

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR VE BOYAR
MADDELİ FOTOVOLTAİK HÜCRELER İÇİN
ORGANİK MALZEME SENTEZİ VE
UYGULAMALARI**

Mustafa CAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 625.05.04

Sunuş Tarihi: 14.11.2012

Bornova-İZMİR

2012

Mustafa CAN tarafından doktora tezi olarak sunulan “**Organik Işık Yayan Diyotlar ve Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler İçin Organik Malzeme Sentezi ve Uygulamaları**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesinin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14.11.2012 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ	
Raportör Üye	: Prof. Dr. Salih OKUR	
Üye	: Doç. Dr. Ceylan ZAFER	
Üye	: Doç. Dr. Haluk DİNÇALP	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ömer MERMER	

ÖZET**ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR VE BOYAR MADDELİ
FOTOVOLTAİK HÜCRELER İÇİN ORGANİK MALZEME
SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

CAN, Mustafa

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ

Kasım 2012, 233 sayfa

Bu doktora tezi iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, ITO yüzeyinde Kendiliğinden Organize Tekkatman (SAM) oluşturma özelliği gösteren 13 yeni organik bileşik sentezlenmiş ve bunlardan yedisinin (7) organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamaları yapılmıştır. OLED uygulamalarında boşluk iletim tabakası olarak kullanılan PEDOT:PSS'in yerine kullanılan SAM molekülleri, hidrofilik özellik gösteren ve pürüzlü ITO yüzeyine, kimyasal olarak bağlandığında, yüzeyi hidrofobik ve daha pürüzsüz hale dönüştürdüğü döngüsel voltammetri (CV) tekniği ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak tesbit edilmiştir.

Sentezlenen yeni SAM bileşiklerinin isimleri; 5-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalik asit (MZ-31), 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit (MZ-85), 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino bifenil-4-karboksilik asit (MK-116), 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino bifenil-3,5-dikarboksilik asit (MK-118), 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit (MK-120), 4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karboksilik asit (MZ-183), 4',4''-[bifenil-4,4'-di-il-bis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilik asit (MZ-187)'dir. Bu bileşiklerin üzerinde, ITO yüzeyine kendiliğinden bağlanabilmelerini sağlayan en az bir tane karboksilik asit grubu vardır.

OLED aygıtları ITO/SAM/HTL/EML/LiF/Al ve ITO/HTL/EML/LiF/Al konfigürasyonunda hazırlanmıştır. Hazırlanan aygıtların I-V karakterizasyonları, lüminesans ve kuantum verimi hesapları yapılarak SAM uygulamasının OLED performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, *N,N'*-bis(3-metilfenil)-

N,N'-difenilbenzidin (TPD) yapısına çok benzeyen MZ-187 bileşiğinin kullanıldığı aygıt en iyi OLED performansı göstermiştir.

Tezin ikinci bölümünde ise boyar maddeli fotovoltaiik hücre (DSSC) uygulamalarında kullanılmak amacıyla altı tane donör-akseptör tipi organik yarıiletken bileşik sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni donör-akseptör tipi bileşikler; (2*E*)-2-siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il]akrilik asit (MC-20), (2*E*)-2-siyano-3-5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil akrilik asit (MC-28), (2*E*)-3,4-[7-(4-bis[4-(hekziloksi)fenil]aminofenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil-2-siyanoakrilik asit (MK-160), (2*E*)-3,5-[7-(4-bis[4-(hekziloksi)fenil]aminofenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil-2-siyanoakrilik asit (MK-162), (2*E*)-2-siyano-3-4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il akrilik asit (MZ-175), (2*E*)-2-siyano-3-(5,4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]fenil-2-tiyenil) akrilik asit (MZ-173) olarak isimlendirilmişlerdir.

Üretilen DSSC aygıtları FTO/TiO₂/Organik Boya/Redoks Çifti/Pt-FTO konfigürasyonunda hazırlanmıştır. Hazırlanan aygıtların, standart ölçüm koşullarında I-V karakterizasyonları yapılarak fotovoltaiik performans parametreleri incelenmiştir. Sonuç olarak en yüksek verimi MZ-173 (% 3,54), en düşük verimi ise MC-20 (% 0,23) bileşiklerinin verdiği belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: SAM, OLED, elektrolüminesans, PEDOT:PSS, ITO, döngüsel voltammetri, donör-akseptör tipi boya.

ABSTRACT**SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF ORGANIC MATERIALS
FOR ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES and DYE
SENSITIZED SOLAR CELL**

CAN, Mustafa

PhD Thesis, Ege University Solar Energy Institute

Supervisor: Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ

November 2012, 233 pages

The thesis consists of two parts. In the first part, thirteen organic compounds which could form Self-Assembled Monolayer (SAM) on Indium Tin Oxide (ITO) surface have been synthesized and seven of them have been used as alternative to PEDOT:PSS in Organic Light Emitting Diode (OLED) applications. It is determined by using cyclic voltammetry (CV) and atomic force microscopy (AFM) that the synthesized molecules have been adsorbed chemically to the hydrophilic and rough ITO surface and formed a new hydrophobic and smoother surface of ITO by the effect of SAM formation.

The synthesized SAM molecules were 5-(2,5-di-2-thienyl-*1H*-pyrrol-1-yl)isophthalic acid (MZ-31), 4'-[(3-methylphenyl)(phenyl)amino]biphenyl-4-carboxylic acid (MZ-85), 4'-{bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}biphenyl-4-carboxylic acid (MK-116), 4'-{bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}biphenyl-3,5-dicarboxylic acid (MK-118), 4'-[1-naphthyl(phenyl)amino]biphenyl-4-carboxylic acid (MK-120), 4'-(2,5-di-2-thienyl-*1H*-pyrrol-1-yl)biphenyl-4-carboxylic acid (MZ-183), 4',4''-[biphenyl-4,4'-diylbis(phenylimino)]dibiphenyl-4-carboxylic acid (MZ-187). Every molecule contains at least one or more carboxylic acid group for their attachment to ITO surface

Two configurations, ITO/SAM/HTL/EML/LiF/Al and ITO/HTL/EML/LiF/Al, have been used to fabricate OLED devices. I-V characterizations of fabricated devices have been carried out and, luminescences and quantum yields have been calculated to determine the effects of SAM molecules on OLED performances. As a consequence, it has been determined that

MZ-187, which has a similar structure with *N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (TPD), has exhibited the best OLED performance.

