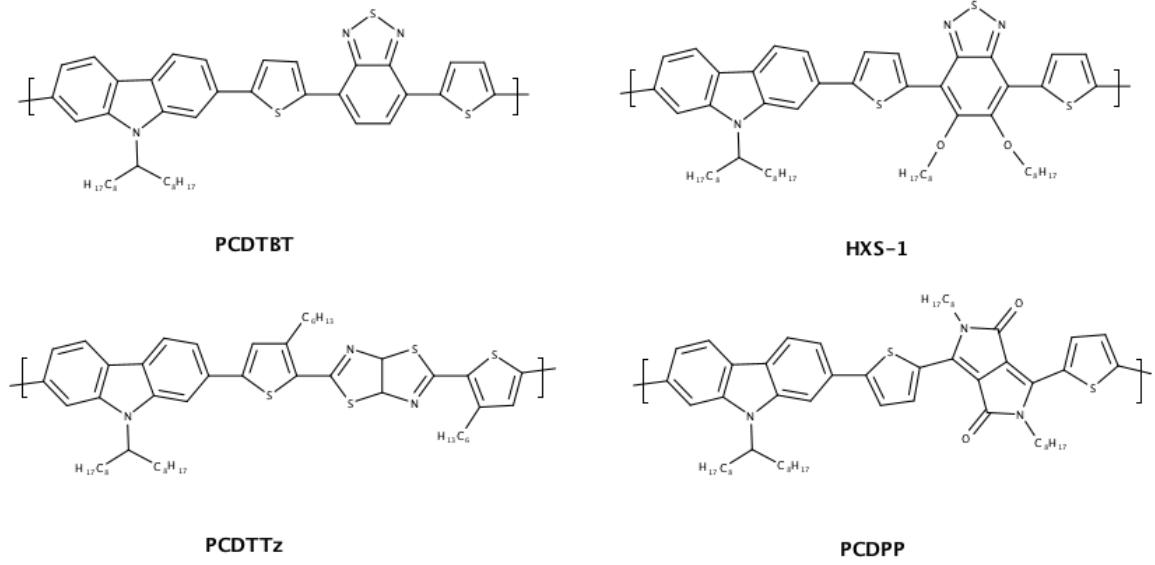
Şekil 2.22. Farklı konumlardaki karbazol molekülleri

Fonksiyonel gruplar ile kararlılığı sağlanan karbazol bazlı moleküller, güneş hücrelerinde, transistörlerde ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gibi optoelektronik uygulamalarda kullanılmıştır. OGHler için farklı şekillerde modifiye edilerek düşük bant aralığına sahip karbazoller donör veya akseptör olarak kullanılabilmektedirler (Yadagiri et al., 2021). Karbazol bazlı moleküller boya duyarlaştırıcılı güneş hücrelerinde de kullanılmaktadır. Donör- π -akseptör (D- π -A) olarak sentezlenen bu boyalarda karbazol donör molekül, π köprüsü olarak benzo-1,2,4-triazol ve akseptör grup olarak siyanoakrilik asit kullanılmıştır. Bu boyalar 350-600 nm aralığında geniş absorpsiyon göstermiştir. Karbazol bazlı boyalar ile maksimum %6.04'lük verim elde edilmiştir(Venkateswararao et al., 2014).



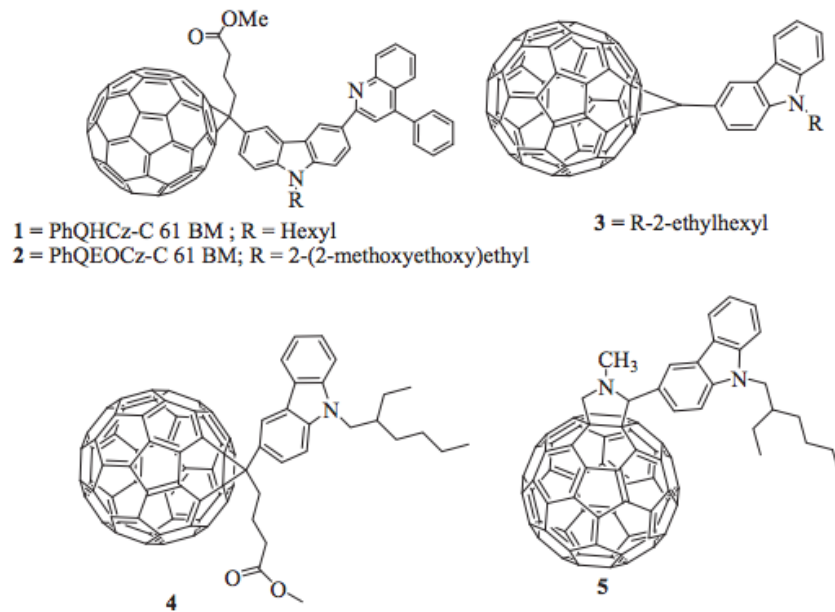
Şekil 2.23. Karbazol bazlı boya molekülleri

Benzotiyadiazol, diketopirolopirol gibi farklı akseptör gruplar ile donör grupta yer alan karbazol birimlerinin bağlanmasıyla oluşturulan 2,7-karbazol bazlı konjuge polimerler (donör-akseptör kopolimerler) sentezlenebilmektedir. (Şekil 2. 24.) sentezlenen bu moleküllerin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi alındığında düşük dalga boyunda karbazole ait absorpsiyon piki, daha yüksek dalga boylarında ise molekül içi yük transferini gösteren (donör molekülden akseptör moleküle) absorpsiyon piki gözlemlenmiştir. HXS-1 molekülünün spektrumlarına bakıldığında 404 nm ve 579 nm’de iki geniş absorpsiyon bandı vardır. Bu polimer organik güneş hücresinde %6.04’lük bir PCE göstermiştir. (J_{sc} 10.68 mA cm⁻², Voc 8.3 V, FF 0.97) (Yi et al., 2011). Diketopirolopirol akseptörünü içeren karbazol polimerlerinin de yüksek mobiliteye sahip olduğu görülmüştür. 2,7-konumundan bağlanılan BTB, molekülün düzlemselliğini arttırmıştır.



Şekil 2.24. Farklı akseptör moleküller ile tasarlanan 2,7-karbazol polimerleri

Karbazol, elektron eksikliği bulunan fulleren birimine bağlanarak bir D-A birimi oluşturulabilmektedir. Bu sayede UV-Vis bölgede daha geniş absorpsiyon bandı göstermektedir. Çözünürlük sorununu gidermek için karbazol üzerinden etilhekzil zinciri eklenerek çözünürlük artırılmıştır. Aktif katmanda kullanılan bu molekül ile tasarlanan en iyi aygıtların maksimum V_{oc} , J_{sc} ve PCE değerleri sırasıyla 0.64 V, 2.32 mA cm⁻² ve %0.48 dir (Mi et al., 2011).



Şekil 2.25. Fullerene bağlı karbazol molekülleri (Sathiyam et al., 2016).

3. TEZİN AMACI

Bu tezde, organik güneş hücrelerinde çoğunlukla kullanılan PCBM elektron alıcısına alternatif fulleren içermeyen akseptör-donör-akseptör yapıların sentezlenip elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Fenil-C60-bütirik asit metil ester (PC60BM), C70 analogu (PC70BM) gibi fulleren bazlı akseptörler, organik güneş hücrelerinde en çok kullanılan elektron akseptörleridir. Bunların 3 boyutlu kafes yapılarına sahip olmaları elektronların çok iyi delokalize olmasını sağlar ve bu nedenle elektron mobiliteleri yüksektir (10^{-3} cm²/Vs). (He & Li, 2011) Ama bu akseptörlerin, absorpsiyonlarının düşük olmaları, pahalı olmaları, modifikasyonlarının zor olmaları ve bu nedenle LUMO seviyelerinin ayarlanmasının zorluğu gibi dezavantajları vardır. Ayrıca kafes yapılarından dolayı morfolojik sorunları vardır (Yang et al., 2005). Fulleren bazlı alıcıların bu dezavantajları, fulleren alternatifi akseptörleri ortaya çıkarmıştır. Bu yapılarda ortada elektronca zengin donör çekirdek molekül bulunmaktadır. Etrafında ise elektronca zayıf akseptörler bulunur. Akseptör-Donör-akseptör moleküller parçalı bir yapıya sahiptir ve donör ve akseptörleri değiştirilerek veya ekleyerek yapılacak bir değişiklik ile LUMO seviyesi ayarlanabilir ve bant aralığı daraltılabilmektedir. Bu yapılarda floren, karbazol, indaceno [1,2-b: 5,6-b']ditiyofen (IDT), indacenodithieno [3,2-b] tiofen (IDTT) ve türevleri, çekirdekte en sık kullanılan donör moleküllerdir (Baran et al., 2016) (Li et al., 2016). Akseptör olarak ise diketopirolopirol (DPP), indandion ve rodanin gibi elektronca fakir gruplar kullanılmaktadır (Y. Kim et al., 2014)(Holliday et al., 2015; Shi et al., 2015). Bu tezde ise donör molekül olarak karbazol kullanılacaktır. Aromatik yapısından dolayı kararlı yapıdadır. Modifiye edilmesi kolaydır. (Wang et al., 2016) Akseptör olarak ise benzotiyadiazol, 3-etilrodanin ve malononitril gibi moleküller kullanılacaktır. Bu moleküller elektronegatif atomlar ve üçlü bağlar içermesinden dolayı güçlü alıcılardır. Ayrıca bu yapılarda π köprüsü olarak asetilen kullanılacaktır. Bunun sebebi ise konjugasyonu arttırmaktır ve s karakterinin fazla olmasından dolayı elektron çekme özelliğinin kuvvetli olmasıdır. Sentezlenecek moleküllerin elektrokimyasal ve fotofiziksel özellikleri incelenecek ve organik güneş hücresinde PCBM yerine akseptör olarak aygıt çalışmaları yapılacaktır.

4. GEREÇ VE YÖNTEM

4.1. Tez Çalışmasında Kullanılan Malzemeler

Benzotiyadiazol, hidrobromik asit(HBr), sıvı brom, sodyum bisülfid, karbazol, indan-1,3-dion, malononitril, hidroklorik asit(HCl), sodyum asetat, sodyum hidroksit, n-butillityum(1,6M hekzan çözeltisi), fosforil klorür, potasyum hidroksit, 1-bromohekzan, NBS(N-bromo suksinimid), 7-bromo-2,1,3-benzotiyadiazol-4-karbaldehit, 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan, Pd(PPh₃)₄, bakır iyodür, trifenilfosfin, trimetilsililasetilen, PdCl₂(PPh₃)₂, potasyum karbonat, 3-etilrodanin, piridin, piperidin, ter-butilalkol, diisopropilamin, diklorometan, kloroform, etil asetat, dietileter, tetrahidrofuran(THF), N,N-dimetilformamid(DMF), hekzan, Fluka ve Merck firmasından temin edilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan çözgenler saflandırılmıştır. Çözgenleri kurutmak için genellikle sodyum metali kullanılmıştır. İnce tabaka kromatografisi için (TLC) silika jel 60 F254 Merck kullanılmıştır.

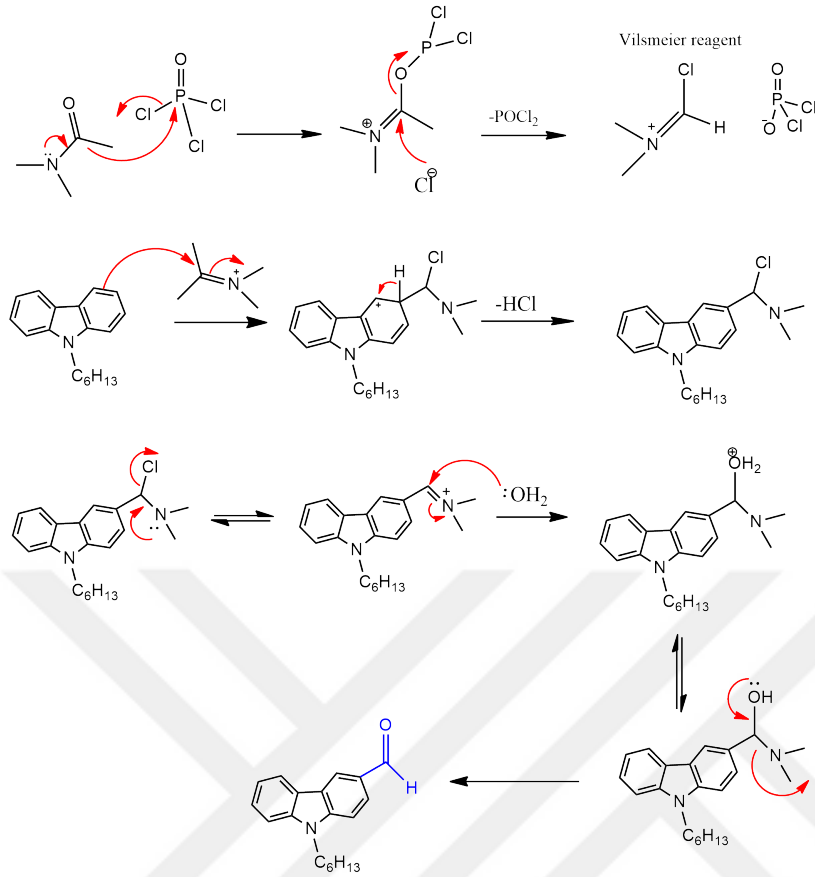
4.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Sentezlenen bu moleküllerin sentez aşamalarında, Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu, Sonogashira-Hagihara çapraz kenetlenme reaksiyonu, Vilsmeier-Haack formilleme reaksiyonu, Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu ile yapılmıştır.

4.3. Sentez Yöntemleri

4.3.1. Vilsmeier-Haack Formilleme Reaksiyonu

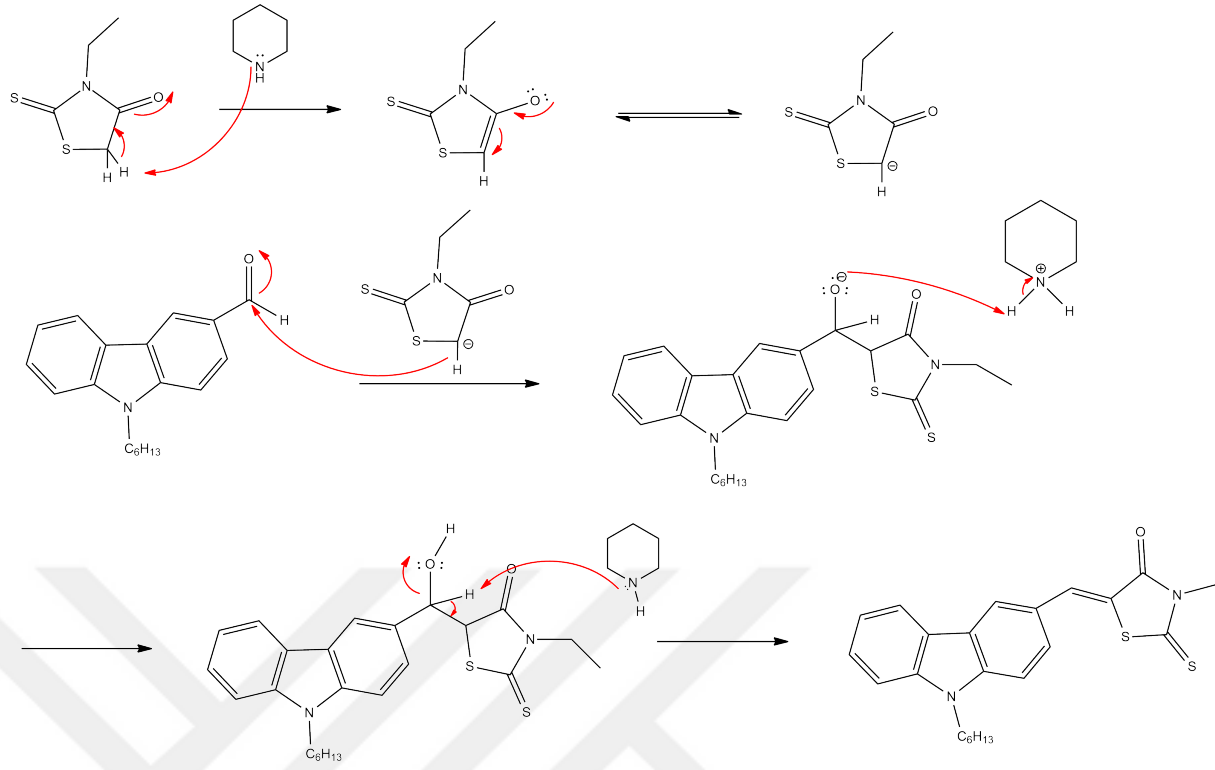
Vilsmeier-Haack formilleme reaksiyonu, substitüe bir amidin(DMF), POCl₃ ile elektrofilik kloroiminyum katyonuna yani Vilsmeier reaktifinin oluşturulmasıyla başlamaktadır. Ortama aktif aromatik grubunun eklenmesiyle, elektrofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu sonucu ara ürün olan iminyum iyonu oluşmaktadır. Daha sonra iminyum iyonu hidrolize olarak aromatik aldehit ürünü oluşmaktadır. Reaksiyonun stokiometrisi ayarlanarak 3,6- konumlarından aldehit bağlanabilmektedir.



Şekil 4.1. Vilsmeier-Haack formilleme reaksiyon mekanizması

4.3.2. Knoevenagel Kondenzasyonu

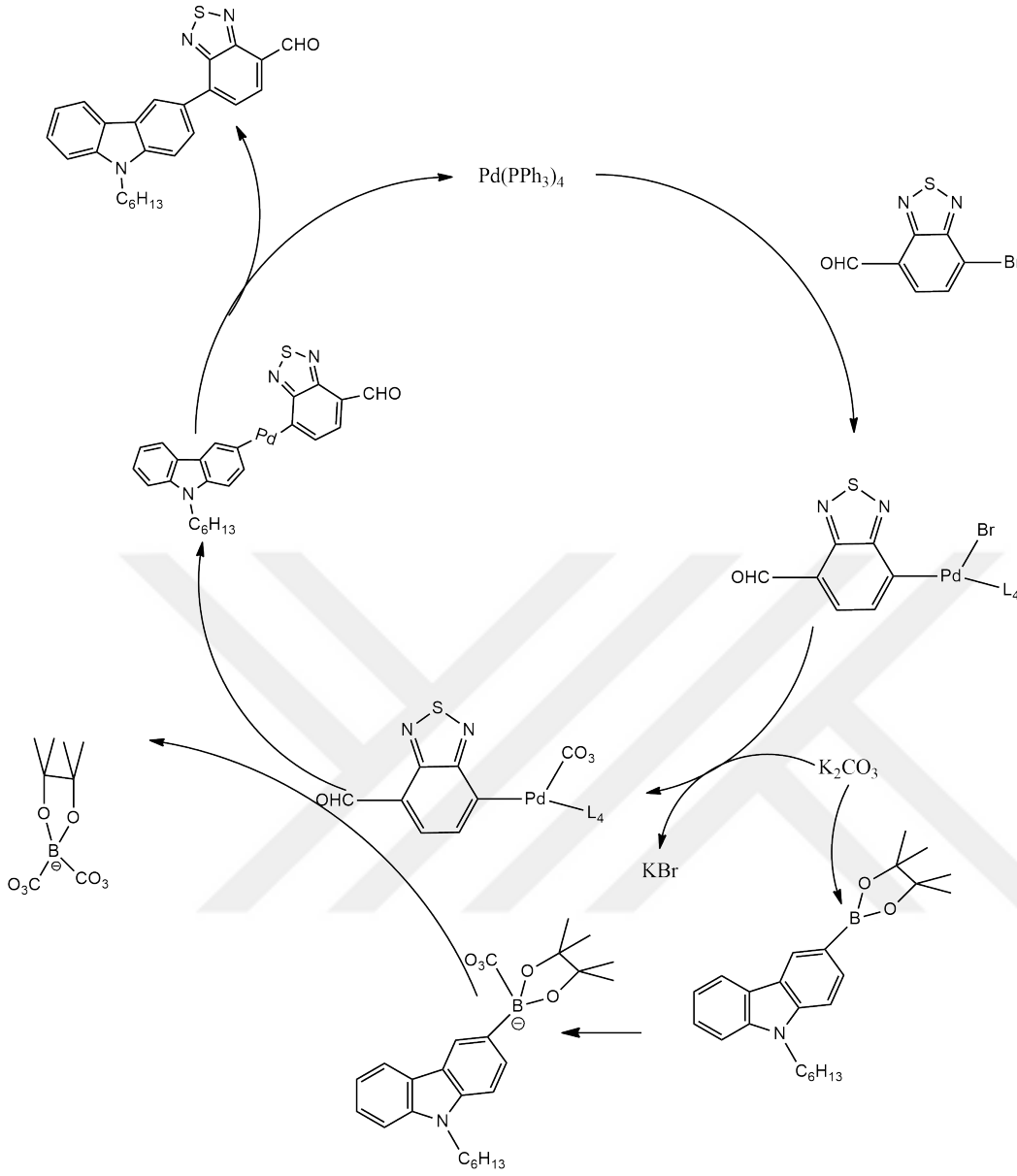
Katalizör olarak bir amin bazı (örneğin piridin veya piperidin) kullanılarak bir aldehit veya ketona, aktif metilen bileşiğinin nükleofilik katılması ve su bileşiğinin elimine edildiği bir dehidrasyon reaksiyonudur. Organik sentezde C-C çift bağ oluşumu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaksiyonun ilk basamağında bir amin bazı, karbonile komşu α -hidrojeni koparır. Bu anyon nükleofil olarak aldol ürünü oluşturmak üzere karbonile bağlanır.



Şekil 4.2. Knoevenagel kondenzasyonun reaksiyon mekanizması.

4.3.3. Suzuki-Miyaura Çapraz Kenetlenme Reaksiyonu

Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu literatürde sıklıkla C-C bağı oluşturmak için kullanılan bir reaksiyondur. Halojen olarak genellikle bromlu yapılar tercih edilirken, Pd katalizörü olarak ise $\text{Pd(PPh}_3)_4$ kullanılmaktadır. Reaksiyonun ilk basamağı olarak Pd(0) katalizörü C-Br bağı arasına girerek Pd(II) ara yapısını oluşturur. Bu basamak oksidatif katılma basamağıdır. Daha sonra baz, halojen ile yer değiştirerek Pd meteline bağlanır. Bir sonraki basamakta baz, organobor bileşiğinin oluşturduğu pinakol yapısına bağlanırken Pd(II) katalizörü aril yapısını kendine bağlar. Bu basamak transmetalasyon basamağıdır. Son basamak olarak, C-C bağının indirgen ayrılması ile Pd(II), Pd(0)a indirgenirken kenetlenme gerçekleşmiş olur.



Şekil 4.3. Suzuki-Miyaura Çapraz kenetlenme reaksiyon mekanizması.

4.4. Analiz Teknikleri

4.4.1. NMR Spektroskopisi

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri, Varian-Agilent Mercury Plus 400 AS model (400 MHz) NMR cihazından alınmıştır. Ara ve son moleküllerin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümlerde, çözücü olarak $\text{CDCl}_3\text{-d}$ (dötero-kloroform), DMSO-d_6 (dötero-dimetilsülfoksit) veya aseton- d_6 kullanılmıştır.

4.4.2. Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Absorpsiyon ölçümleri için Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Çözücü olarak kloroform kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Analytic Jena Speedcord S600 model UV-Vis spektrofotometre

4.4.3. Floresans spektroskopisi

Edinburg marka floresans spektrofotometresi kullanılmıştır. Sentezlenen moleküllerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucundaki emisyon geçişine ait bantlar gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Edinburg Instruments Floresans Spektrofotometre

4.4.4. Döngüsel voltammetri

Elektrokimyasal özellikler döngüsel voltammetri ile belirlenmiştir. Sayıcı elektrot olarak (CE) platin tel, çalışma elektrodu (WE) camı karbon ve referans elektrot olarak (RE) gümüş elektrot kullanılmıştır. Yapılan ölçümler için, 0.1M tetrabütilamonyum hekzaflorofostat (TBAPF6) asetonitril elektrolit olarak kullanılmıştır. Tarama hızı 0,1 V/s'dir. Enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılan Ferrosenin yarı pil potansiyeli 0,4V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. CH Instruments 660B Model Döngüsel voltammetri cihazı.

4.4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

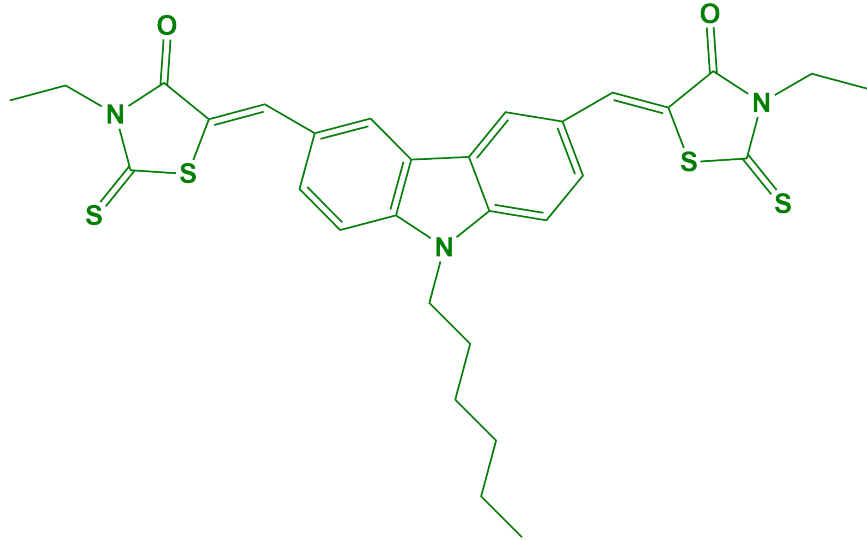
Perkin Elmer marka diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Moleküllerin sıcaklığı artırılarak faz değişim sıcaklıkları belirlenmiştir.



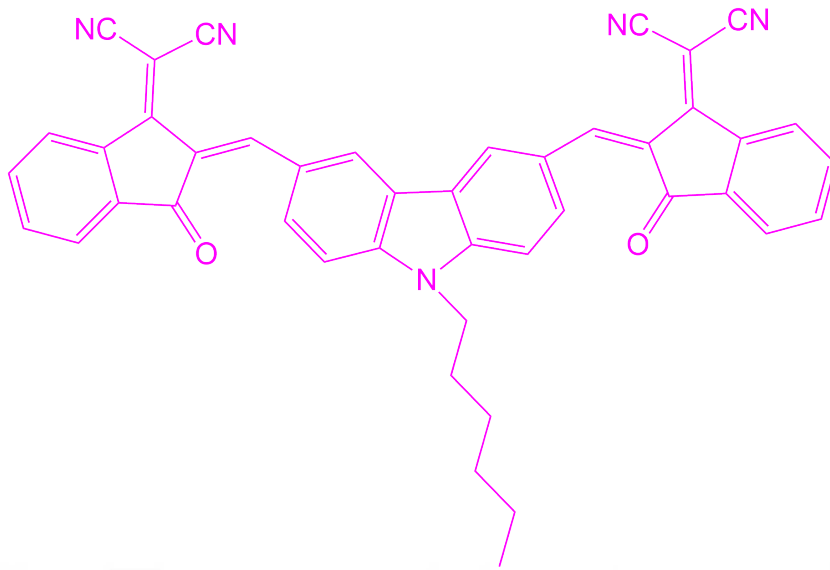
Şekil 4.7. Perkin Elmer marka DSC

4.5.Sentezlenen Bileşikler

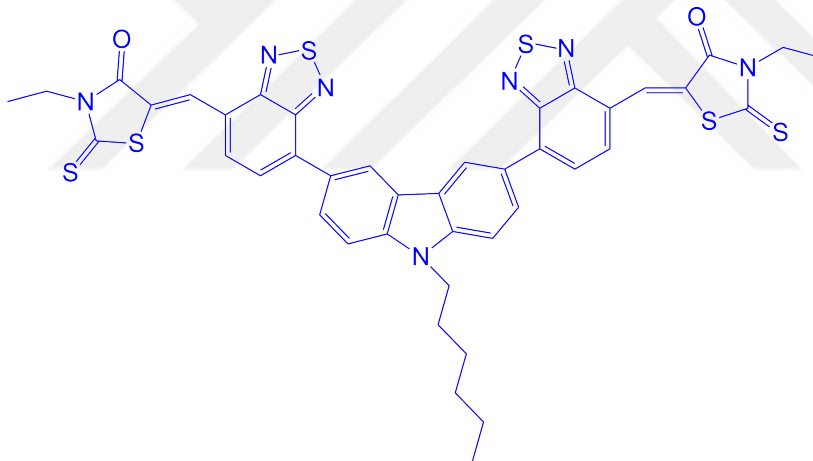
Bu tezde organik güneş hücresi yapımında kullanılmak üzere 3 tane Akseptör-Donör-Akseptör (A-D-A) yapılı fulleren içermeyen akseptör molekül sentezlenmiştir. Bu küçük moleküllerin isimleri ve yapıları Şekil 4.8, 4.9, ve 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. **CRB-Rd** : (5Z)-3-ethyl-5-[(6-{[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one

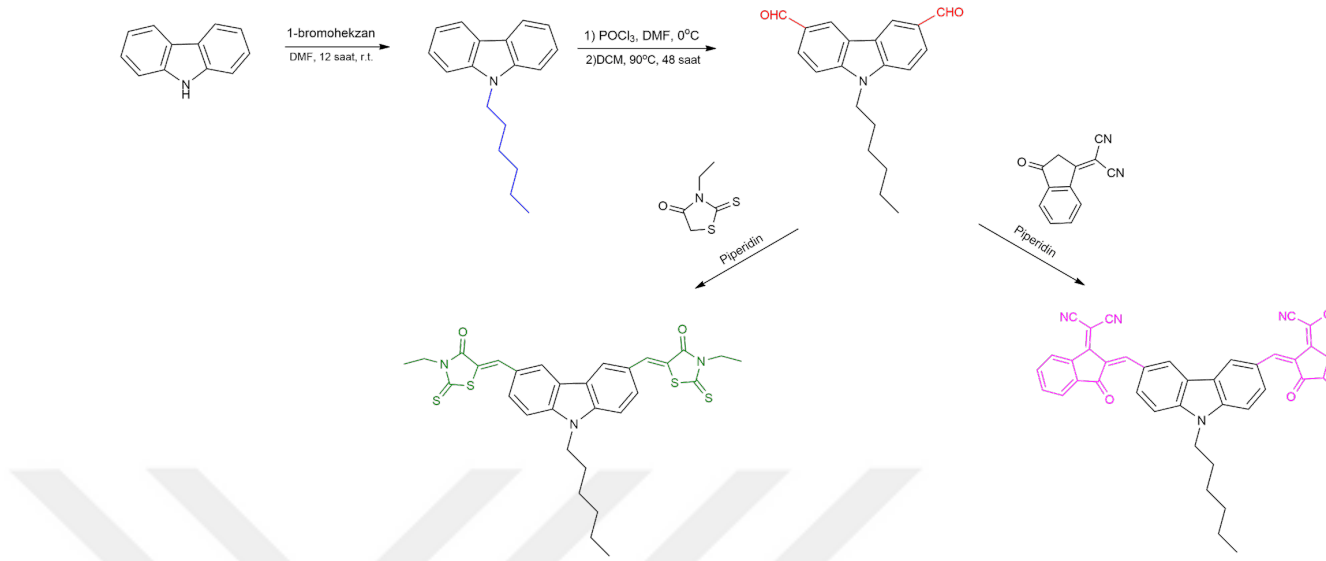


Şekil 4.9. **CRB-IM** : 2-[(2E)-2-[(6-{{[(2E)-1-(dicyanomethylidene)-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-2-ylidene]methyl}}-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)methylidene]-3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene]propanedinitrile

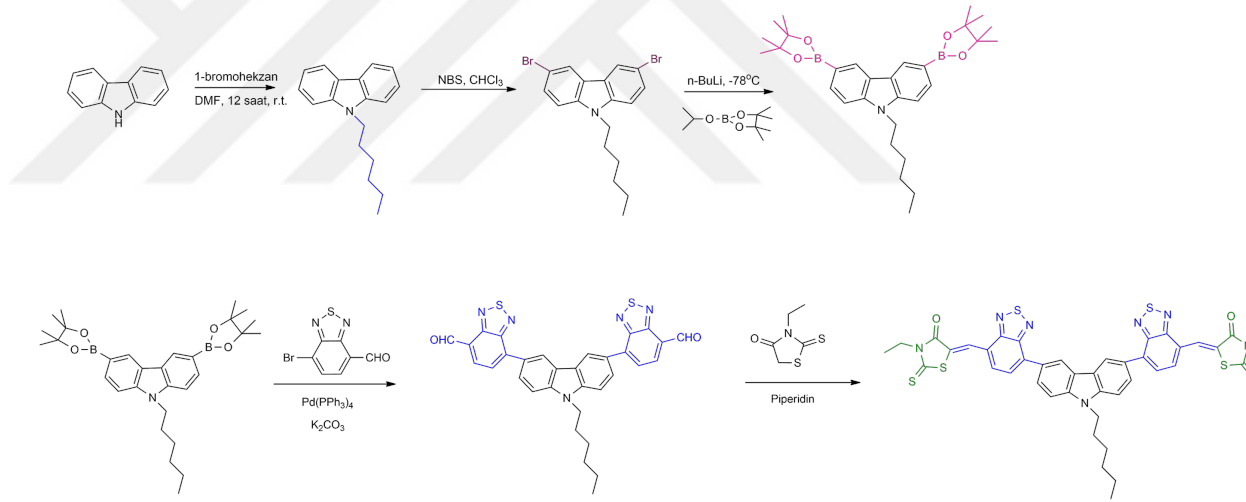


Şekil 4.10. **CRB-BTD-Rd** : (5Z)-3-ethyl-5-({7-[6-(7-{{[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}methylidene)-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one

Genel Sentez Şeması



Şekil 4.11. CRB-Rd ve CRB-IM moleküllerinin sentez aşamaları

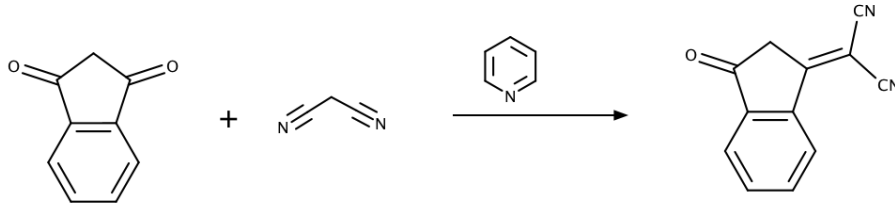


Şekil 4.12. CRB-BTD-RD molekülünün sentez şeması

4.6.Sentez Basamakları

4.6.1. 2-(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-1-ylidene)propandinitril sentezi:

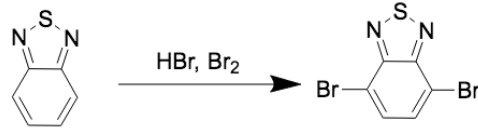
Indan-1,3-dion (2,3mmol) ve malononitril (4,5mmol) 100 mL'lik balonda etanol içerisine eklendi. Üzerine 2 damla piridin eklendi. Karışım 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Su içerisine döküldü ve HCl ile pH 1-2'ye getirildi. Çöken madde filtrelendi. Asetik asitte 2 defa kristallendirildi. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.67(1H, d), 8.00(1H, d), 7.98-7.83(2H, dd), 3.73(2H,s)



Şekil 4.13. 2-(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-1-yliden)propandinitril sentez şeması

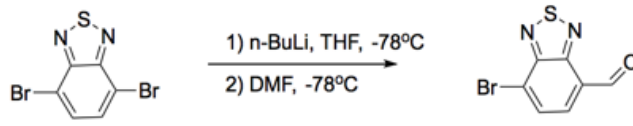
4.6.2. 4-bromo-7-karboksaldehit-2,1,3-benzotiyadiazol sentez basamakları;

2,1,3-benzotiyadiazol(1mol), HBr içerisinde eklendi. Karışım 130°C sıcaklığına ulaştığında Br₂ (2mol) damla damla eklendi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde suya eklendi ve NaHSO₃ çözeltisi eklendi. Filtrelendi ve su ile yıkandı. Madde kolon kromatografisiyle saflandırıldı. Çözgen sistemi H:EA (5:1) Beyaz katı madde elde edildi. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.71(2H, s)



Şekil 4.14. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazolün sentez şeması

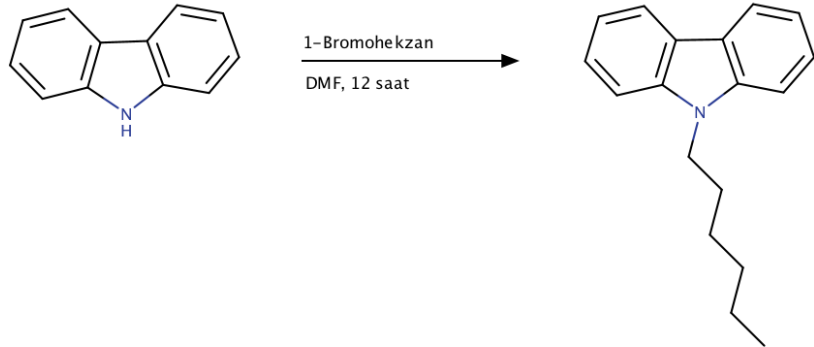
Oluşan 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol(3.5mmol) kuru THF içerisinde eklendi, azot atmosferi altında -78°C sıcaklığında n-BuLi(4.2mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon aynı sıcaklıkla 30 dakika boyunca karıştırıldı ve kuru DMF(4.2mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığına getirildi ve 3 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldığında suya eklendi ve etil asetat ile ekstrakte edildi. TLC ile kontrol edildiğinde reaksiyonun gerçekleşmediği görüldü. Reaksiyon parametreleri değiştirildi. (stokiyometri, sıcaklık ve reaksiyon süresi) Sentez gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.15. 7-bromo-2,1,3-benzotriazole-4-karbaldehitin sentez şeması

4.6.3. 9-hekzil-9H-karbazol sentezi :