In the second part of the thesis, six donor-acceptor type organic semiconductor materials have been synthesized for dye sensitized solar cell (DSSC) applications.

The synthesized new donor-acceptor type molecules were (*2E*)-2-cyano-3-[4'-(2,5-di-2-thienyl-*1H*-pyrrol-1-yl)biphenyl-4-yl]acrylic acid (MC-20), (*2E*)-2-cyano-3-5-[4-(2,5-di-2-thienyl-*1H*-pyrrol-1-yl)phenyl]-2-thienyl}acrylic acid (MC-28), (*2E*)-3-4-[7-(4-bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}phenyl)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]phenyl}-2-cyanoacrylic acid (MK-160), (*2E*)-3-5-[7-(4-bis[4-(hexyloxy)phenyl]amino}phenyl)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]-2-thienyl}-2-cyanoacrylic acid (MK-162), (*2E*)-2-cyano-3-4'-[(3-methylphenyl)(phenyl)amino]biphenyl-4-yl}acrylic acid (MZ-175), (*2E*)-2-cyano-3-(5-4-[(3-methylphenyl)(phenyl)amino]phenyl}-2-thienyl)acrylic acid (MZ-173).

Configurations of the fabricated DSSCs were FTO/TiO₂/Organic Dye/Redox Couple/Pt-FTO. I-V characterizations of the devices have been carried out to investigate the photovoltaic performance of each dye. As a consequence, the highest photovoltaic conversion efficiency has been obtained from MZ-173 (3,54%).

Key Words: SAM, OLED, electroluminescence, PEDOT:PSS, ITO, cyclic voltammetry, donor-acceptor type dye.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgilerini benden esirgemeyen ve her türlü olanağı sağlayan sayın Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye, sayın Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ'e ve sayın Prof. Dr. Salih OKUR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora eğitimim sırasında laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Doç. Dr. Ceylan ZAFER'e ve sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a teşekkür ederim. Doktora çalışmalarımın en zor zamanlarında bana yardımlarını esirgemeyen dostlarım Yrd. Doç. Dr. Cem TOZLU'ya, Yrd. Doç. Ali Kemal HAVARE'ye, Burak GÜLTEKİN'e, Cihan ÖZSOY'a ve Hakan BİLGİLİ'ye teşekkür ederim. OLED aygıtlarının yapımı ve karakterizasyonlarında bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ali Kemal HAVARE'ye, DSSC hücrelerinin yapımı ve karakterizasyonlarında yardımlarını esirgemeyen Cihan ÖZSOY'a ve Burak GÜLTEKİN'e ayrıca teşekkür ederim. Laboratuvar ortamında beraber çalıştığımız ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşlarım M. Zeliha YİĞİT'e, Kadir DEMİRRAK'a ve bütün fotokimya grubu üyelerine özel olarak teşekkür ederim. Sentezlenen bileşiklerin teorik HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mustafa KURT'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan anne ve babama özel teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak çalışmalarım boyunca gösterdikleri destek ve sabır için sevgili eşim Özge CAN'a ve biricik oğlum Ömer CAN'a teşekkür ederim.

Mustafa CAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ (ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR)	1
1.1 Organik Işık Yayan Diyotun Tarihsel Gelişimi.....	3
1.2 Organik Işık Yayan Diyotun Yapısı	5
1.3 Organik Işık Yayan Diyotun Çalışma Prensibi	8
1.4 Organik Işık Yayan Diyotlarda Kullanılan Malzemeler	10
1.4.1 Boşluk iletim malzemeleri (HTMs)	10
1.4.2 Elektron iletim malzemeleri (ETMs)	12
1.4.3 Işık yayan malzemeler.....	13
1.4.4 Katot malzemeleri	13
1.5 Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları	14
1.5.1 Avantajları.....	14
1.5.2 Dezavantajları:	15

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
1.6 PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioksitiyofen)).....	15
1.6.1 PEDOT:PSS'in özellikleri.....	16
1.6.2 PEDOT:PSS'in iletkenliği.....	17
1.6.3 OLED uygulamalarında PEDOT:PSS'in boşluk iletim tabakası olarak kullanılması.....	18
1.7 Tezin Amacı ve Kapsamı I (OLED)	19
2. DENEYSEL KISIM I (OLED)	23
2.1 Sentezlenen Bileşikler.....	23
2.2 Sentez Yöntemi.....	24
2.3 Materyal.....	26
2.4 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları	27
2.4.1 4-[1-Naftil(fenil)amino]benzoik asit sentezi (NPBA).....	27
2.4.2 4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]benzoik asit sentezi (MPPBA).....	28
2.4.3 5-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]izoftalik asit sentezi (5-MePIFA)	29
2.4.4 5-(Difenil)amino]izoftalik asit sentezi (5-DPIFA)	29
2.4.5 4-(2,5-Di-2-tiyenil-1 <i>H</i> -pirol-1-il)benzoik asit sentezi (MZ-25).....	30
2.4.6 5-(2,5-Di-2-tiyenil-1 <i>H</i> -pirol-1-il)izoftalik asit sentezi (MZ-31)	31
2.4.7 4-(9 <i>H</i> -Karbazol-9-il) benzoik asit sentezi (MZ-39)	32