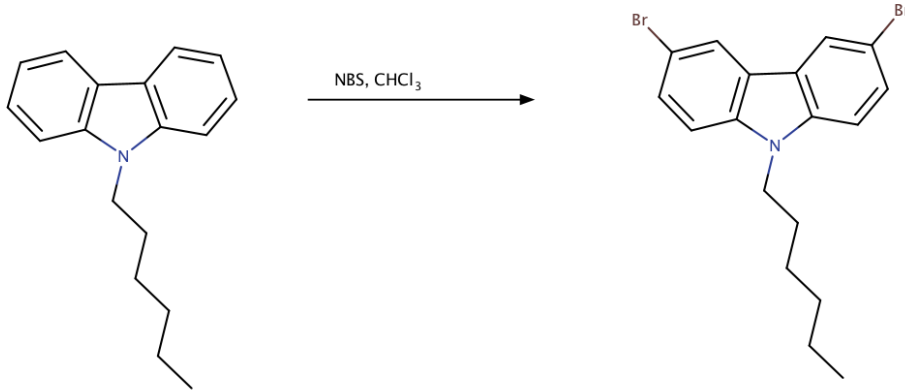
Karbazol (2.5gr, 15mmol, 1eq.), KOH(5gr, 90mmol), 1-hekzilbromür (2.97gr, 1.2eq) 20mL DMF içerisine sırasıyla eklendi. Karışım 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandığında 80 mL saf suya eklendi. 3x30mL DCM ile ekstrakte edildi. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. Kirlili beyaz katı madde elde edildi. (%85 verim) ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.10(2H, d), 7.45(4H, t), 7.25(2H, d), 4.30(2H, t), 1.90-1.84(2H, q), 1.41-1.30(6H, m), 0.87(3H, t)



Şekil 4.16. 9-hekzil-9H-karbazolün sentez şeması

4.6.4. 3,6-dibromo-9-hekzil-9H-karbazol sentezi :

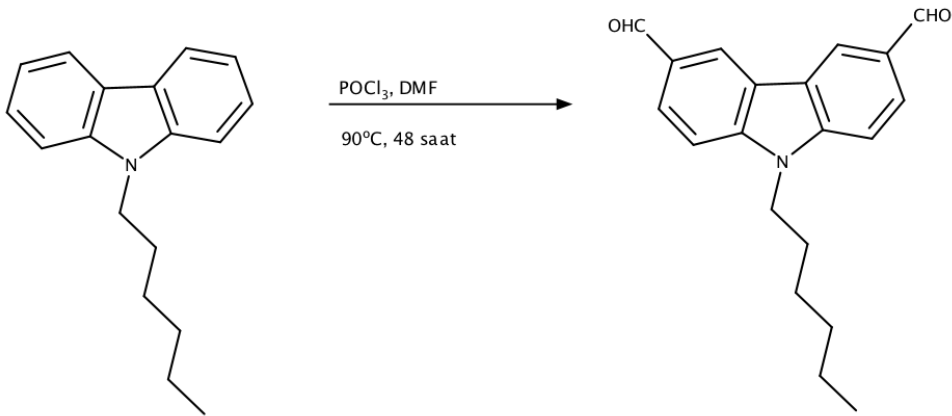
100 mL'lik bir balonda, 9-hekzilkarbazol (1gr, 3.98mmol) 30 mL kloroform içerisine eklendi. NBS (1.42gr, 7.96mmol) eklendi. 40°C sıcaklıkta 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda suya eklendi. 3x30mL DCM ile ekstrakte edildi. $MgSO_4$ ile kurutuldu. H:DCM (8:1) çözgen sisteminde silika jel kolon ile saflandırıldı. Beyaz katı madde elde edildi. (Verim %80) ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.12(2H, s), 7.53(2H, d), 7.26(2H, d), 4.22(2H, t), 1.84-1.77(2H, q), 1.32-1.26(6H, m), 0.85(3H, t)



Şekil 4.17. 3,6-dibromo-9-hekzil-9H-karbazolün sentez şeması

4.6.5. 9-hekzil-9H-karbazol-3,6-dikarbaldehit sentezi:

POCl_3 (6.25mL, 0.27mol), DMF (8.75mL, 0.45mol) içerisine 0°C 'de eklendi ve 1 saat aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Bu karışım 5mL DCM içerisindeki 9-hekzilkarbazol (1gr, 16mmol)'e oda sıcaklığında damla damla eklendi. 90°C 'de 48 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde karışım buzlu su içerisinde döküldü. NaOH ile nötralleştirildi. Kloroform ile ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu. 2:1 H:EA çözgen sisteminde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Beyaz katı madde elde edildi. (Verim %50) **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ :** 10.10(2H, s), 8.63(2H, s), 8.06(2H, d), 7.54(2H, d), 4.35(2H, t), 1.92-1.28(2H, q), 1.38-1.28(6H, m), 0.84(3H, t)

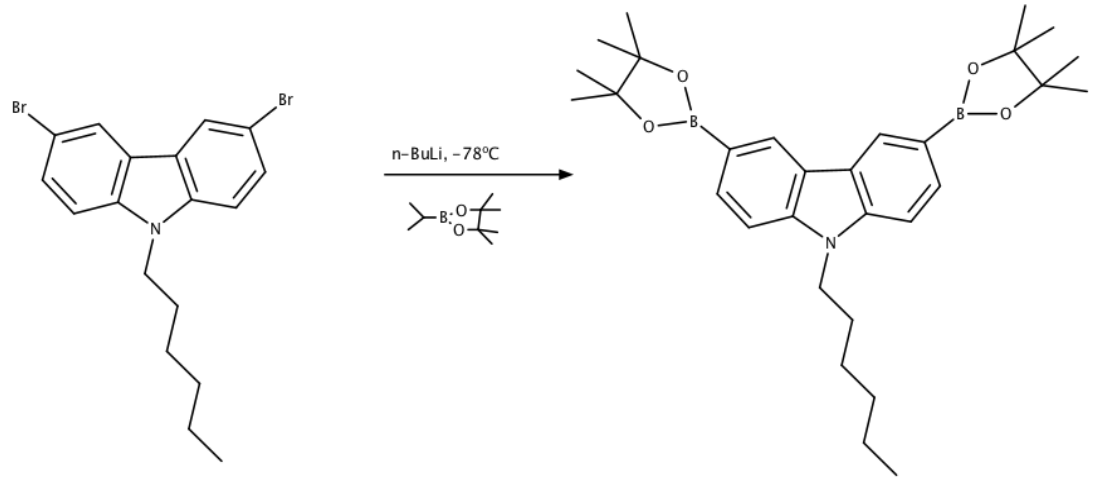


Şekil 4.18. 9-hekzil-9H-karbazol-3,6-dikarbaldehitin sentez şeması

4.6.6. 9-hekzil-3,6-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)-9H-

karbazol sentezi:

3,6-dibromo-9-hekzil-karbazol(11.4mmol) azot atmosferi altında, 10 mL kuru THF içerisine eklendi. Aseton ve sıvı azot ile sıcaklık -78°C ye getirildi. 3mL n-BuLi(1.6M) damla damla şırınga ile eklendi. 2 saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan(4mL) reaksiyon ortamına eklendi. Aynı sıcaklıkta 2 saat boyunca karıştırıldı. Yavaşça oda sıcaklığına getirildi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde suya eklendi. 3x30mL dietil eter ile ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu. Yağımsı madde elde edildi. H:EA 4:1 çözgen sisteminde kolon kromatografisiyle saflandırıldı. Beyaz katı madde elde edildi. **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.67(2H, s), 7.90(2H, d), 7.40(2H, d), 4.30(2H, t), 1.89-1.82(2H, q), 1.39(24H, s), 1.30(6H, m), 0.85(3H, t)



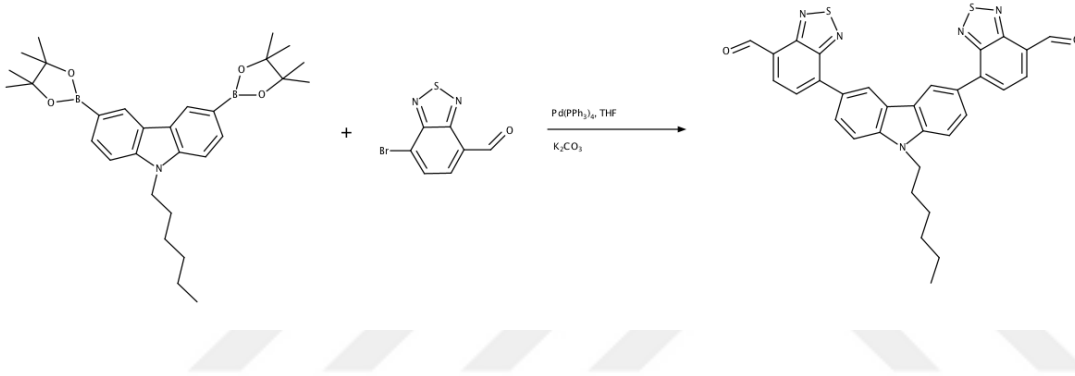
Şekil 4.19. 9-hekzil-3,6-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)-9H-karbazolün sentez şeması

4.6.7. 7-[6-(7-formill-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hekzil-9H-karbazol-3-yl]-

2,1,3-benzothiadiazole-4-karbaldehit sentezi:

9-hexyl-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (100mg, 0.2mmol) ve 7-bromo-2,1,3-benzotiyadiazol-4-karbaldehit (0.5mmol,

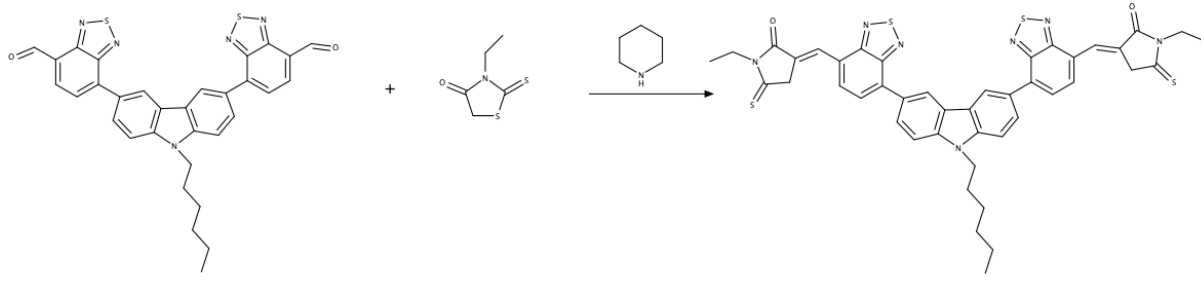
121mg) kuru THF içersine eklendi. Yarım saat boyunca gaz geçirildi. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30mg, 0,04eq) eklendi. Yarım saat daha gaz geçirildi. 1M, 1mL K_2CO_3 eklendi. Reaksiyon azot gazı altında 80°C 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda suya eklendi. 3x30mL DCM ile ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu. Daha sonra katı madde DCM ile çözüldü. Hegzan ile çöktürülerek kırmızı saf madde elde edildi. **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ :** 10.76(2H, s), 8.83(2H, s), 8.32-8.29(2H, d), 8.20-8.18(2H, dd), 7.99-7.97(2H, d), 7.61(2H, d), 4.41(2H, t), 2.00-1.93(2H, q), 1.43-1.23(6H, m), 0.90(3H, t)



Şekil 4.20. 7-[6-(7-formill-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hekzil-9H-karbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazole-4-karbaldehitin sentez şeması

4.6.8. CRB-BTD-RD son molekülünün sentezi:

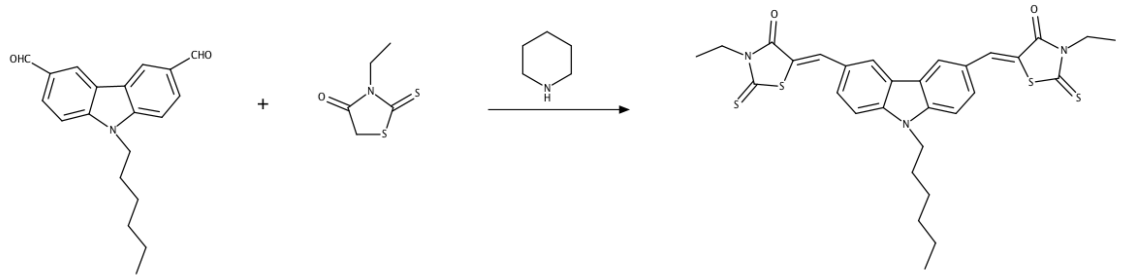
7-[6-(7-formill-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hekzil-9H-karbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-karbaldehit (180mg, 0.31mmol) ve 3-etilrodanin (200mg, 1.24mmol) kuru kloroform içersine eklendi. Çözünene kadar yavaşça ısıtıldı. 2 damla piperidin eklendi. 70°C sıcaklıkta 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon bittiğinde suya eklendi. 3x30 mL kloroform ile ekstrakte edildi. MgSO_4 ile kurutuldu ve deriştirildi. Flash kromatografisiyle DCM çözgen sisteminden geçirildi. Hegzan ile çöktürülerek koyu kırmızı renkte katı madde elde edildi. **$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.78(2H, s), 8.50(2H, s), 8.15(2H, dd), 7.91(2H, d), 7.74(2H, d), 7.55(2H, d), 4.39(2H, t), 4.25(4H, q), 1.95(2H, t) 1.25(6H, m), 0.88(9H, t)



Şekil 4.21. CRB-BTD-Rd son molekülünün sentez şeması

4.6.9. CRB-Rd son molekülünün sentezi:

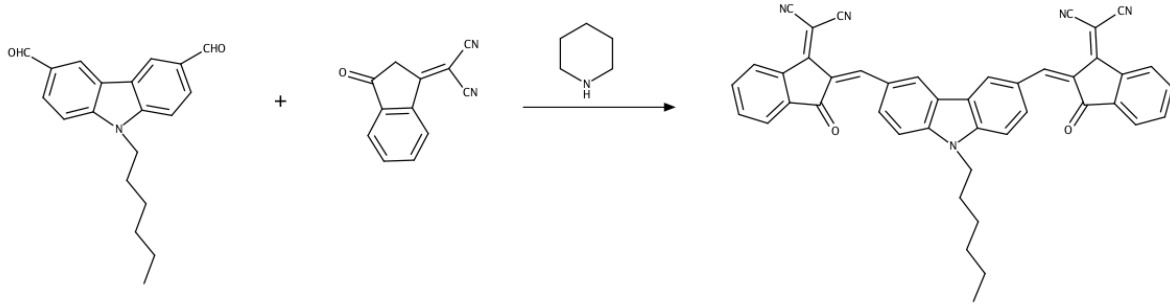
50 mL'lik 2 boyunlu balon içerisine, 3-etilrodanin (0.24gr, 1.47mmol) ve n-hekzil-3,6-diformilkarbazol(150mg, 0.49mmol) ter-butil alkol(15mL) içerisinde eklendi. Sıcaklık yavaşça artırıldı. 2 damla piperidin eklendi. Reaksiyon 85°C 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda suya eklendi. 3x30 mL kloroform ile ekstrakte edildi. DCM çözgen sistemiyle kolon kromatografisiyle saflandırıldı. Daha sonra DCM/etanol ile kristallendirildi. Sarı katı madde elde edildi. (Verim %60) **¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.16(2H, s), 7.87(2H, s), 7.60(2H, s), 7.48(2H, d), 4.31(2H, m), 4.21(4H, t), 1.88(2H, q), 1.33(12H, m), 0.87(3H, m) **¹³C NMR ((400 MHz, CDCl₃) δ:** 193.01, 167.66, 142.05, 133.97, 129.03, 125.66, 124.34, 123.42, 120.23, 110.26, 43.74, 39.80, 31.44, 28.96, 26.88, 22.48, 13.96, 12.30.



Şekil 4.22. CRB-Rd son molekülünün sentez şeması

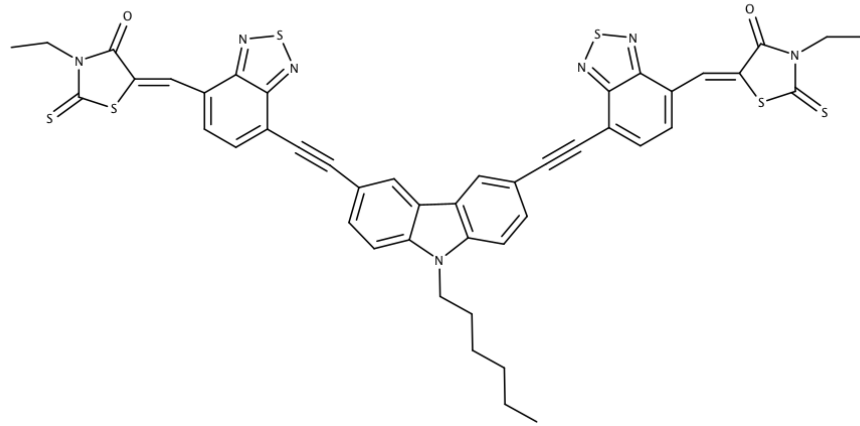
4.6.10. CRB-IM son molekülünün sentezi:

n-hekzil-3,6-diformilkarbazol (200mg, 65mmol) ve malononitrile (315mg, 162mmol) kuru kloroform(25mL) içerisinde çözündü. 0.5 mL piridin damla damla eklendi. Azot gazı altında 65°C sıcaklıkta 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım suya eklendi. Kloroform ile ekstraksiyon yapıldı. Flas kromatografisiyle saflandırıldı. Koyu kırmızı katı. **¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ:** 9.24(2H, s), 8.83(2H, s), 8.72(2H, d), 8.50(2H, d), 7.99(2H, d), 7.82(4H, dd), 4.39(2H, t), 1.94(2H, t), 1.34(6H, m), 0.88(3H, m) **¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ:** 186.70, 162.57, 148.77, 144.51, 139.70, 135.31, 134.73, 134.17, 128.95, 127.28, 125.75, 125.20, 124.24, 123.62, 114.49, 109.58, 70.94, 43.96, 31.43, 29.68, 28.97, 26.84, 22.46, 13.96.



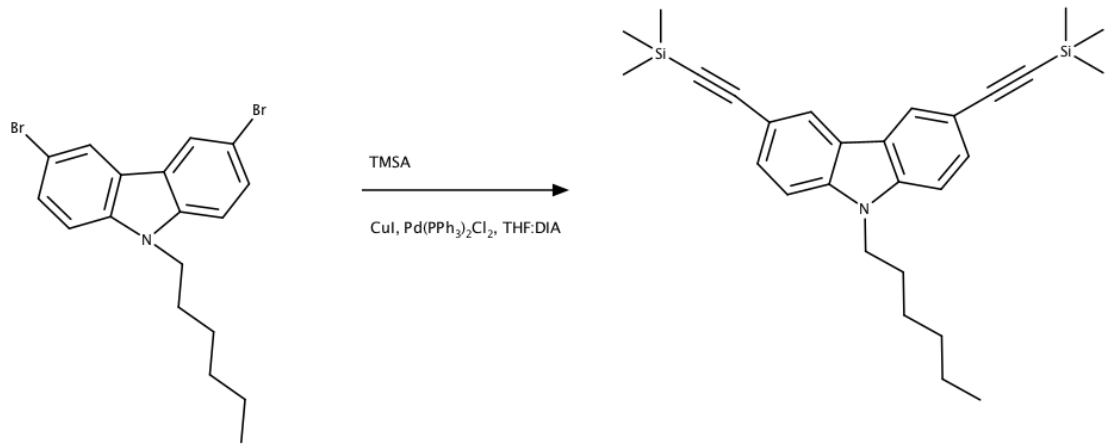
Şekil 4.23. CRB-IM son molekülün sentez şeması

Sentezlenmesi hedeflenen Donör- π -Akseptör yapılı molekül; (5Z)-3-ethyl-5-{[7-(2-{6-[2-(7-{[(5Z)-3-ethyl-4-oxo-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-5-ylidene]methyl}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)ethynyl]-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl}ethynyl)-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl]methylidene}-2-sulfanylidene-1,3-thiazolidin-4-one, karbazole asetilen köprüsü bağlanamadığı için sentezi gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.24. Sentezlenmesi hedeflenen Donör- π -Akseptör yapıli molekülün yapısı.