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.4.8 Metil 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat sentezi (MZ-85).	33
2.4.9 4'-[1-Naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MK-120)	34
2.4.10 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MK-116).....	36
2.4.11 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} bifenil-3,5-dikarboksilik asit sentezi (MK-118).....	38
2.4.12 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1 <i>H</i> -pirol-1-il)bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MZ-183).....	39
2.4.13 4',4''-[Bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilik asit sentezi (MZ-187)	40
3. VERİLER VE SONUÇLAR I (OLED)	44
3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Döngüsel Voltammetri (CV) Çalışmaları.....	44
3.2 Sentezlenen Bazı Bileşiklerin ITO Yüzeyindeki Kararlılıkları.....	52
3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Ölçümleri.....	55
3.4 Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Analizi	55
3.5 Sentezlenen Bileşikler ile Yapılan OLED Aygıtlarının Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyonu.....	59
3.5.1 Kuantum verimliliği	59
3.5.2 HOMO-LUMO enerji seviyelerinin teorik hesaplanması.....	61
3.5.3 I-V, lüminesans, dış kuantum verimi ve renk analizi sonuçları	69

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. GİRİŞ (BOYAR MADDELİ FOTOVOLTAİK HÜCRELER)	78
4.1 Fotovoltaik Olay	81
4.2 Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler (DSSC)	82
4.2.1 DSSC hücrelerin yapısı	84
4.2.2 Çalışma elektrotu	85
4.2.3 Karşıt elektrot	86
4.2.4 Boyalar.....	86
4.2.5 Rutenyum türevi boyalar	89
4.2.6 Ftalosiyanin türevi boyalar	91
4.2.7 Kumarin türevi boyalar.....	91
4.2.8 Indolin türevi boyalar	92
4.2.9 Triarilamin türevi boyalar.....	93
4.2.10 Karbazol türevi boyalar.....	94
4.2.11 Perilen türevi boyalar	94
4.3 Tezin Amacı ve Kapsamı II (DSSC)	95
5. DENEYSEL KISIM II (DSSC).....	96
5.1 Sentezlenen Bileşikler.....	96
5.2 Sentez Yöntemi.....	98

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları	99
5.3.1 (2E)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1 <i>H</i> -pirol-1-il)bifenil-4-il]akrilik asit sentezi(MC-20).....	99
5.3.2 (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1 <i>H</i> -pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil} akrilik asit sentezi (MC-28)	101
5.3.3 (2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}enil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit sentezi(MK-160)	102
5.3.4 (2E)-3-{5-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit sentezi (MK-162)	104
5.3.5 (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il} akrilik asit sentezi (MZ-175)	105
5.3.6 (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit sentezi (MZ-173)	107
6. VERİLER VE SONUÇLAR II (DSSC)	109
6.1 Sentezlenen Bileşiklerin CV Çalışmaları	109
6.2 Sentezlenen Bileşiklere Ait Spektral Veriler.....	113
6.3 Sentezlenen Bileşikler ile Yapılan DSSC Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonları.....	115
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	121
7.1 Organik Işık Yayan Diyotlar	121
7.2 Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler.....	124

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR DİZİNİ	126
ÖZGEÇMİŞ	143
EKLER.....	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Sony tarafından yapılan 27 inçlik OLED televizyonu.....	2
1.2 Plastik yüzeye yapılmış OLED.....	3
1.3 Organik ışıık yayan diyotların tarihsel geçmişı.	4
1.4 Antrasen ve tetrasenin kimyasal yapıları.	5
1.5 Alq ₃ ve TPAC'nin kimyasal yapısı.....	6
1.6 İlk yapılan OLED'in yapısı.	6
1.7 PPV'nin sentezi.	7
1.8 PPV ile yapılmış OLED şekli.	7
1.9 OLED aygıtlarına mimari örnekler.....	8
1.10 OLED'in basit yapısı ve enerji düzeyleri.	9
1.11 Boşluk iletim malzemelerine örnekler.....	11
1.12 Yıldız Geometrilili Moleküller:Yıldız geometrilili bileşiklerin merkezinde bir azot atomu ya da fenil grubu bulunur.	12
1.13 Elektron iletim malzemelerine örnekler.	13
1.14 PEDOT:PSS sentezi ve kimyasal yapısı (Tomita, 2008).	17
1.15 Silisyum altlık üzerine kaplanan SAM molekülünün farklı kısımlarını gösteren şematik diyagram. Burada Φ , SAM molekülünde bulunan alkil zincirinin yüzey normali ile yaptığı açıdır (Aswal et al., 2006).	21
2.1 OLED yapımında kullanılan 13 tane bileşiğin moleküler yapıları.....	24

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.2 Triarilamin ve karbazol bileşiklerinin genel tepkime denklemi.	25
2.3 SNS bileşiklerinin genel sentez yöntemi.	25
2.4 NPBA bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	42
2.5 NPBA bileşiğinin FT-IR spektrumu.	43
3.1 MK-118 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.	45
3.2 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-118 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.	46
3.3 MK-116 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.	46
3.4 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-116'nın döngüsel voltammogramı.	47
3.5 MK-120 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.	47
3.6 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-120 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.	48
3.7 MZ-183 bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.	48
3.8 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-183 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.	49
3.9 Klorofomda MZ-187'nin döngüsel voltammogramı	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.10 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-187 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	50
3.11 MZ-31 bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.....	50
3.12 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-31 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	51
3.13 MZ-85 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.....	51
3.14 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-85 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	52
3.15 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MK-118 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	53
3.16 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MK-120 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	53
3.17 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MZ-183 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	54
3.18 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MZ-187 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.....	54
3.19 Sentezlenen bileşiklerin absorsiyon grafikleri.....	55
3.20 Yalın ITO (sol) ve yüzeyine PEDOT:PSS kaplanmış ITO'nun (sağ) AFM görüntüleri.....	56
3.21 ITO yüzeyine kaplanmış MK-116 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil

Sayfa

3.22 ITO yüzeyine kaplanmış MK-118 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.....	57
3.23 ITO yüzeyine kaplanmış MK-120 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.	57
3.24 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-85 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.	58
3.25 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-31 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.	58
3.26 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-183 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.	58
3.27 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-187 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.	59
3.28 Tipik bir alt OLED yapısında yayınlan ışığın aldığı yollar	61
3.29 Teorik olarak HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplanan SAM yapabilen bileşikler.	62
3.30 OLED aygıtının kısa devre olmasını engellemek amacıyla iletken ITO camların bir bölümünün kazınması.....	70
3.31 Oluşturulan standart OLED yapısı; SAM tabakası, ITO anot elektrot ile TPD arasında olacak şekilde üretilmiştir (ITO/SAM/TPD/Alq ₃ /LiF/Al).	71
3.32 OLED yapılan SAM molekülleri.	72
3.33 ITO/SAM/TPD/Alq ₃ /LiF/Al konfigürasyona sahip OLED aygıtı için akım-gerilim grafiği.	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.34 ITO/SAM/TPD/Alq ₃ /LiF/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen ışımanın fotoğrafları.	74
3.35 OLED aygıtlarından elde edilen lüminesans sonuçları.	74
3.36 OLED aygıtlarının dış kuantum verimleri.	75
3.37 ITO/SAM/TPD/Alq ₃ /Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtının renk analizi.	77
4.1 Rutenyum temelli boyaların yapıları.	83
4.2 YD-2 ve C219 organik boyalarının moleküler yapıları.	84
4.3 DSSC hücresinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi.	84
4.4 Moleküler yapısı D- π -A şeklinde tasarlanmış boyanın genel gösterimi.	89
4.5 Chenodeoksikolik asit (CDCA) bileşiğinin moleküler yapısı.	89
4.6 Kumarin boyaları (Dye 91, 92, 93 ve 94).	92
4.7 İndolin boyaları (Dye 103 ve Dye 104).	93
4.8 Triarilamin boyaları (Dye 121 ve Dye 122).	94
4.9 Perilen boyaları (Dye 197 ve Dye 198)	95
5.1 1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.	108
6.1 DMF’te çözünmüş MC20’in döngüsel voltammogramı.	109
6.2 DMF’te çözünmüş MC28’in döngüsel voltammogramı.	110

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3 CH ₂ Cl ₂ 'da çözünmüş MK160'ın döngüsel voltammogramı.	110
6.4 CH ₂ Cl ₂ 'da çözünmüş MK162'ın döngüsel voltammogramı.	111
6.5 CHCl ₃ 'da çözünmüş MZ175'ın döngüsel voltammogramı.	111
6.6 CHCl ₃ 'da çözünmüş MZ173'ün döngüsel voltammogramı.	112
6.7 DMSO'da çözünmüş MC20 ve MC28 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	113
6.8 CHCl ₃ 'da çözünmüş MK160 ve MK162 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.	114
6.9 CHCl ₃ 'da çözünmüş MZ173 ve MZ175 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.	114
6.10 MC-20 bileşiğinin I-V grafiği.	117
6.11 MC-28 bileşiğinin I-V grafiği.	117
6.12 MK-160 bileşiğinin I-V grafiği.....	118
6.13 MK-162 bileşiğinin I-V grafiği.....	118
6.14 MZ-175 bileşiğinin I-V grafiği.	119
6.15 MK-173 bileşiğinin I-V grafiği.....	119

ÇİZELGELER DİZİNİÇizelgeSayfa

3.1 Sentezlenen bileşiklerin çözelti ve ITO yüzeyindeki HOMO değerleri	52
3.2 Teorik (HOMO-LUMO) ve CV (HOMO) ile elde edilen HOMO-LUMO enerji düzeyleri.	68
3.3 OLED aygıtların optoelektronik ölçüm sonuçları	75
6.1 Sentezlenen bileşiklerin HOMO-LUMO değerleri (ferrosen referansına göre).....	113
6.2 Sentezlenen bileşiklerin Max. absorpsiyon değerleri.....	115
6.3 Sentezlenen bileşiklerin fotovoltatik performans parametreleri	120

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
Alq ₃	Tris-(8-hidroksikuinolato)alüminyum
cd/m ²	Kandela/metrekaare
cd/A	Kandela/amper
cd/watt	Kandela/watt
CV	Döngüsel voltammetri
°C	Santigrad derece
λ	Dalga boyu
CHCl ₃	Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DME	Dimetosksi etan
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSSC	Boya ile duyarlaştırılmış fotovoltaiik hücre
E _{HOMO (ox)}	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
EL	Elektrolüminesans

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
EML	Emisyon tabakası (Emissive layer)
ETL	Elektron iletim tabakası (Electron transport layer)
eV	Elektron volt
FF	Dolum faktörü
HTL	Boşluk (h^+) iletim tabakası
ITO	İndiyum doplanmış kalay oksit
LED	Işık yayan diyot (<i>Light emitting diode</i>)
M	Molar
mA	Miliamper
MA	Moleküler ağırlık
mA/cm ²	Miliamper/santimetrekare
MeOH	Metanol
mg	Miligram
mL	Mililitre
MPP	Maksimum güç noktası
mV	milivolt

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
N3	cis-bis(izosiyanato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)-rutenyum(II)
ϕ_b	Bariyer yüksekliği
n_{ext}	Dış kuantum verimi
nm	Nanometre
n_p	Luminous güç verimi
NPB	4,4'-Bis(<i>N</i> -1-naftil- <i>N</i> -fenilamino)bifenil
OLED	Organik ışık yayan diyot
OSC	Organik güneş hücresi
PEDOT: PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
SAM	Kendiliğinden organize tekkatman
TiO ₂	Titanyum dioksit
TPD	<i>N,N'</i> -Bis(3-metilfenil)- <i>N,N'</i> -difenilbenzidin
UV	Ultraviyole
V	Volt
ZnO	Çinko oksit
μ	Mobilite
Φ_p	Fotoluminesans kuantum verimi