3,6-dibromokarbazol(3.69mmol) kuru THF içine azot atmosferinde eklendi. CuI(3mg), PdCl₂(PPh₃)₂ (3mg), PPh₃ (16mg) eklendi. Karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Trimetilsilil asetilen (TMSA)(9.22mmol) hızlıca karıştırken eklendi. Reaksiyon 90°C sıcaklıkta 12 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldı. Kloroform ile ekstrakte edildi. Koyu renkli yağimsı madde elde edildi. TLC ile kontrol edildi. Reaksiyonda başlangıç maddesinin tükenmediği ve ürünün oluşmadığı gözlemlendi. Reaksiyon şartları değiştirilerek tekrar denendi. Tablo 4.1.'de reaksiyonun optimizasyon koşulları denenirken nihai ürün oluşumu gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.25. 3,6-dibromokarbazolün trimetilsilil asetilen ile reaksiyonu.

Tablo 4. 1. 3,6-dibromokarbazolün trimetilsilil asetilen reaksiyonunun optimizasyon şartları

(3,6-dibromo-9Hekzilkarbazol)	Pd katalizörü	TMSA	THF:DIA	
1.2 mmol	Pd(OAc) ₂	3mmol		Reaksiyon 12 saat karıştırıldı.
1 eq	0.013mmol	2.5eq	4:1	Reaksiyon gerçekleşmedi.
1.2 mmol	Pd(OAc) ₂	3mmol		Reaksiyon 5-6 gün TLC ile kontrol
1 eq	0.013mmol	2.5eq	4:1	edilerek devam ettirildi. Reaksiyon
				gerçekleşmedi.
3.59mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	10.78mmol		90°C
1eq	0.43mmol	3eq	4:1	Reaksiyon 24 saat devam ettirildi.
				Madde kolonda saflaştırılamadı.
1.1mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	11.1mmol		Reaksiyon 2 gün oda sıcaklığında
1eq	0.43mmol	10eq	Toluen:DIA	karıştırıldı.
			1:1	Kolondan alınan madde ¹ H NMR
				ına gönderildi. Ortamda hem
				başlangıç hem TMSA olduğu
				düşünülmektedir.
0.24mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	2.4mmol	1:1	
1eq	0.024mmol	10eq	THF:DIA	Reaksiyon saflaştırılamadı.
0.24mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	2.4mmol	1:2	
1eq	0.024mmol	10eq	THF:DIA	Reaksiyon saflaştırılamadı.
0.24mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	2.4mmol	DIA	
1eq	0.024mmol	10eq		Reaksiyon saflaştırılamadı.
0.24mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	2.4mmol	1:1	90°C 30 dakika 300W
1eq	0.024mmol	10eq	THF:DIA	Mikrodalgada yapıldı.
				Reaksiyon gerçekleşmedi.
0.24mmol	PdCl ₂ (PPH ₃) ₂	2.4mmol	1:1	120°C 30 Dakika 300W
1eq	0.024mmol	10eq	THF:DIA	MW
				Reaksiyon gerçekleşmedi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Optiksel ve elektrokimyasal çalışmalar

Sentezlenen akseptör moleküllerin, absorpsiyon ve emisyon spektrumları sırasıyla Analytic Jena Speedcord S600, Edinburg Instruments cihazları kullanılarak, CHCl_3 fazında yapılan ölçümlerle elde edilmiştir. Elektrokimyasal özellikler ise döngüsel voltammetri ile belirlenmiştir.

5.1.1. Optiksel Karakterizasyonlar

CRB-IM, CRB-BTD-Rd, ve CRB-Rd A-D-A yapılarına ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve emisyon spektrumları Şekil 5.1 ve 5.6 da gösterilmiştir. CRB-IM molekülüne ait maksimum absorpsiyon piki 546 nm de gözlemlenmiştir. Daha düşük dalgaboyunda gözlemlenen pik (yaklaşık 400nm) karbazol molekülünün $\pi - \pi^*$ geçişlerini göstermektedir. Daha yüksek dalgaboyundaki absorpsiyon bandı ise molekül içi yük transfer bandına aittir. CRB-IM molekülünün maksimum dalgaboyunda uyarılma yapıldığında maksimum emisyon 593 nm’de gözlenmiştir (Şekil 5.3.) CRB-BTD-Rd molekülüne ait maksimum absorpsiyon 521 nm dalgaboyunda gözlemlenmiş olup, bu dalgaboyunda yapılan uyarılma ile maksimum emisyon 641 nm’de gözlemlenmiştir (Şekil 5. 5.). Diğer bir molekül olan CRB-Rd molekülünün de aynı özellikleri gösterdiği görülmektedir. Maksimum absorpsiyon 467 nm dalgaboyunda gözlemlenmiş, bu dalgaboyunda yapılan uyarılma ile maksimum emisyon 504 nm de gözlemlenmiştir (Şekil 5.4).

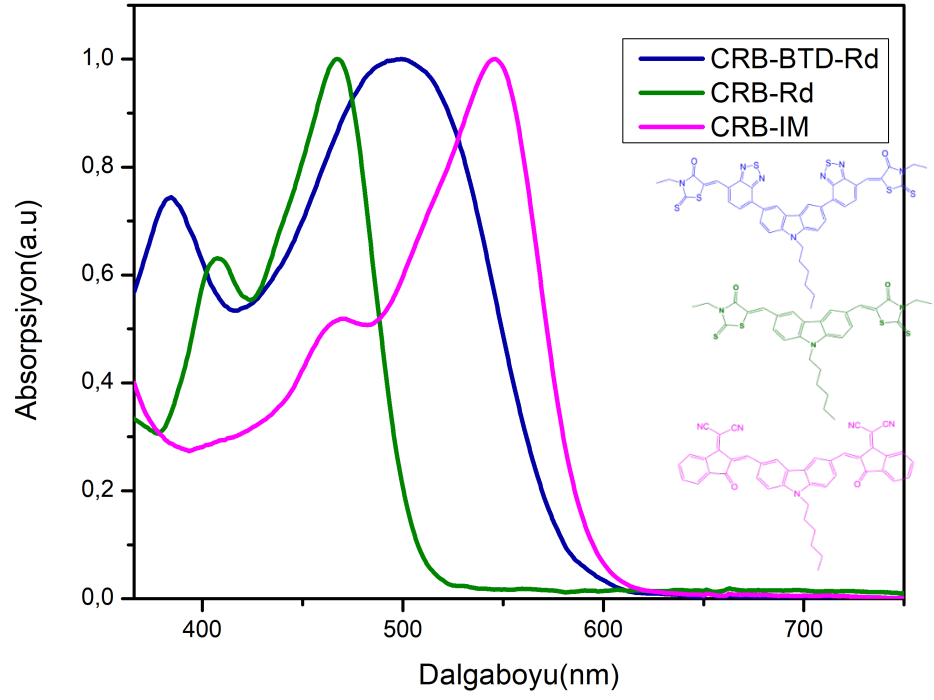
CRB-IM molekülünde güçlü akseptör özellik gösteren siyano (CN) grupları kullanılmıştır. Şekil 5.1. de de görüldüğü gibi en fazla kırmızıya kıyma en güçlü akseptörün bağlı olduğu CRB-IM molekülünde görülmüştür. Daha güçlü akseptör gruplarının bağlanması, absorpsiyon bandının daha uzun dalga boyuna kaymasına ve enerji seviyelerinin konumunun düşmesine ve böylece bant boşluğunun daralmasına neden olmuştur. Daha düşük LUMO enerji seviyesin 3-etilrhodanın terminal grubuna kıyasla siyano grubunun daha güçlü elektron çekme özelliğinden

dolayı olduğu düşünülmektedir. (siyano gruplarında $\pi - \pi^*$ geçişleri görülmektedir.) Şekil 5.2. de karbazole bağlı akseptörlerin absorpsiyon bantlarının kayması görülmektedir. CRB-BTD molekülde karbazole sadece benzotiyadiazol molekülü bağlıdır. CRB-BTD-Rd molekülünde ise ek olarak 3-etil rodanin akseptör grubu bağlanmıştır. Bu da konjugasyonu uzatmış ve absorpsiyonun daha kırmızıya kaymasına neden olmuştur. Karbazol grubuna bağlı 2. akseptör molekülün absorpsiyon üzerine etkisi de görülmektedir. CRB-BTD-Rd ve CRB-IM molekülü kıyaslandığında karbazole bağlı iki akseptör daha geniş bir bant aralığına neden olmuştur. CRB-IM molekülündeki daha güçlü akseptör ise daha yüksek dalgaboyunda maksimum absorpsiyon görülmüştür.

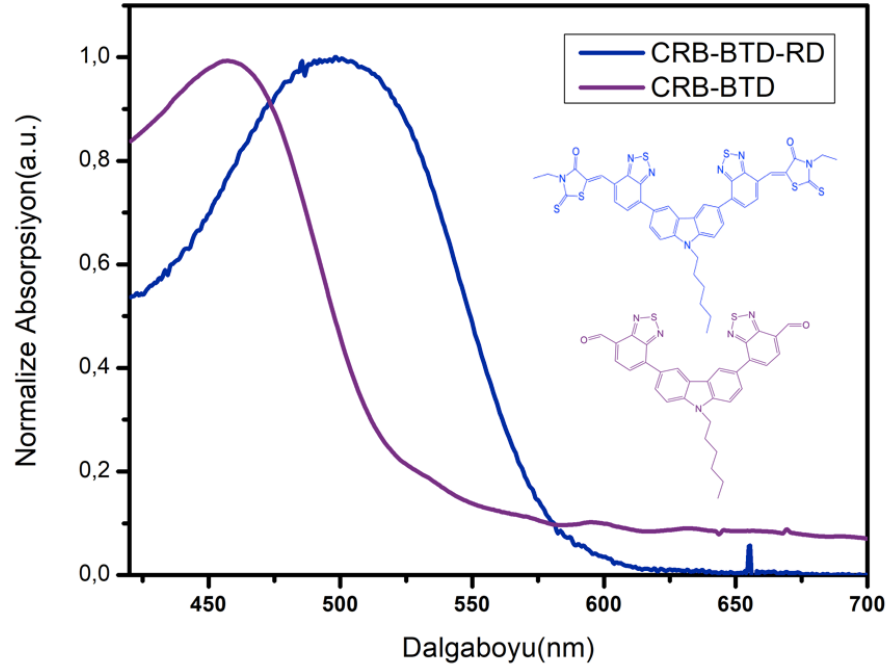
Donör grubu olan karbazolun düşük dalgaboyunda gözlenen pikindeki farklılık ise, farklı akseptör gruplarının karbazolunun elektron yoğunluğunu azaltması nedeniyle olduğu düşünülmektedir.

Moleküllerin emisyon spektrumlarına bakıldığında Şekil 5.4'te CRB-Rd molekülünde stokes kaymasının az olması molekülün daha düzlemsel olduğunu göstermektedir. CRB-IM molekülünün spektrumunda (Şekil 5.3) stokes kaymasının CRB-Rd molekülüne kıyasla daha geniştir. Karbazolun akseptör ile arasındaki ikili bağ molekülü düzlemsel yapmaktadır. En fazla stokes kayması CRB-BTD-Rd molekülünde görülmüştür. (Şekil 5.5) Karbazol, benzotiyadiazol molekülüne tekli bağ ile bağlı olduğu için düzlemsel olmadığı düşünülmektedir.

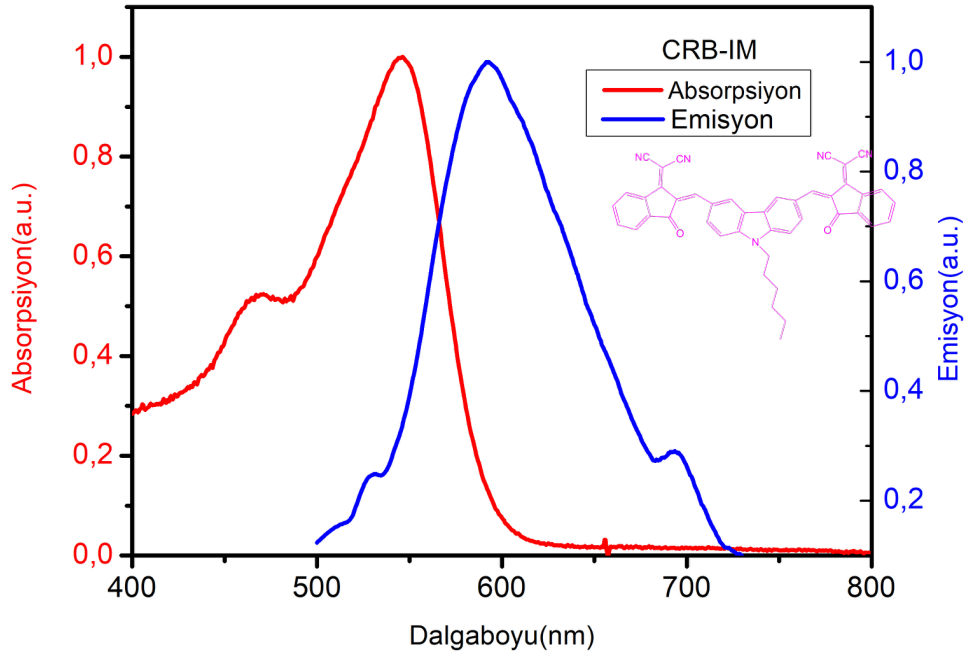
Çözelti fazı emisyon spektrumunda moleküllerin CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd'nin stokes kayması sırasıyla 47 nm, 37 nm ve 120 nm olduğu görülmüştür.



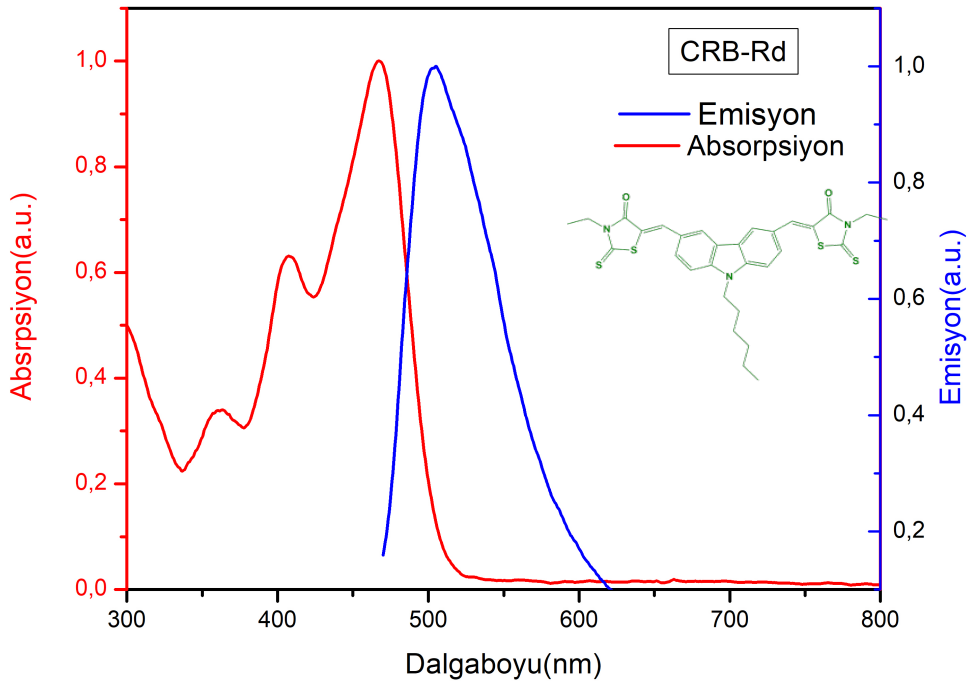
Şekil 5.1. CRB-IM, CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd moleküllerinin kloroform içerisindeki absorpsiyon spektrumları.



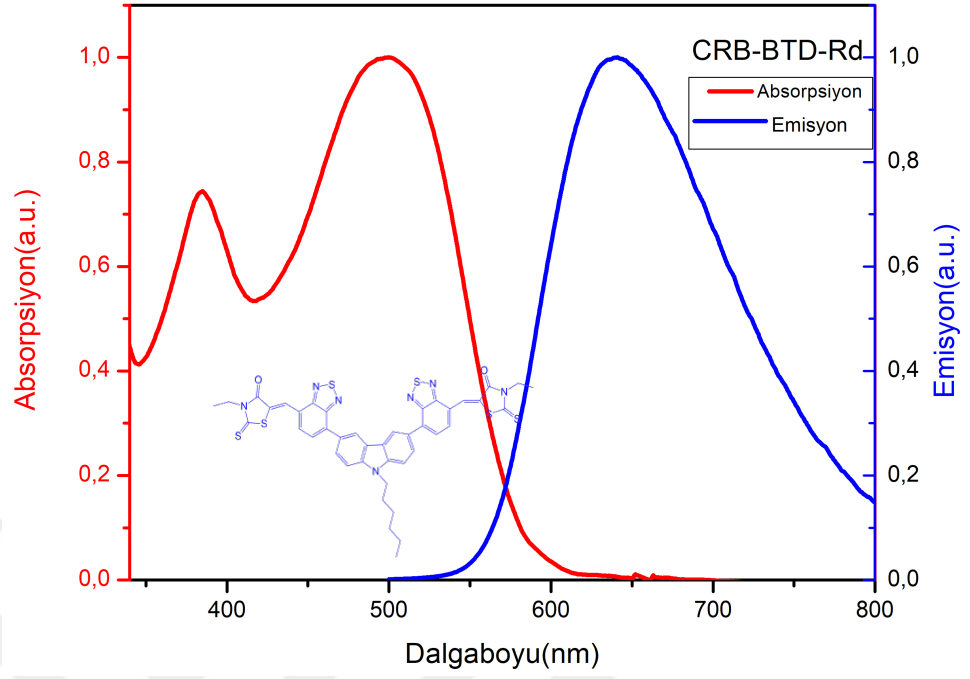
Şekil 5.2. CRB-BTD ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin absorpsiyon spektrumları



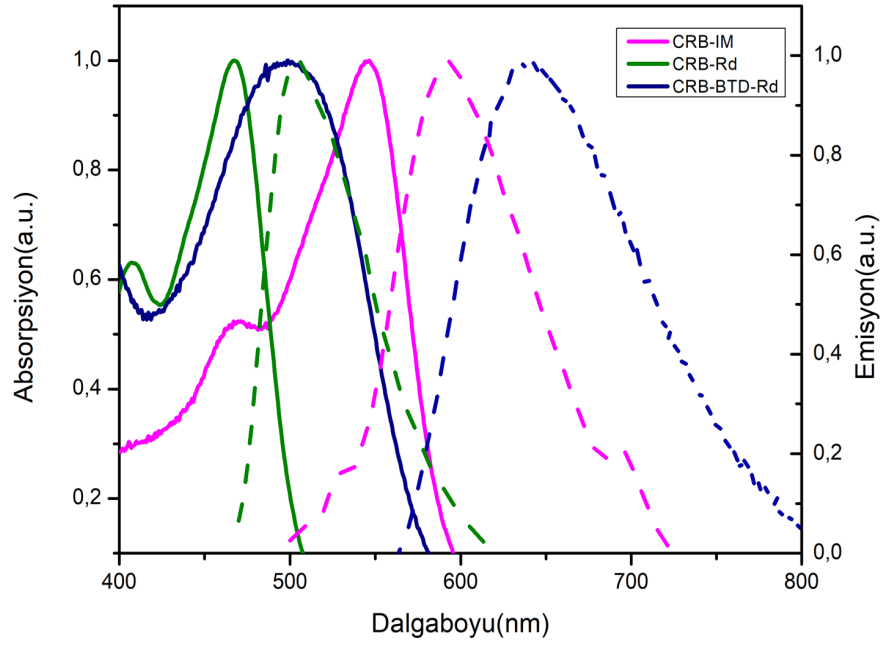
Şekil 5.3. CRB-IM molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu



Şekil 5.4. CRB-Rd molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu



Şekil 5.5. CRB-BTD-Rd molekülünün absorpsiyon ve emisyon spektrumu



Şekil 5.6. CRB-Rd, CRB-IM, CRB-BTD-Rd moleküllerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları

5.1.2. Elektrokimyasal Analizler

Malzemelerin HOMO, LUMO ve elektrokimyasal bant aralığının hesaplamasında Eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır. (Jorge Liano, A.Eriksson 2002)

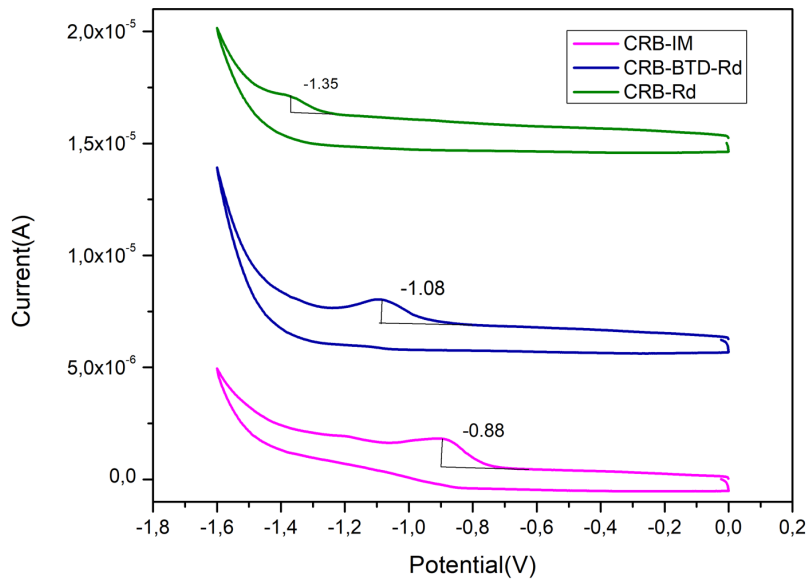
$$E_{LUMO} = -[4.44 + E_{fc} + (E_{ind.} - E_{isfc})] \quad (5.1.)$$

$$E_{HOMO} = -[4.44 + E_{fc} + (E_{yüks.} - E_{isfc})]$$

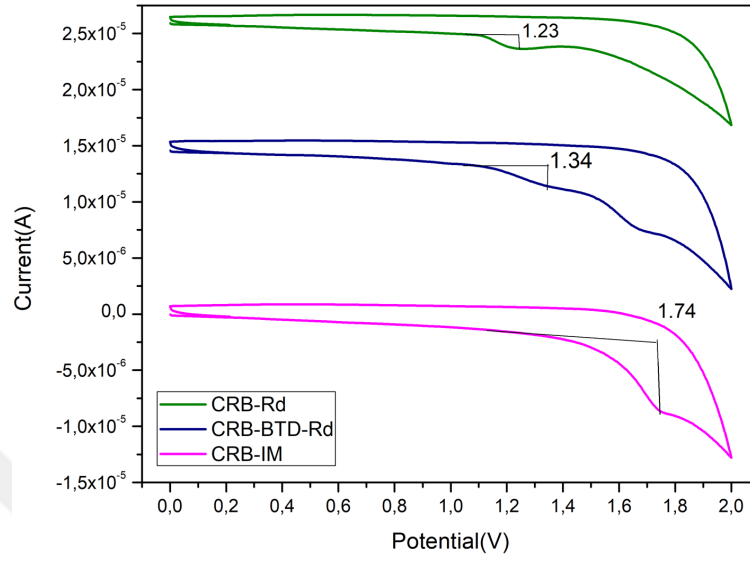
$$E_g = HOMO - LUMO$$

$E_{yüks.}$ ve $E_{ind.}$ malzemenin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini temsil etmektedir. E_{fer} ise ferrosenin çalışma şartlarında tespit edilen yarı pil potansiyelidir.

CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinde yükseltgenme karbazol üzerinden gerçekleşmiştir. CRB-IM için yükseltgenme piki 1,74 V'ta CRB-Rd için 1.23V ve CRB-BTD-Rd için ise 1.34V'ta gözlenmiştir. CRB-BTD-Rd molekülünde iki akseptör konjuge olarak bağlı olduğu için bir indirgenme piki görülmüştür. Malzemelerin HOMO, LUMO ve elektrokimyasal bant aralığının hesaplamasında eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır.



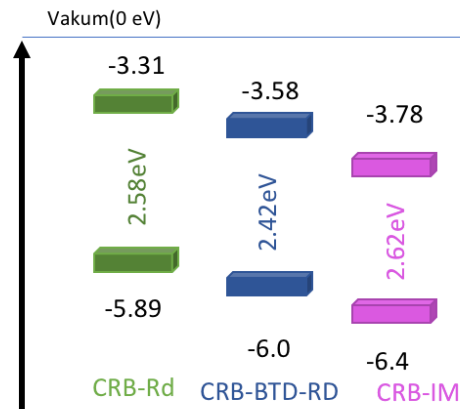
Şekil 5.7. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin negatif tarama voltammogramları.



Şekil 5.8. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin pozitif tarama voltammogramları.

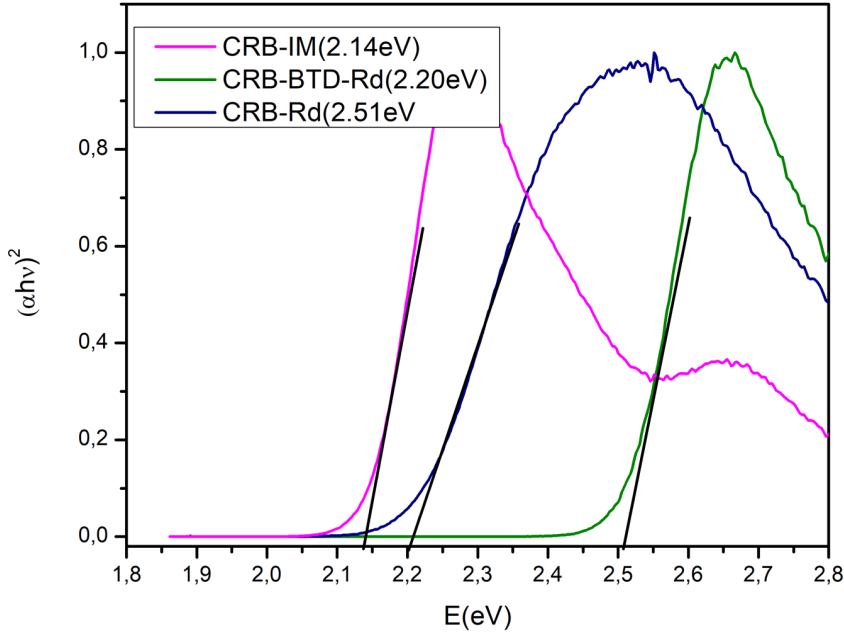
Tablo 5. 1 CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd'nin karakterizasyon verileri

Akseptör	$\lambda_{\max}^{\text{sol}}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{film}}$ [nm]	E_g^{opt} [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g^{cv} [eV]
CRB-RD	467	481	2.51	-5.89	-3.31	2.54
CRB-BTD-RD	521	535	2.20	-6.0	-3.58	2.42
CRB-IM	546	553	2.14	-3.78	-6.4	2.62



Şekil 5.9. Sentezlenen moleküllerin HOMO, LUMO ve bant aralıkları

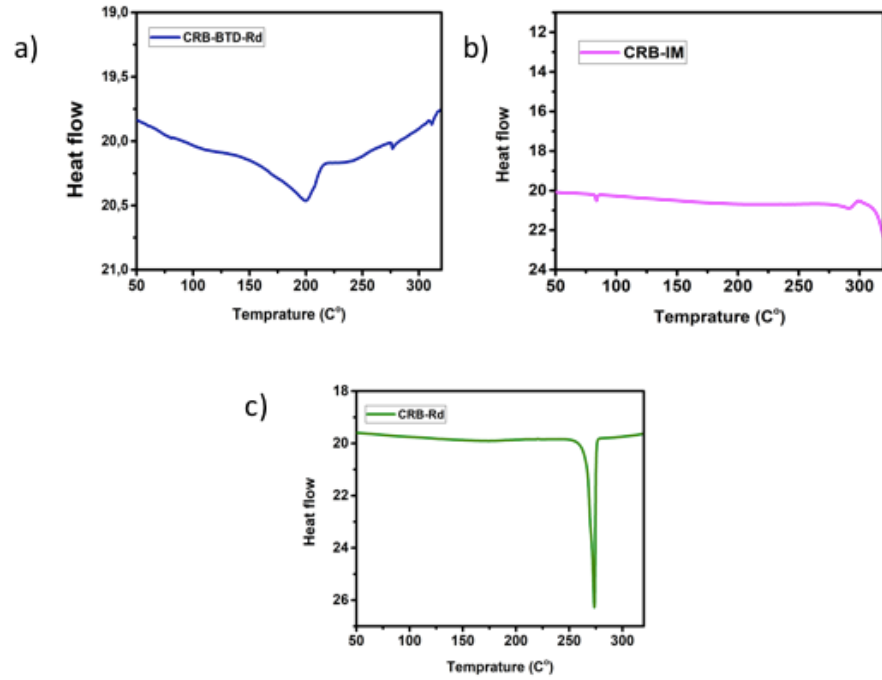
Sentezlenen moleküllerin, optik bant aralığı literatürde sıklıkla kullanılan Tauc plot yöntemiyle, CRB-IM, CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd molekülleri için sırasıyla 2.14, 2.20, 2.51 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.10. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin Tauc plot çizimi ile bant aralıklarının hesaplanması

5.3.3. Termal Özellikler

CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerinin faz geçiş sıcaklıkları DSC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Moleküllerin erime noktaları sırasıyla, 291°C, 274°C ve 200°C olarak ölçülmüştür. (Şekil 5. 11.)



Şekil 5.11. a) CRB-BTD-Rd b) CRB-IM c) CRB-Rd moleküllerine ait DSC grafikleri

5.2. Organik Güneş Hücresi Üretimi

2,5x2,5 cm flor katkılı kalay oksit (FTO) camlar altlık olarak kullanılmıştır. FTO camlarının 0.8 cm'lik alanının iletken yüzeyi aşındırma prosedürü ile kaldırılmıştır. Daha sonra sırasıyla deterjanlı su, saf su, aseton, isopropil alkol 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Bu aşamadan sonra azot gazı ile kurutulmuştur ve 7 dakika oksijen plazmada tutulmuştur. TiO_2 hazırlanması için; 35 μL hidroklorik asit 2350 μL isopropil alkol içerisine eklenmiştir. 369 μL TiOPr_4 solüsyonu 2350 μL IPA içine eklenmiştir. Bu iki çözelti 30 ar dakika boyunca karıştırılmış sonrasında ilk çözelti ikinci çözeltinin içine damla damla eklenmiştir. TiO_2 2000 rpm 20 saniye programıyla kaplanmıştır. 460°C de ısıtıcı üzerine 1 saat tavlansmıştır. Yığın heteroeklem için aktif katman olarak P_3HT : Akseptör 1:1 oranda %1 derişimde klorobenzen çözücüsünde hazırlanmıştır. Akseptör olarak referans hücreler için PCBM, tez projesi kapsamında sentezlenen CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd kullanılmıştır. Karışım 1 gece boyunca karıştırılmıştır. Dönü kaplama sisteminde 1500 ve 2000 rpm hızlarda kaplanmıştır. Kaplandıktan sonra 120°C de 15 dakika tavlansmıştır. Hazırlanan filmler ($\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{P}_3\text{HT}$:Akseptör) termal buharlaştırma sistemine alınmış ve 7×10^{-6} mbar vakum altında MoO_3 ve Ag

metalleri buharlaştırılmış ve metal kontak atılmasından sonra güneş hücrelerinin yapımı tamamlanmıştır.



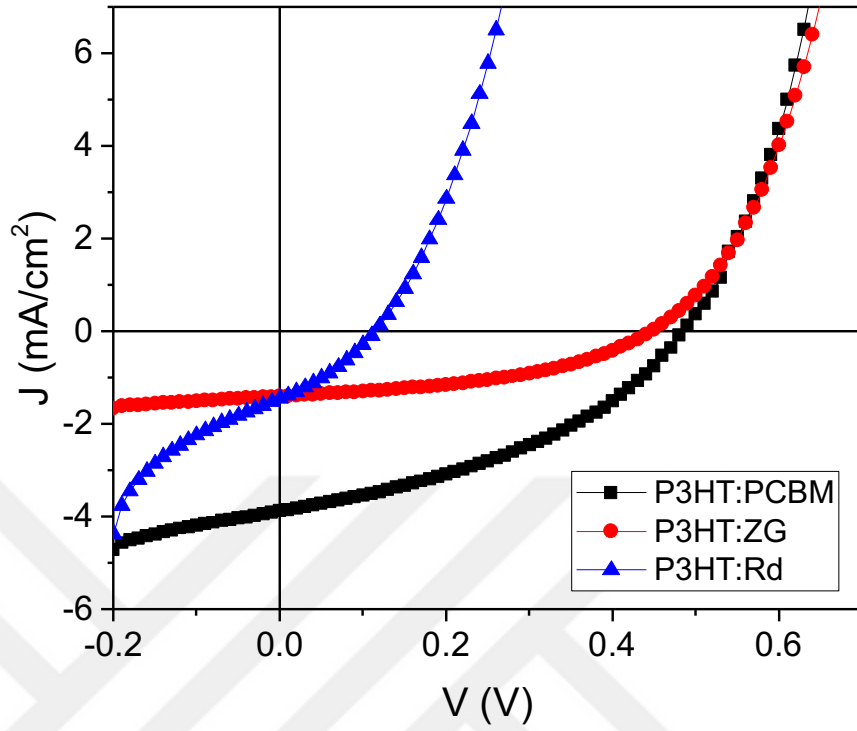
Şekil 5.12. Hücre Mimarisi

5.2.1. Fotovoltaik Hücre Karakterizasyonu

FTO/TiO₂/P₃HT:Akseptör/MoO₃/Ag yapısında hazırlanan aygıtlarda P₃HT regioregular ve akseptör olarak sentezlenen moleküllerden CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd kullanılmıştır. Yapılan hücrelerin aydınlık altında elektriksel karakteristikleri hava kütlesi AM 1.5, 100mW/cm² ışıma gücünde ve oda sıcaklığında alınmıştır. Güneş hücrelerinin fotovoltaik aygıt parametreleri Tablo 5.2. de gösterilmiştir.

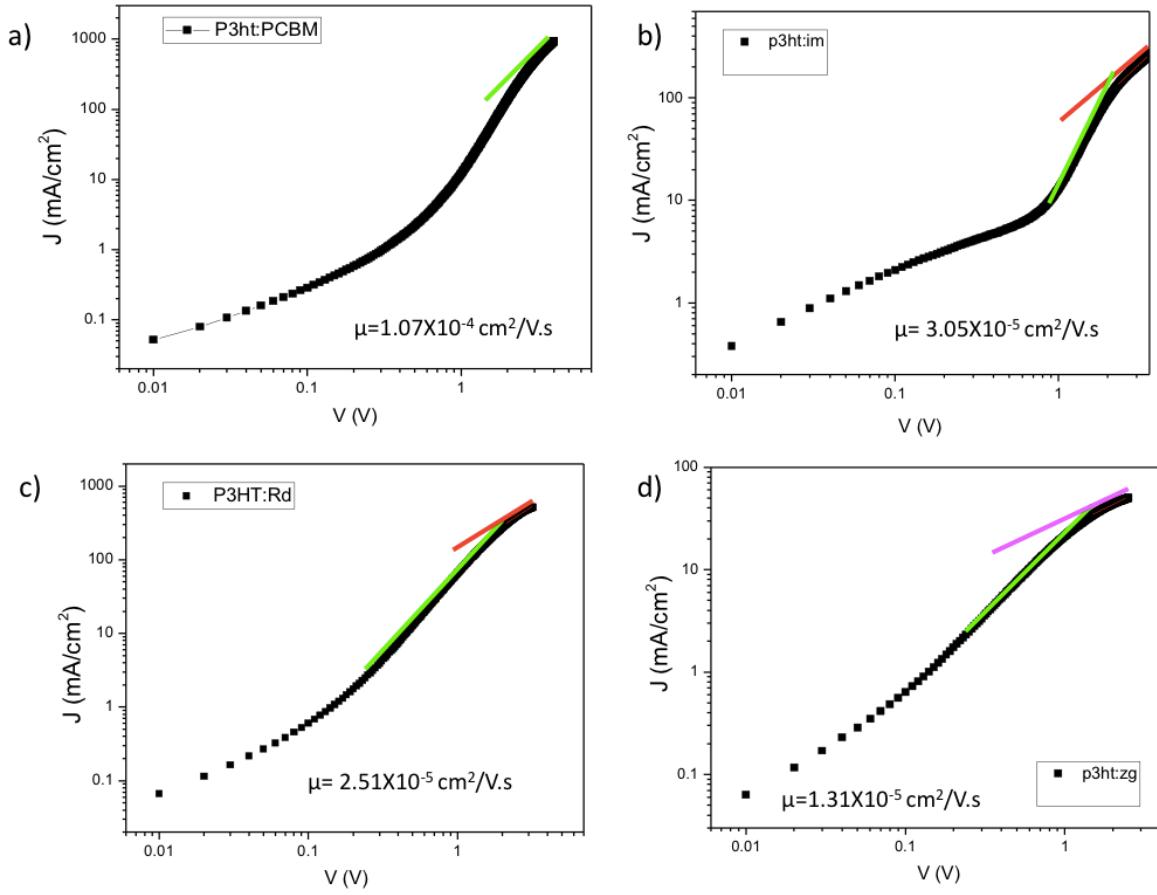
Tablo 5. 2 OGH I-V parametreleri

	J _{sc} (mA/cm ²)	Voc(mV)	FF	PCE(%)
P3HT:PCBM	-3.87	480	0.40	0.75
P3HT:CRB-BTD-Rd(ZG)	-1.39	450	0.43	0.34
P3HT:CRB-Rd	-1.43	110	0.33	0.07



Şekil 5.13. P3HT:PCBM, P3HT:CRB-BTD-Rd(ZG) ve P3HT:CRB-RD J-V grafiği

Sentezlenen moleküllerin elektron mobilitelerini ölçmek amacıyla, FTO/TiO₂/P3HT:Akseptör/Ca/Ag elektron only aygıtları yapılarak space-charge limited current(SCLC) hesaplamaları ile elektron mobiliteleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda moleküllerin elektron mobiliteleri CRB-IM, CRB-BTD-RD(ZG) ve CRB-RD için sırasıyla $3.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ve $2.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak hesaplanmıştır(Şekil 5.14). Referansın(PCBM) mobilitesi ise $1.07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen moleküllerin mobilitelerinin PCBM ile karşılaştırıldığında yaklaşık 10 kat düşük olduğu görülmüştür. Bu durum akım yoğunluğu değerleri ile uyum göstermektedir.