SİMGELER, KISALTMALAR VE BİRİMLER DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Z907	<i>cis</i> -diizosiyanato-(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilik asit)-(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonil) rutenyum(II)

1. GİRİŞ (ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR)

Thomas Edison tarafından 1880'lerde ampulün devrimsel icadından beri elektrikle aydınlatma standart bir teknoloji üzerine kuruldu. Bugün ise, aydınlatma piyasası, uzun süre dayanımları ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle, floresan ve tungsten telli lambalar tarafından domine edilmiştir. Tungsten telli lambalarda lüminesans verimi 13 ile 20 lm/W arasındadır. Bunun nedeni, enerjinin %90'a yakınının ısı enerjisi olarak kaybedilmesidir. Floresan lambalarda ise verim 50 ile 100 lm/W arasındadır. Fakat bu sistemlerde soy gaz ve cıva buharı kullanılır. Bu lambaların yanında, geleneksel aydınlatmaya örnek diğer çalışmalar ise yüksek yoğunluklu deşarj ve halojen lambalar ile yapılmıştır. Günümüzde, tüm bu teknolojiler olgunluk seviyesine ulaşmasına rağmen bunlar üzerine yeni bilimsel gelişme beklenmemektedir. Bu nedenle daha yeni ve çevre dostu olan farklı teknolojik uygulamalara ihtiyaç vardır.

Katı hal aydınlatma (*solid state lighting*, KHA), çevre dostu ve yüksek verim potansiyeli olan yeni bir teknolojidir. Şimdiye kadar, KHA'nın ilk örnekleri olarak, ışık yayan diyotlar (LED) ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) geliştirilmiştir. KHA, yarıiletkenlerin temel özelliklerine dayandırılarak tasarlanmıştır; yani *p*- ve *n*-tipi yarıiletkenlerden meydana gelen kavşak (*junction*) üzerinde bir boşluk ile elektronun rekombinasyonu sonucu foton oluşur. Yeni bir kristal büyütme tekniği ile galyumnitrürün LED üretiminde kullanımı mümkün olmuş ve ışık spektrumundaki mor ile UV arasında ışık elde edilmiştir. Diğer taraftan ise, farklı renklerdeki LED'lerin karışımı ile beyaz ışık eldesi mümkün olmuştur. Son zamanlarda da beyaz ışık yayan LED'ler, flaş ışığı, aydınlatma ve sıvı kristal ekranlarda arka aydınlatma olarak ticarileşmiştir. Şu anda beyaz ışık yayan LED'lerin verimleri ampullerin verimini geçmiştir. Hatta kırmızı LED'ler için güç dönüşüm verimleri %50'den yüksek rapor edilmiştir. Fakat LED'ler noktasal ışık kaynaklarıdır ve toplam ışımaları göreceli olarak küçüktür. Bu nedenle pratik aydınlatma uygulamalarında çok sayıda LED gerekmektedir. Bu da ciddi ısınma problemlerine yol açmaktadır (Tomita, 2008).

Gelecek vaat eden diğer bir ışık kaynağı türü ise OLED'lerdir. Son zamanlarda çok sayıda çalışmaya konu olmuş ve gelişimini hala sürdürmektedir. En önemli özellikleri, aygıt mimarileri ve bilinen ışık kaynaklarından (ampul ve floresan lamba) daha yüksek verim sağlayan malzemelerin kullanılmasıdır. Noktasal ışık kaynağı olan LED'lerin aksine, OLED'ler, ışığı yüzeylerine yayarlar ve boyutlarıyla sınırlandırmazlar. Bu da onlardan yüksek lüminesans elde edilmesini sağlar. OLED'lerin diğer önemli özelliği de farklı renkte organik ışık yayan bileşiklerin tek bir katman olarak veya içerisinde (*emitting layer*) kullanılmaları ile farklı renklerin elde edilebilmesidir. Bu malzemelerin karışımı ile çok geniş bir renk yelpazesi oluşturulabilir. *Commission Internationale de l'éclairage* (CIE) haritasında, ideal beyaz ışık koordinatı (0,33; 0,33) olarak verilmekte ve bu renk OLED teknolojisi kullanılarak hali hazırda elde edilmiştir.



Şekil 1.1 Sony tarafından yapılan 27 inçlik OLED televizyonu

(<http://www.ubergizmo.com/2008/01/sony-27-inch-oled-tv-prototype/>, 2012).

OLED'lerde ömür süresi (*lifetime*) en önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır; üretilen ilk OLED'ler, bir kaç yüz saat içinde ömürlerini tamamlıyorlardı. Daha sonra yapılan çalışmalarda aydınlatma sistemlerinde kullanılan beyaz ışık yayanların ömürleri 20.000 saate kadar çıkarılmıştır ki bu süre floresan lambalarınkinden daha uzundur (Hosokawa et al., 2007). Ayrıca, monokromatik OLED'ler, aşırı uzun ömüre (10 milyon saatten fazla) sahiptirler (Leo et al., 2006). Bu nedenle, OLED'lerin yakın bir zamanda yeterli kararlılığa ulaşacağı düşünülmektedir. Geride kalan sorun ise maliyetleridir. Yeni OLED

teknolojisi, kullanılan organik malzeme miktarlarını azaltmaya ve özelliklerini daha da geliştirmeye yönelik olacaktır. Aynı durum, şeffaf elektrot üretiminde kullanılan malzemeler için de geçerlidir. Çünkü indiyum kalay oksit ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, ITO) fiyatı çok yüksektir. Maliyeti düşürmek amacıyla çeşitli oksit malzemeler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Al katkılanmış çinko oksit (ZnO:Al , düşük maliyetli) ITO yerine kullanılabilecek uygun bir oksit malzemedir (Minami et al, 2000). Oksit malzemeler dışında, yüksek iletkenliğe sahip, polietilendioksitiyofen (PEDOT) (Kirchmeyer S. and Reuter K., 2005) ve karbon nano tüpler (Dresselhaus et al., 1996; Tomita, 2008) de alternatif elektrot malzemeleri olarak düşünülmüştür. Bu malzemelerin OLED uygulamalarında kullanımı göreceli olarak daha yeni bir alandır (Tomita, 2008).