Şekil 5.14. a)P3HT:PCBM, b)P3HT:CRB-IM, c)P3HT:CRB-RD ve d)P3HT:CRB-BTD-RD kullanılarak üretilen elektron only aygıtların karantıkta alınan J-V grafiği.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında üç farklı karbazol türevi Suzuki-Miyaura kenetlenme reaksiyonu, Vilsmeier–Haack formillemeye reaksiyonu, Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu moleküllerin yapısal, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. CRB-IM molekülü için hesaplanan HOMO/LUMO seviyesi -6.4/-3.78 eV, elektrokimyasal bant aralığı 2.62 eV, maksimum absorpsiyonu 546 nm, maksimum emisyonu ise 593 nm olarak ölçülmüştür. CRB-BTD-Rd molekülü için hesaplanan HOMO/LUMO seviyesi -6.0/-3.58 eV, elektrokimyasal bant aralığı 2.42 eV, maksimum absorpsiyonu 521 nm, maksimum emisyonu ise 641 nm olarak ölçülmüştür. CRB-Rd molekülü için hesaplanan HOMO/LUMO seviyesi -5.89/-3.31 eV, elektrokimyasal bant aralığı 2.58 eV, maksimum absorpsiyonu 467 nm, maksimum emisyonu ise 504 nm olarak ölçülmüştür. CRB-IM, CRB-Rd ve CRB-BTD-Rd moleküllerin erime sıcaklıkları sırasıyla 291°C, 274°C ve 200°C olarak ölçülmüştür. Karbazol donör molekülüne farklı akseptör moleküller bağlanarak, konjugasyonun ve akseptörlerin etkisi karşılaştırılmıştır. Yapılan karakterizasyonlara bakıldığında daha güçlü akseptörün bağlı olduğu CRB-IM molekülünün absorpsiyon bandının diğer moleküllere göre kırmızıya kaydığı ve LUMO enerji seviyesinin daha düşük olduğu görülmüştür. CRB-BTD-Rd ve CRB-Rd molekülü karşılaştırıldığında π konjugasyonun uzamasının daha geniş ve kırmızıya kayan absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmüştür. Moleküllerin termal karakterizasyonuna bakıldığında termal dayanımlarının yüksek olduğu görülmektedir. Moleküllerin film absorpsiyonlarında katı halde π - π etkileşimi olmasından dolayı kırmızıya kayma gözlemlenmiştir.

Sentezlenen bu moleküller organik güneş hücresinde yığın heteroeklem yapıda PCBM yerine kullanılarak öncü çalışmaları yapılmıştır. CRB-IM molekülünün ilk çalışmasında çalışan bir hücreye ait I-V karakteristiği elde edilememiştir. Sentezlenen moleküller arasında en iyi aygıt performansı gösteren akseptör CRB-BTD-Rd olmuştur. Söz edilen aygıt -1.39 mA/cm² akım yoğunluğu, 450 mV açık devre voltajı, 0.43 dolum faktörü ve 0.34'lük verimle çalışmıştır. Yapılan çalışmalar ilk denemeler olup optimizasyon çalışmalarından sonra daha

yüksek akım yoğunluğu ve dolum faktörü değerlerine ulaşacağı düşünülmektedir. CRB-Rd akseptörünün kullanıldığı aygıtlarda -1.43mA/cm^2 110mV açık devre voltajı 0.33 dolum faktörü ve 0.07 verimle çalışmıştır. Düşük V_{oc} değerinin enerji seviyelerindeki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir. İlk deneme kapsamında CRB-IM molekülü kullanılarak yapılan yığın heteroeklem güneş hücresinden çalışan bir aygıt elde edilememiştir. Bunun nedenleri arasında, aktif katmanın istenilen morfolojide elde edilememesi, akımın toplanamaması sayılabilir. Yapılacak optimizasyon çalışmaları sonrasında genel aygıt performansının iyileşmesi planlanmaktadır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Anthony, J.E., Facchetti, A., Heeney, M., Marder, S.R., Zhan, X.**, 2010, N-Type organic semiconductors in organic electronics, *Adv. Mater.*, 22(34), 3876–3892pp.
- Armin, A., Li, W., Sandberg, O.J., Xiao, Z., Ding, L., Nelson, J., Neher, D., Vandewal, K., Shoaee, S., Wang, T., Ade, H., Heumüller, T., Brabec, C., Meredith, P.**, 2021, A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 11(15), 1–42pp.
- 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., 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), 3783–3793pp.
- Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L.**, 1954, A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3], *J. Appl. Phys.*, 25(5), 676–677pp.
- Cnops, K., Rand, B.P., Cheyns, D., Verreet, B., Empl, M.A., Heremans, P.**, 2014, 8.4% Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Exploiting Long-Range Exciton Energy Transfer, *Nat. Commun.*, 5, p.
- Cnops, K., Zango, G., Genoe, J., Heremans, P., Martinez-Diaz, M.V., Torres, T., Cheyns, D.**, 2015, Energy Level Tuning of Non-Fullerene Acceptors in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(28), 8991–8997pp.
- Ebenhoch, B., Prasetya, N.B.A., Rotello, V.M., Cooke, G., Samuel, I.D.W.**, 2015, Solution-processed boron subphthalocyanine derivatives as acceptors for organic bulk-heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3(14), 7345–7352pp.
- Fan, B., Ying, L., Wang, Z., He, B., Jiang, X.F., Huang, F., Cao, Y.**, 2017, Optimisation of processing solvent and molecular weight for the production of green-solvent-processed all-polymer solar cells with a

power conversion efficiency over 9%, *Energy Environ. Sci.*, 10(5), 1243–1251pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Gao, L., Zhang, Z.G., Xue, L., Min, J., Zhang, J., Wei, Z., Li, Y.**, 2016, All-Polymer Solar Cells Based on Absorption-Complementary Polymer Donor and Acceptor with High Power Conversion Efficiency of 8.27%, *Adv. Mater.*, 28(9), 1884–1890pp.
- Guo, Y., Li, Y., Awartani, O., Han, H., Zhao, J., Ade, H., Yan, H., Zhao, D.**, 2017, Improved Performance of All-Polymer Solar Cells Enabled by Naphthodiperylenetetraimide-Based Polymer Acceptor, *Adv. Mater.*, 29(26), p.
- He, Y., Li, Y.**, 2011a, Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(6), 1970–1983pp.
- He, Y., Li, Y.**, 2011b, Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells, *Phys. Chem. nmr dosyaları/hou2006.pdf* *Chem. Phys.*, 13(6), 1970–1983pp.
- Holliday, S., Ashraf, R.S., Nielsen, C.B., Kirkus, M., Röhr, J.A., Tan, C.H., Collado-Fregoso, E., Knall, A.C., Durrant, J.R., Nelson, J., McCulloch, I.**, 2015, A rhodanine flanked nonfullerene acceptor for solution-processed organic photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, 137(2), 898–904pp.
- 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., McCulloch, I.**, 2016, High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor, *Nat. Commun.*, 7, 1–11pp.
- Hou, J., Tan, Z., Yan, Y., He, Y., Yang, C., Li, Y.**, 2006, Synthesis and photovoltaic properties of two-dimensional conjugated polythiophenes with bi(thienylenevinylene) side chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(14), 4911–4916pp.
- Kallmann, H., Pope, M.**, 1959, Photovoltaic effect in organic crystals, *J. Chem. Phys.*, 30(2), 585–586pp.

- Kim, Y., Song, C.E., Moon, S.J., Lim, E.**, 2014, Rhodanine dye-based small molecule acceptors for organic photovoltaic cells, *Chem. Commun.*, 50(60), 8235–8238pp.
- Li, M., Liu, Y., Ni, W., Liu, F., Feng, H., Zhang, Y., Liu, T., Zhang, H., Wan, X., Kan, B., Zhang, Q., Russell, T.P., Chen, Y.**, 2016, A simple small molecule as an acceptor for fullerene-free organic solar cells with efficiency near 8%, *J. Mater. Chem. A*, 4(27), 10409–10413pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Li, Q.Y., Xiao, J., Tang, L.M., Wang, H.C., Chen, Z., Yang, Z., Yip, H.L., Xu, Y.X.**, 2017, Thermally stable high performance non-fullerene polymer solar cells with low energy loss by using ladder-type small molecule acceptors, *Org. Electron.*, 44, 217–224pp.
- Li, Shuixing, Liu, W., Shi, M., Mai, J., Lau, T.K., Wan, J., Lu, X., Li, C.Z., Chen, H.**, 2016, A spirobifluorene and diketopyrrolopyrrole moieties based non-fullerene acceptor for efficient and thermally stable polymer solar cells with high open-circuit voltage, *Energy Environ. Sci.*, 9(2), 604–610pp.
- Li, Sunsun, Ye, L., Zhao, W., Zhang, S., Mukherjee, S., Ade, H., Hou, J.**, 2016a, Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.*, 28(42), 9423–9429pp.
- Li, Sunsun, Zhang, H., Zhao, W., Ye, L., Yao, H., Yang, B., Zhang, S., Hou, J.**, 2016b, Green-Solvent-Processed All-Polymer Solar Cells Containing a Perylene Diimide-Based Acceptor with an Efficiency over 6.5%, *Adv. Energy Mater.*, 6(5), 1–9pp.
- Lin, Y., Wang, J., Dai, S., Li, Y., Zhu, D., Zhan, X.**, 2014, A twisted dimeric perylene diimide electron acceptor for efficient organic solar cells, *Adv. Energy Mater.*, 4(13), 2–6pp.
- Lin, Y., Zhan, X.**, 2015, Designing efficient non-fullerene acceptors by tailoring extended fused-rings with electron-deficient groups, *Adv. Energy Mater.*, 5(20), 1–9pp.
- Lin, Y., Zhang, Z.G., Bai, H., Wang, J., Yao, Y., Li, Y., Zhu, D., Zhan, X.**,

- 2015, High-performance fullerene-free polymer solar cells with 6.31% efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 8(2), 610–616pp.
- Lu, L., Yu, L.**, 2014, Understanding low bandgap polymer PTB7 and optimizing polymer solar cells based on IT, *Adv. Mater.*, 26(26), 4413–4430pp.
- Mi, D., Kim, J.H., Yoon, S.C., Lee, C., Lee, J.K., Hwang, D.H.**, 2011, Synthesis and characterization of a novel fullerene derivative containing carbazole group for use in organic solar cells, *Synth. Met.*, 161(13–14), 1330–1335pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

- Mori, D., Bente, H., Okada, I., Ohkita, H., Ito, S.**, 2014, Highly efficient charge-carrier generation and collection in polymer/polymer blend solar cells with a power conversion efficiency of 5.7%, *Energy Environ. Sci.*, 7(9), 2939–2943pp.
- Nielsen, C.B., Holliday, S., Chen, H.Y., Cryer, S.J., McCulloch, I.**, 2015, Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 48(11), 2803–2812pp.
- Nielsen, C.B., Voroshazi, E., Holliday, S., Cnops, K., Cheyng, D., McCulloch, I.**, 2014, Electron-deficient truxenone derivatives and their use in organic photovoltaics, *J. Mater. Chem. A*, 2(31), 12348–12354pp.
- Park, S.M., Yook, K.S., Lee, W.H., Hong, Y., Lee, J.Y., Kang, I.N.**, 2013, Synthesis and characterization of thermally crosslinkable hole-transporting polymers for PLEDs, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 51(23), 5111–5117pp.
- Qiu, N., Zhang, Huijing, Wan, X., Li, C., Ke, X., Feng, H., Kan, B., Zhang, Hongtao, Zhang, Q., Lu, Y., Chen, Y.**, 2017, A New Nonfullerene Electron Acceptor with a Ladder Type Backbone for High-Performance Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 29(6), p.
- Saraç, A.S., Sezer, E., Ustamehmetoğlu, B.**, 1997, Oxidative polymerization of N-substituted carbazoles, *Polym. Adv. Technol.*,

- Sathiyar, G., Sivakumar, E.K.T., Ganesamoorthy, R., Thangamuthu, R., Sakthivel, P.,** 2016, Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application, *Tetrahedron Lett.*, 57(3), 243–252pp.
- Scharber, M.C., Sariciftci, N.S.,** 2013, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.*, 38(12), 1929–1940pp.
- Shi, H., Fu, W., Shi, M., Ling, J., Chen, H.,** 2015, A solution-processable bipolar diketopyrrolopyrrole molecule used as both electron donor and acceptor for efficient organic solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3(5), 1902–1905pp.
- Spanggaard, H., Krebs, F.C.,** 2004, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83(2–3), 125–146pp.
- Sun, Q., Wang, H., Yang, C., Li, Y.,** 2003, Synthesis and electroluminescence of novel copolymers containing crown ether spacers, *J. Mater. Chem.*, 13(4), 800–806pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- Tang, C.W.,** 1986, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48(2), 183–185pp.
- Venkateswararao, A., Thomas, K.R.J., Lee, C.P., Li, C.T., Ho, K.C.,** 2014, Organic dyes containing carbazole as donor and π -linker: Optical, electrochemical, and photovoltaic properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(4), 2528–2539pp.
- Wadsworth, A., Ashraf, R.S., Abdelsamie, M., Pont, S., Little, M., Moser, M., Hamid, Z., Neophytou, M., Zhang, W., Amassian, A., Durrant, J.R., Baran, D., McCulloch, I.,** 2017, Highly Efficient and Reproducible Nonfullerene Solar Cells from Hydrocarbon Solvents, *ACS Energy Lett.*, 2(7), 1494–1500pp.
- Wadsworth, A., Moser, M., Marks, A., Little, M.S., Gasparini, N., Brabec, C.J., Baran, D., McCulloch, I.,** 2019, Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable

organic solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, 48(6), 1596–1625pp.

- Wang, H., Chen, G., Xu, X., Chen, H., Ji, S.**, 2010, The synthesis and optical properties of benzothiazole-based derivatives with various π -electron donors as novel bipolar fluorescent compounds, *Dye. Pigment.*, 86(3), 238–248pp.
- Wang, X., Gao, S.J., Han, J.F., Zhang, Y.L., Zhang, S., Qiao, W.Q., Wang, Z.Y.**, 2021, Effect of 1,8-Diodooctane Content on the Performance of P3HT:PC61BM Bulk Heterojunction Photodetectors, *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, 39(7), 831–837pp.
- Wu, Y., Bai, H., Wang, Z., Cheng, P., Zhu, S., Wang, Y., Ma, W., Zhan, X.**, 2015, A planar electron acceptor for efficient polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 8(11), 3215–3221pp.
- Yadagiri, B., Narayanaswamy, K., Sharma, G.D., Singh, S.P.**, 2021, Carbazole core derived dyes: New non-fullerene acceptor for all small-molecule organic solar cells with very high open-circuit voltage of 1.12 V, *Dye. Pigment.*, 194(June), 109606p.
- Yi, H., Al-Faifi, S., Iraqi, A., Watters, D.C., Kingsley, J., Lidzey, D.G.**, 2011, Carbazole and thienyl benzo[1,2,5]thiadiazole based polymers with improved open circuit voltages and processability for application in solar cells, *J. Mater. Chem.*, 21(35), 13649–13656pp.

- Zhang, G., Lami, V., Rominger, F., Vaynzof, Y., Mastalerz, M.,** 2016, Rigid Conjugated Twisted Truxene Dimers and Trimers as Electron Acceptors, *Angew. Chemie*, 128(12), 4045–4049pp.
- Zhang, G., Zhao, J., Chow, P.C.Y., Jiang, K., Zhang, Jianquan, Zhu, Z., Zhang, Jie, Huang, F., Yan, H.,** 2018, Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, 118(7), 3447–3507pp.
- Zhang, X., Lu, Z., Ye, L., Zhan, C., Hou, J., Zhang, Shaoqing, Jiang, B., Zhao, Y., Huang, J., Zhang, Shanlin, Liu, Yang, Shi, Q., Liu, Yunqi, Yao, J.,** 2013, A potential perylene diimide dimer-based acceptor material for highly efficient solution-processed non-fullerene organic solar cells with 4.03% efficiency, *Adv. Mater.*, 25(40), 5791–5797pp.
- Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B., Hou, J.,** 2017, Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(21), 7148–7151pp.
- Zheng, Z., Awartani, O.M., Gautam, B., Liu, D., Qin, Y., Li, W., Bataller, A., Gundogdu, K., Ade, H., Hou, J.,** 2017, Efficient Charge Transfer and Fine-Tuned Energy Level Alignment in a THF-Processed Fullerene-Free Organic Solar Cell with 11.3% Efficiency, *Adv. Mater.*, 29(5), p.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bütün çalışmalarında değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve ihtiyacım olan her türlü olanağı bana sağlayan, destekleyen çok kıymetli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Ceylan ZAFER'e, kıymetli tecrübelerinden ve bilgilerinden faydalandığım çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN'e, enstitüye geldiğim günden beri beni hep destekleyen kıymetli hocam Doç. Dr. Koray ÜLGEN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarında her zaman yanımda olan Tamer YEŞİL'e ve Hatice ARICI'ya, aygıt yapımında yardımcı olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan sevgili hocam Dr. Duygu AKIN KARA'ya, birlikte çalışmaktan keyif aldığım ekip arkadaşlarım Başak TURGUT, Dilek ÇIRAK, Müge ÖZTÜRK, Dr.Şirin SIYAHJANI GÜLTEKİN, Alper EKİCİ, Adem MUTLU ve Erkan AKSOY'a yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

2210-C BİDEB Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve 2016K121200 numaralı Yeni Nesil Fotovoltaik Teknolojilerinin Üretim ve Karakterizasyon Altyapısının Geliştirilmesi isimli T.C Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı destekli altyapı projesinin sağlamış olduğu maddi desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak hayatım boyunca her zaman yanımda olan, maddi manevi her türlü desteği sağladıkları için anneme, babama ve kardeşime teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gülay Zeynep GÜNEL

Eğitim Bilgileri

03/09/2013-20/01/2019 Lisans: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

09/2017-02/2018 Wrocław University Science and Technology (Erasmus Programı)

Bilimsel Faaliyetler

Bildiriler

P3HT Nanowires for Hybrid Photovoltaics - İstanbul International Organic Electronic Symposium S.Karakaya, G.Z.Gunel, B.Gültekin, C.Zafer

Projeler

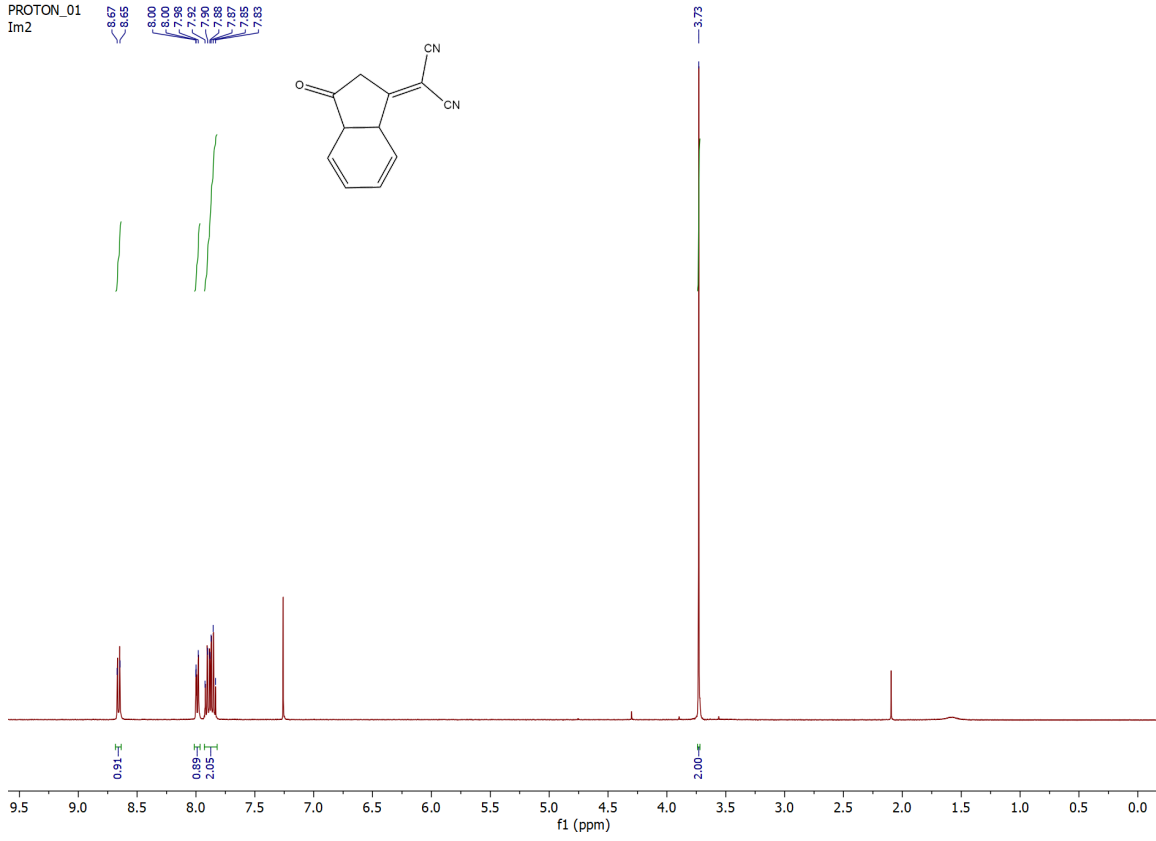
Tübitak 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı – Manyetik Özellikli Amberlite XAD-7 Sentezi ve Ağır Metal Giderilmesinde Kullanılması

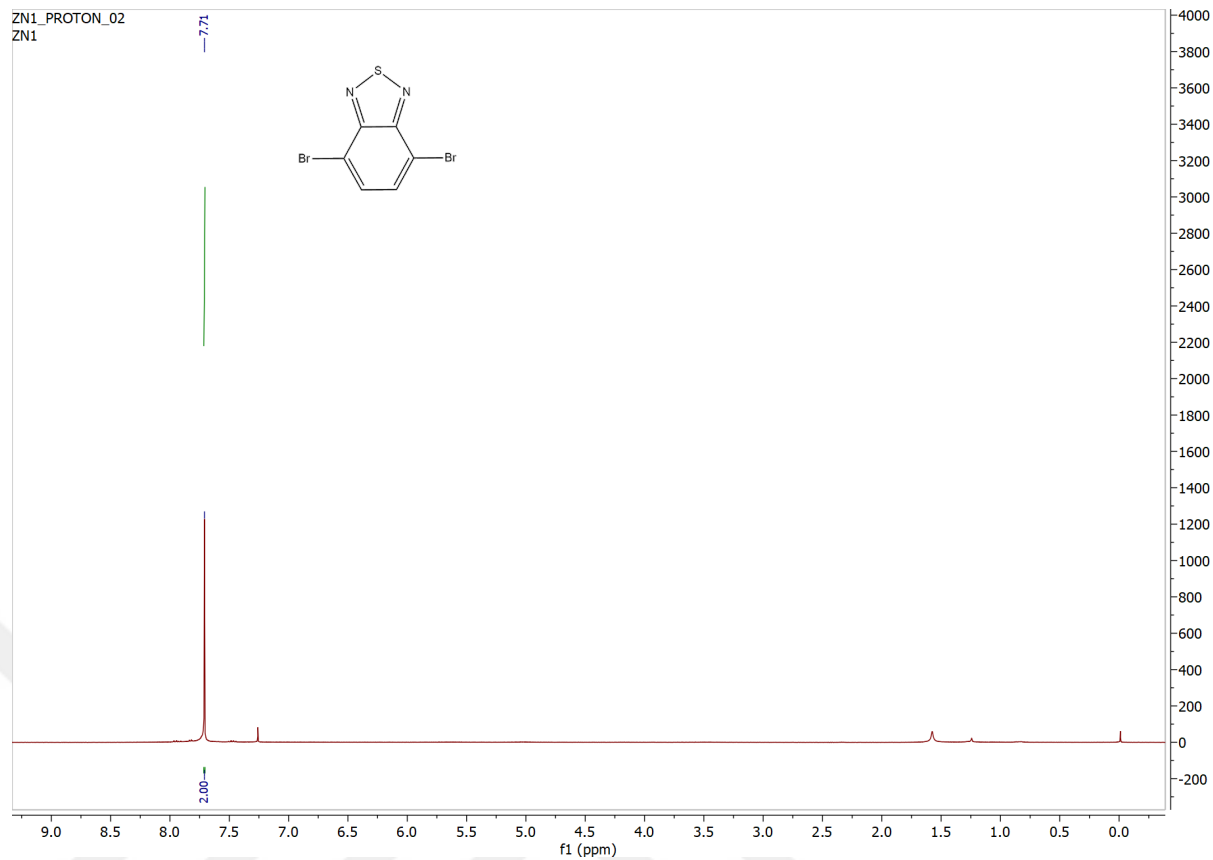
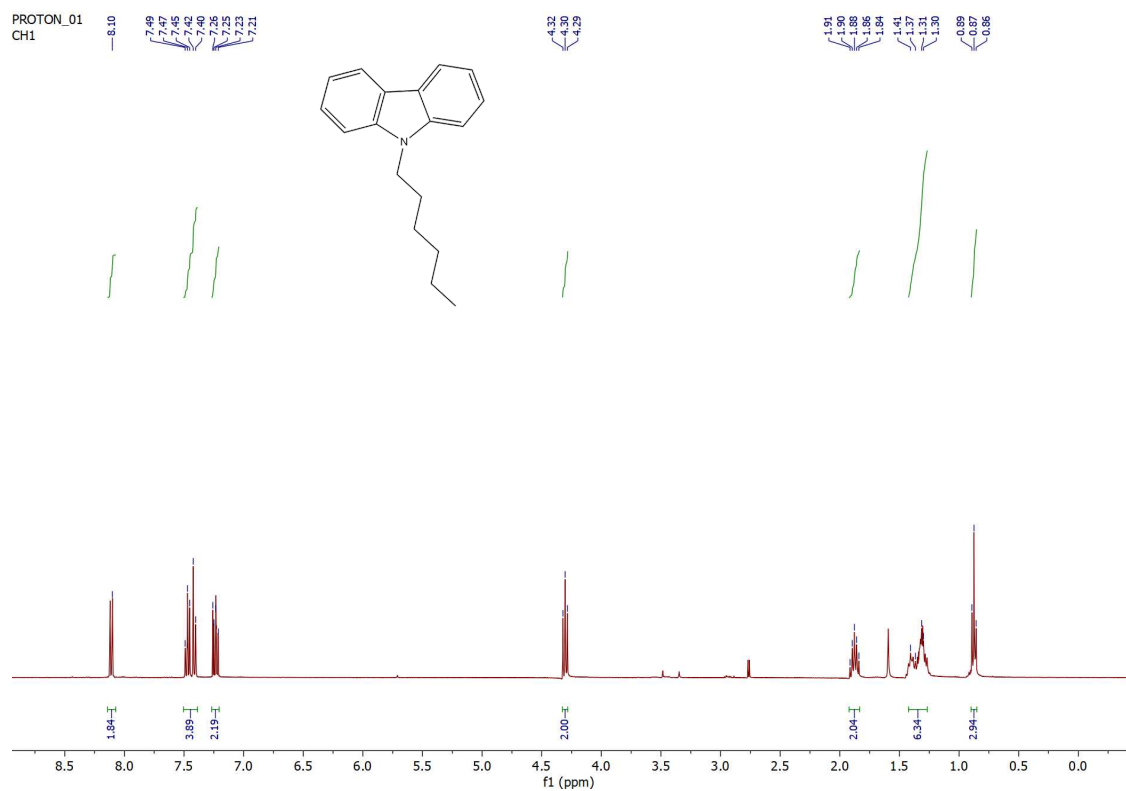
Tübitak 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı- Fulleren Alternatifi Karbazol Türevi Akseptör Moleküllerin Sentezi, Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

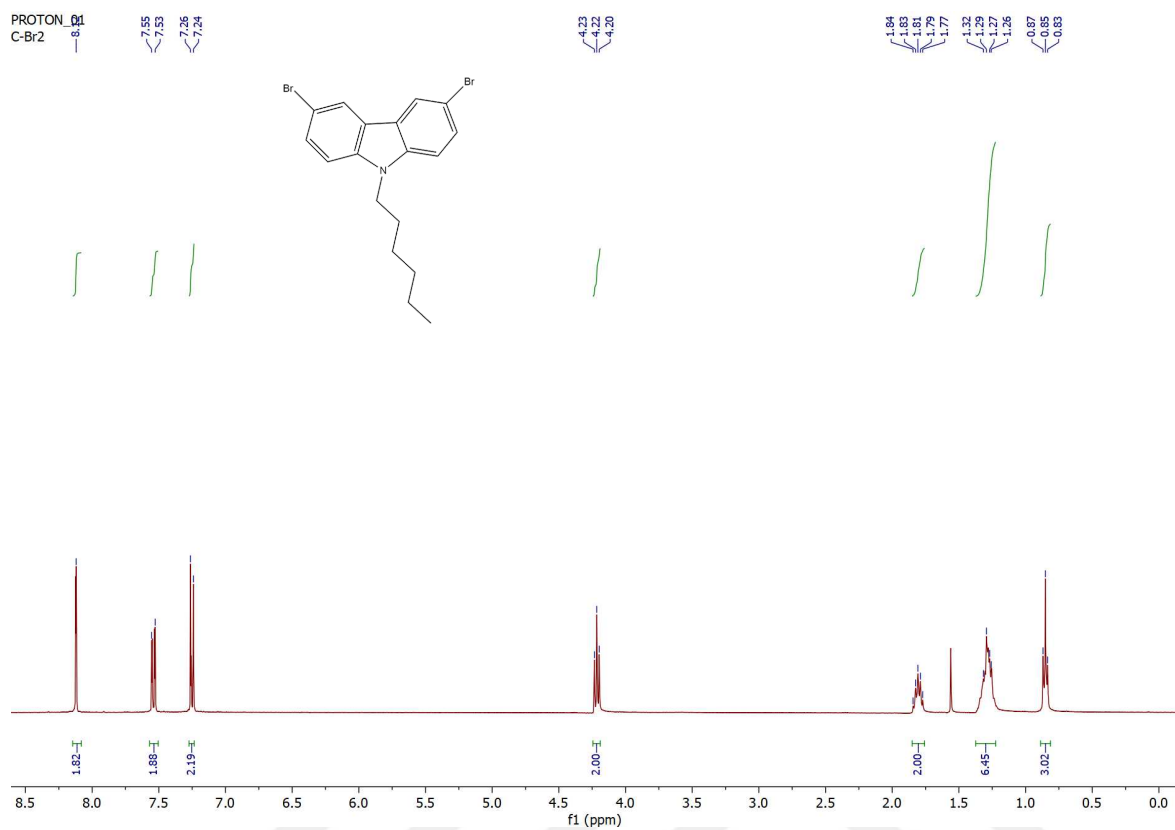
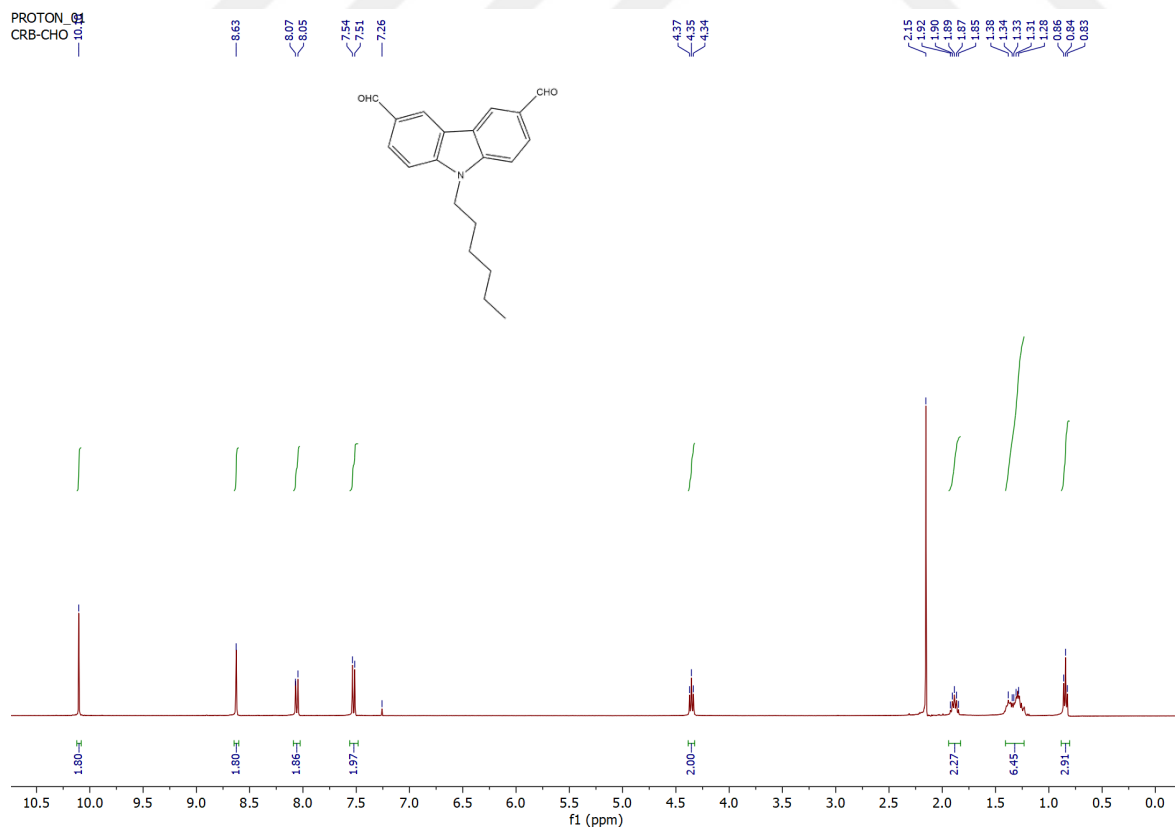
T.C. Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı - Yeni Nesil Fotovoltaik Teknolojilerinin Üretim ve Karakterizasyon Altyapısının Geliştirilmesi