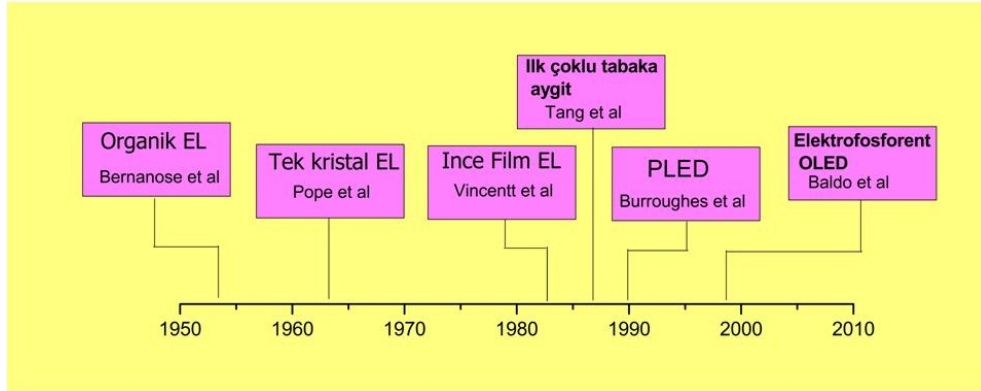
Şekil 1.2 Plastik yüzeye yapılmış OLED

(<http://www.electroiq.com/articles/sst/2011/11/oled-on-plastic-rivals-glass-based-oled-efficiency.html>, 2012).

1.1 Organik Işık Yayan Diyotun Tarihsel Gelişimi

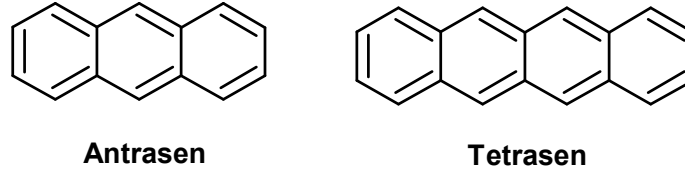
Organik ışık yayan diyotların tarihsel geçmişi 1960'lı yıllarda organik malzemeden elektrolüminesansın gözlenmesine kadar uzanmaktadır. W. Helfrich ve arkadaşları bu elektrolüminesansı antrasen kristalindeki boşluk enjeksiyonu ve elektronlar sayesinde başarmışlardır (Helfrich and Schneider 1965, 1966). Bu çalışmada elde edilen ışıma (singlet-triplet sönmülmesi

nedeniyle) düşük bulunmuştur. Gözlenen mavi elektrolüminesans ışıma antrasenden elde edilmiş olan fotoluminesant malzemeden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.3 Organik ışık yayan diyotların tarihsel geçmişi (Jansson, Doktora Tezi, 2007).

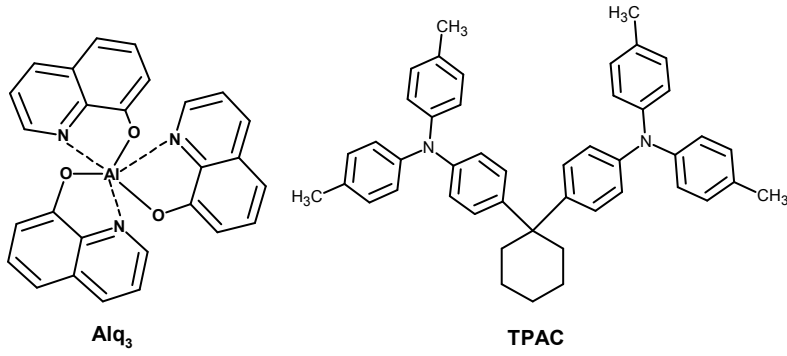
Antrasen tek kristalinin (Şekil 1. 4’de) hemen hemen bir *intrinsic* malzeme olmasından dolayı, başarılı bir akım enjeksiyonu için aygıtta uygun bir elektrot seçilmesi daha uygun olur. Schwob ve arkadaşları tarafından antrasen türevleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Schwob et al., 1970). Bu grup antrasene, tek kristal tetrasen katkılayarak eksiton oluşumunu geliştirmişlerdir. Dört benzen halkası içeren tetrasen, antrasenden daha düşük bant enerjisi aralığına (E_g) sahiptir. Bu malzemelerin birleştirilmesi sonucunda, konuk-konak (*host-guest*) sistemi ile yapılan aygıtlarda etkili bir enerji transferinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca organik kristaller içindeki yük enjeksiyonu, elektrotların modifikasyonu yapılarak geliştirilmiştir. Tünel enjeksiyonu (*tunnelling injection*) elektrotlar ve çok ince film (SiO_2 , Al_2O_3) tetrasen için kullanıldığı zaman gözlenmiştir. Sonuç olarak, nispeten $5\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$ arasında yüksek bir akım enjeksiyonu gözlenmiştir (Dresner and Goodman, 1970). Ancak, çok ince tek kristal temelli olan bu diyotlar yetersiz yük taşıyıcı enjeksiyonu nedeniyle yüksek gerilime ihtiyaç duyarlar. 1980’li yıllarda, antrasen termal buharlaştırma yöntemiyle ince bir film tabakası olarak başarılı bir şekilde kaplanmıştır (Roberts et al., 1982). Kaplanmış filmin kalınlığının 600 nm olması, etkili akım enjeksiyonu sağlayarak, çalışma geriliminin düşmesine neden olmuştur. Bu ilk çalışmalar OLED’lerin gelişmesi için bir temel oluşturduğu kabul edilmektedir (Tomita, 2008).