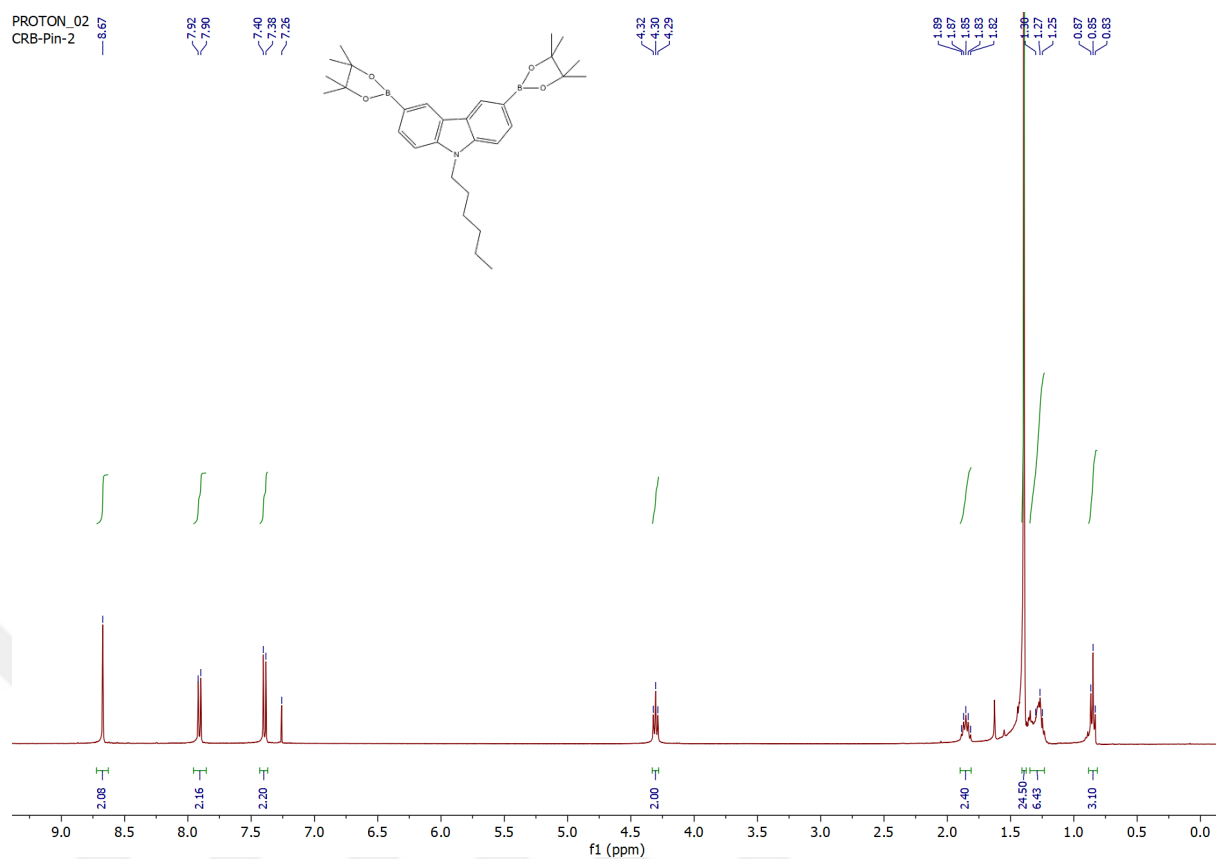
EKLER

NMR Sonuçları

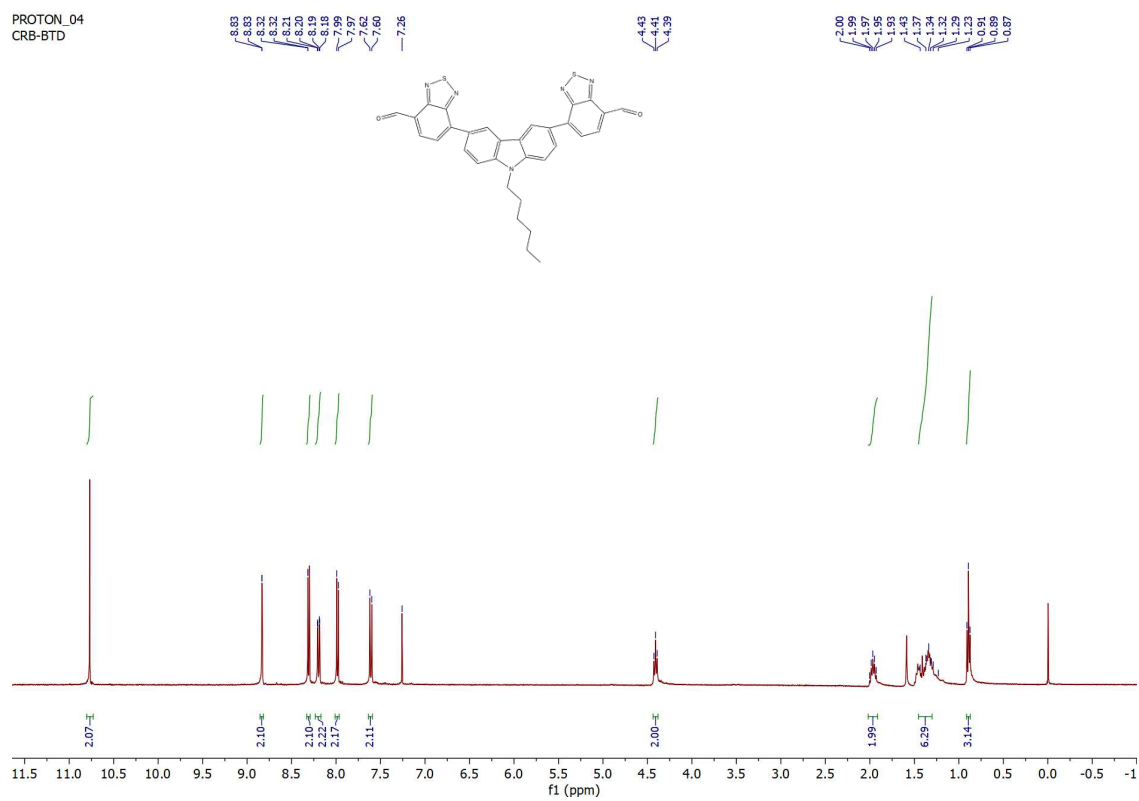
Ek 1. 2-(3-oxo-2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)propandinitrile ¹H-NMR spektrumu.

Ek 2. 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiyadiazol ^1H NMR spektrumu.Ek 3. 9-Hekzilkarbazol ^1H -NMR spektrumu.

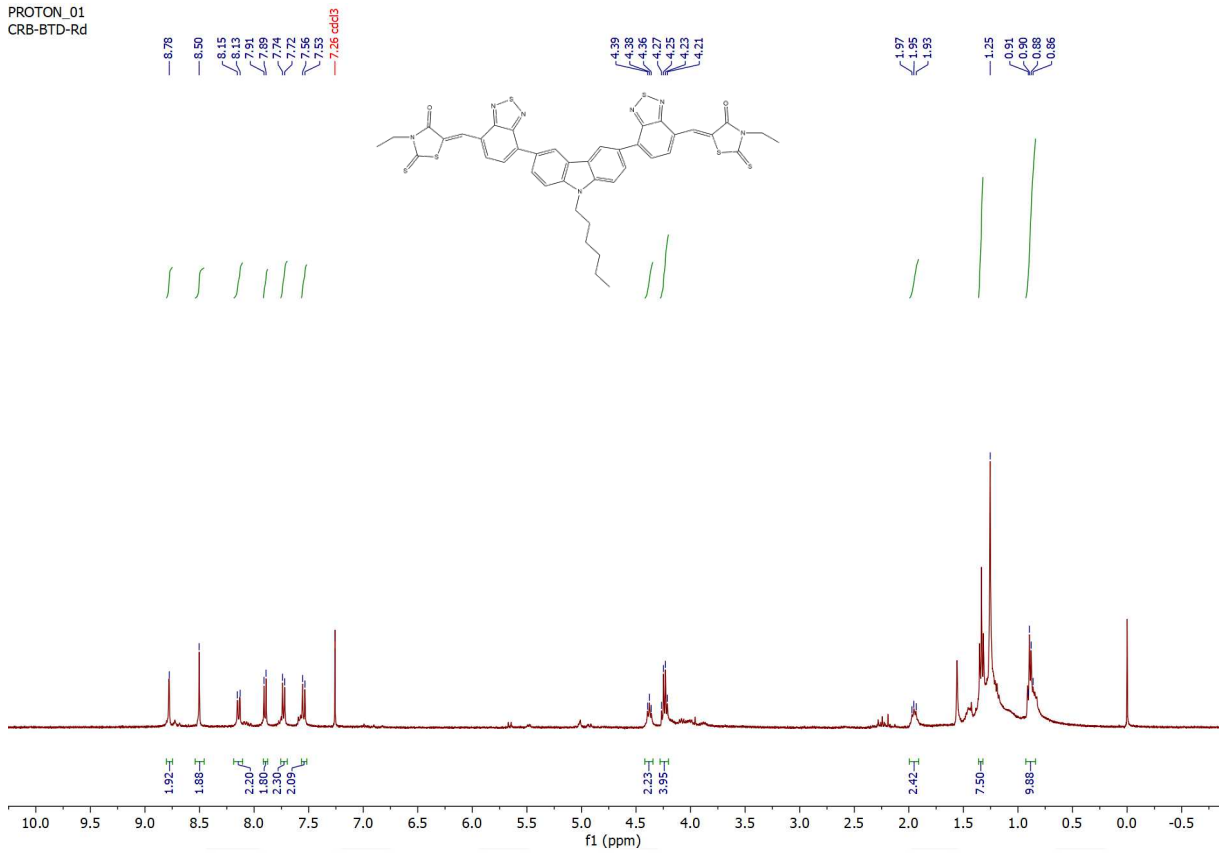
Ek 4. 9-Hekzil-3,6-dibromokarbazol ^1H -NMR spektrumu.Ek 5. 9-hekzil-9H-karbazol-3,6-dikarbaldehit ^1H -NMR spektrumu.



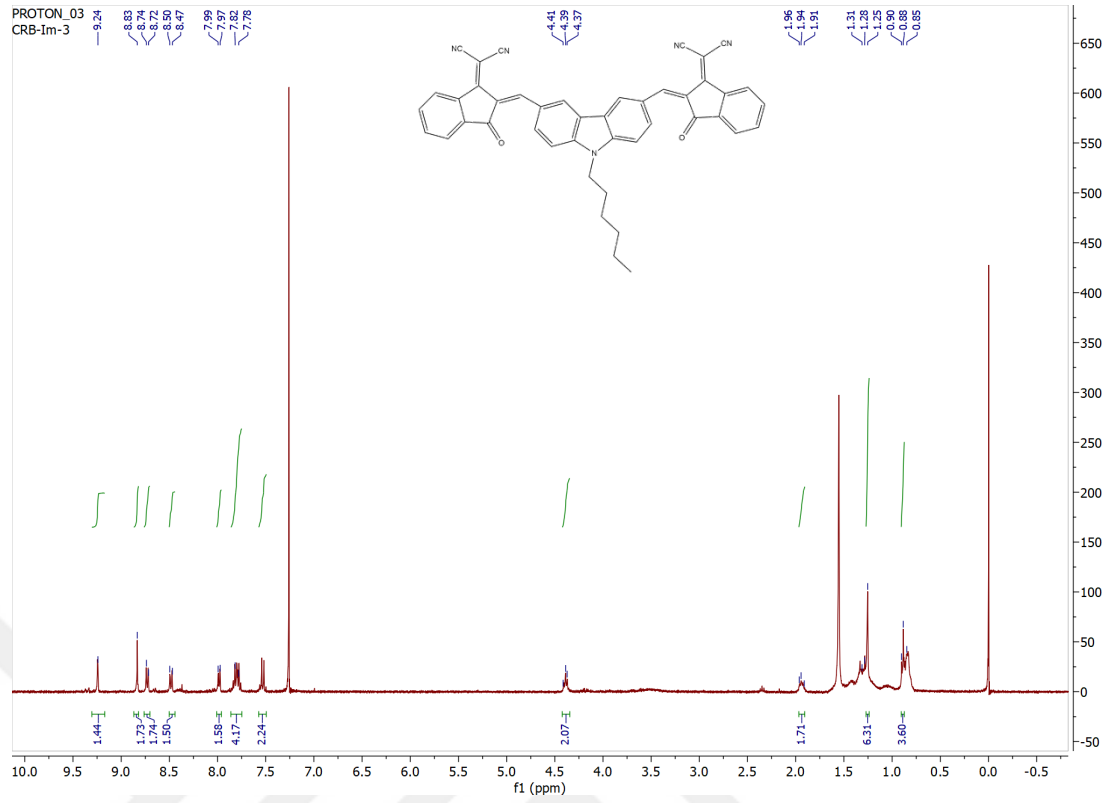
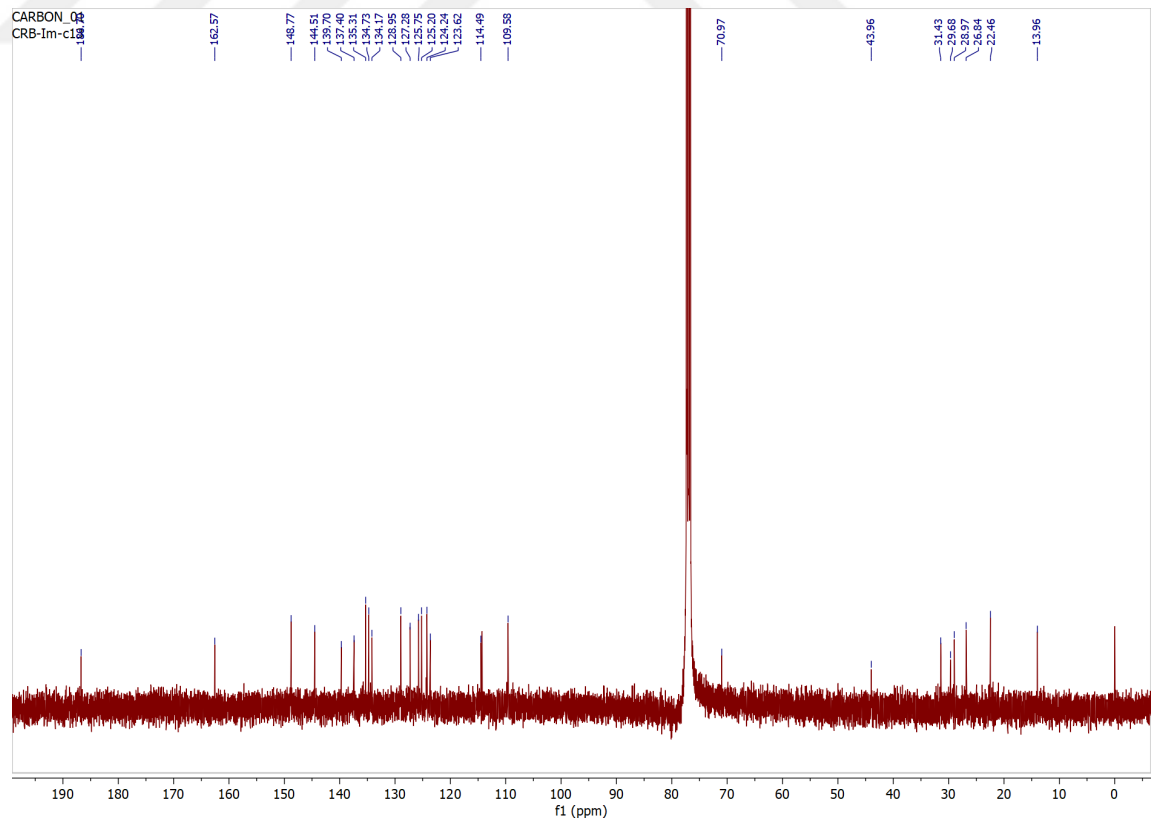
Ek 6. 9-hekzil-3,6-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-yl)-9H-karbazol ^1H -NMR spektrumu.

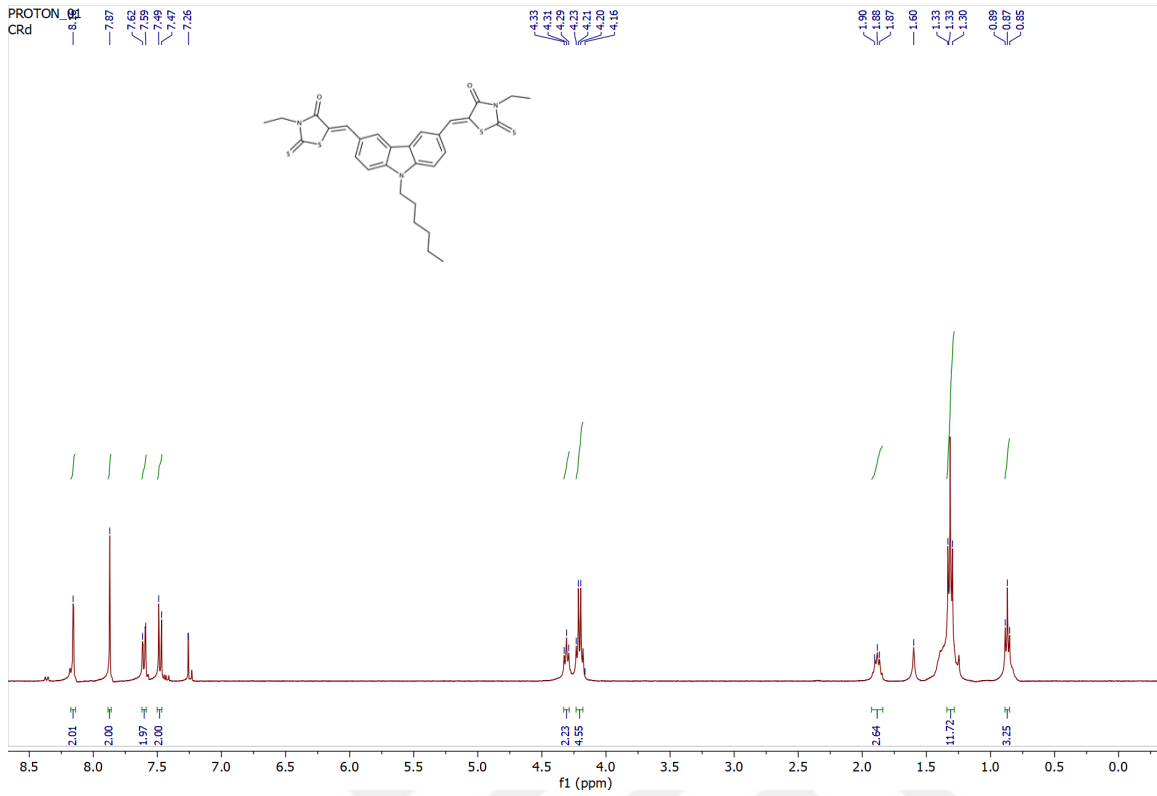
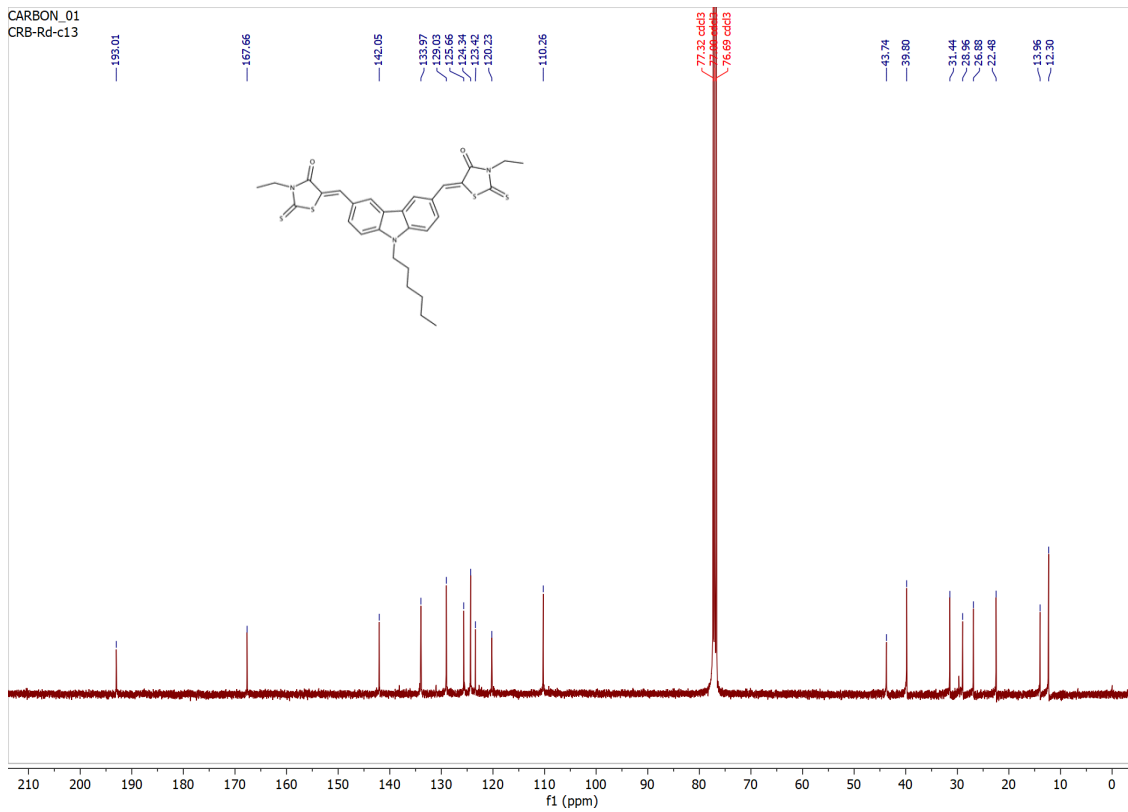


Ek 7. [6-(7-formyl-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-9-hexyl-9H-carbazol-3-yl]-2,1,3-benzothiadiazole-4-carbaldehyde molekülünün ^1H -NMR spektrumu.



Ek 8. CRB-BTD-Rd molekülünün ^1H -NMR spektrumu.

Ek 9. CRB-IM son molekülünün ^1H -NMR spektrumu.Ek 10. CRB-IM molekülünün ^{13}C -NMR spektrumu

Ek 11. CRB-Rd molekülünün ^1H -NMR spektrumu.

Ek 12. CRB-Rd C NMR spektrumu.