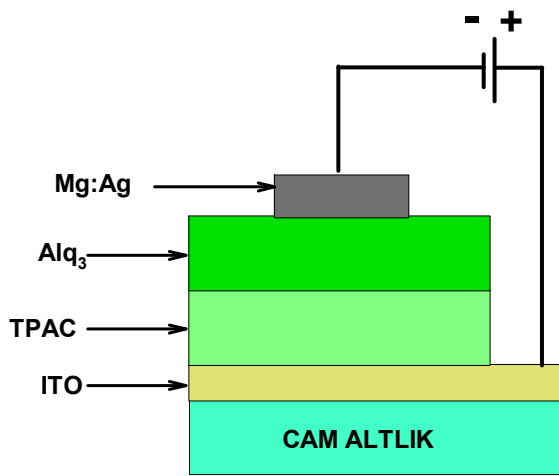
Şekil 1.4 Antrasen ve tetrasenin kimyasal yapıları.

1.2 Organik Işık Yayan Diyotun Yapısı

Organik yarıiletkenler üzerine daha önceki çalışmalara dayanılarak, küçük yapıda (*small*) molekül kullanılarak yeni bir aygıt Tang ve çalışma grubu tarafından ilk kez 1987 yılında başarılı bir şekilde yapılmıştır (Tang and VanSlyke, 1987). Bu çalışmada, alüminyum tris-(8-hidroksikinolin) (Alq_3) ve 1,1-bis-(4-bis(4-metilfenil)-aminofenil)-sikloheksan (TAPC) bileşikleri düşük basınç altında, saydam ve iletken özelliğe sahip ITO üzerine ince filmler şeklinde kaplanarak çift katmanlı (*bilayer*) ilk OLED aygıtı elde edilmiştir. Bu mimaride magnezyum:gümüş (Mg:Ag) alaşımı, düşük çalışma fonksiyonuna sahip katot olarak kullanmıştır. Alq_3 elektron taşıma tabakası olarak (ETL), TAPC ise boşluk iletim malzemesi (HTM) olarak kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler, enerji düzeyleri dikkate alınarak özenle seçilmişlerdir. Örnek olarak, Alq_3 bileşiğinin en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) ile Mg:Ag alaşımından oluşmuş katotun çalışma fonksiyonun enerjileri birbirine çok yakındır. Bu yüzden, Alq_3 ve Mg:Ag katotu arasındaki düşük enerji engeli sayesinde verimli bir yük taşıyıcı enjeksiyonu (*efficient carrier injection*) gerçekleştirilmiştir. Bu aygıt için, 10 V daha düşük bir gerilimde yüksek bir parlaklık gözlenmiştir. Bir OLED aygıtının dış kuantum verimi (η_{ext}), enjekte edilen yük başına üretilen fotonların sayısı olarak tanımlanır ve bu çalışmada η_{ext} %1'e ulaşmıştır. Çift tabakalı OLED olarak bilinen bu tür başarılı bir şekilde çalışmıştır. Halen deneysel testler için standart yapı olarak bu aygıt geometrisi kullanılmaktadır.



Şekil 1.5 Alq₃ ve TPAC'nin kimyasal yapısı.

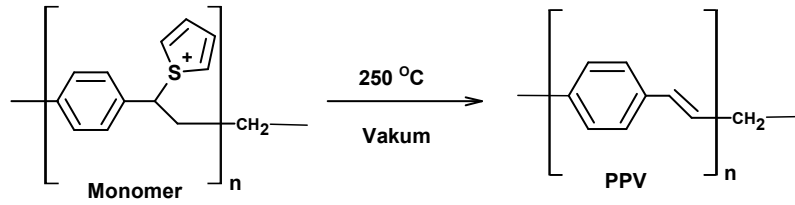


Şekil 1.6 İlk yapılan OLED'in yapısı.

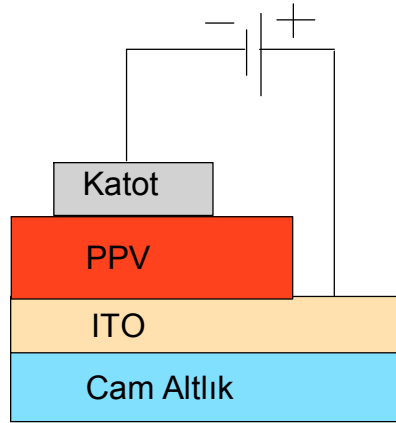
Polimer malzemeler de optoelektronik uygulamalar için büyük önem arz etmektedir. İletken polimerlerin keşfedilmesinden sonra, polimerik yarıiletken temelli bazı uygulamalar ticarileşmiştir (MacDiarmid et al., 1977). 1990 yılında, ışık yayan polimer diyotlar ilk kez poli(*p*-fenilenvinilen, PPV) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Holmes et al., 1990). Bu uygulamada PPV çözeltisi döngüsel kaplama tekniği (*spin-coating*) kullanılarak ITO yüzeyine ince film oluşturacak şekilde kaplanmıştır. Daha sonraki yıllarda düşük basınç altında kaplama teknikleri kullanılmıştır. PPV'den elde edilen yeşil ışıma, pozitif ve negatif elektrotlar arasında kaplanmış PPV'den elde edilmiştir.

Geleneksel anorganik yarıiletkenlere benzeyen *p-n* eklemi düşünülerek yüksek iletkenlikte katkılı organik malzemeler kullanılarak OLED'ler

uygulanmaya başlanmıştır (Leo et al., 2007). p-i-n yapısındaki OLED'ler, *p*-tipi olarak HTL ile *n*-tipi olarak ise ETL arasında *intrinsic* tabakadan elde edilmiştir. i-tabakası genellikle ışık yayan tabaka (EML), elektron engelleme (bloklama) (EBL) ve boşluk engelleme tabakası (HBL) gibi yapılardan oluşmaktadır. Bu engelleme tabakaları, taşıyıcı yüklerin taşınımını arttırmak ve bunları ışık yayan tabakaya hapsederek eksiton (elektron-boşluk çifti) oluşum oranını arttırmak için kullanılmaktadırlar. Bu yapıların avantajı, düşük çalışma gerilimi sağlamalarıdır. Metaller ve katkılanmış tabakalar sayesinde, bu katmanlar arasındaki enerji bariyer düzeylerinin birbirine yakın olması sağlanarak çok iyi bir akım enjeksiyonu elde etmek mümkün olmuştur. Örneğin, 1000 cd/m² bir parlaklık değeri, 3 volttan az çalışma geriliminde elde edilebilmektedir.



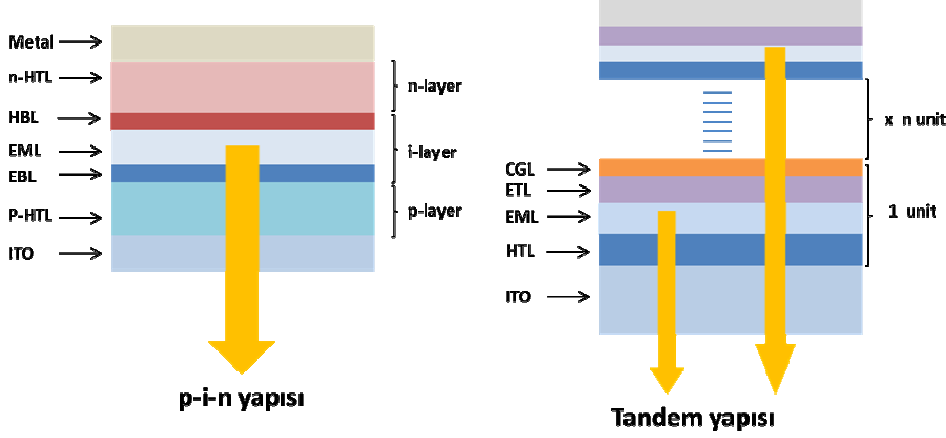
Şekil 1.7 PPV'nin sentezi.



Şekil 1.8 PPV ile yapılmış OLED şekli.

Göze çarpan diğer bir OLED yapısı ise TANDEM OLED'lerdir (Kido et al., 2003; Tang et al., 2006). Bu OLED'lerdeki parlaklık, aygıtta dahil olan bireysel ışık yayan tabakaların sayısı ile doğrudan orantılıdır. Tandem ve p-i-n yapısından oluşmuş bir OLED aygıtı çok yüksek verim (>200 cd/ m²) ile başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Wu et al., 2006). Bu OLED'te, iki tane p-i-n tabakası

birleştirilerek tandem yapısı elde edilmiştir. Toplam kalınlık yalnızca organik katmanlar ile optik mikrokavite etkiler açısından aygıt mimarisini optimize etmeye yardımcı olacak kadar ince yapılmıştır.



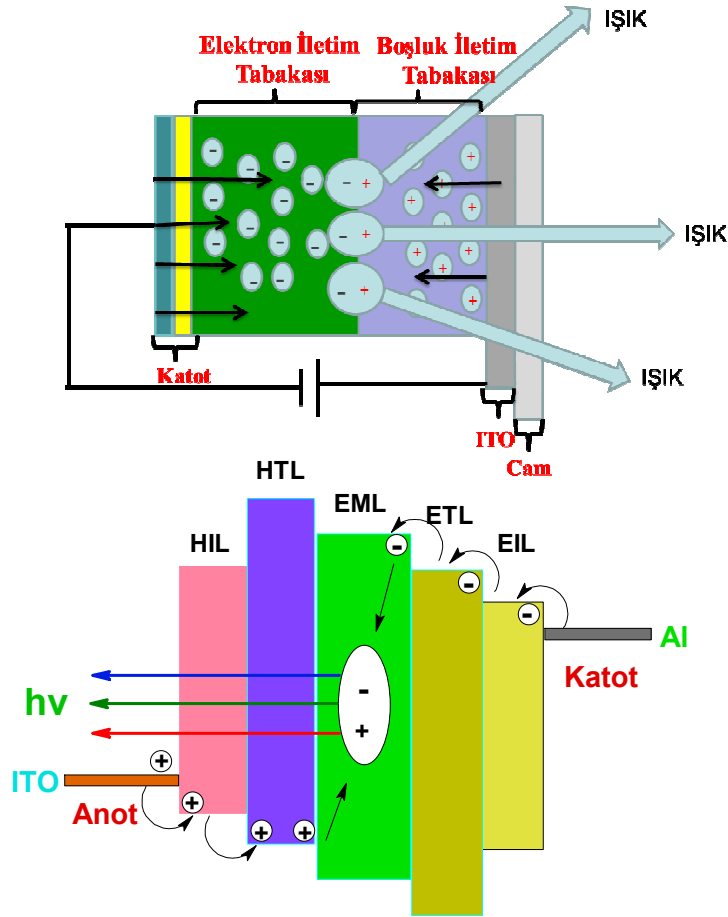
Şekil 1.9 OLED aygıtlarına mimari örnekler.

1.3 Organik Işık Yayan Diyotun Çalışma Prensibi

OLED'lerin temel yapısı, çalışma potansiyel enerji düzeyi düşük, saydam iletken bir anot, bir veya daha fazla organik tabaka ve bir katottan oluşmaktadır. Küçük moleküler yapıya sahip organik malzemelerin kaplanması düşük vakum altında yapılırken, polimer malzemelerin kaplaması ise döngüsel kaplama tekniği ile ITO yüzeyinde oluşturulur. Bu kaplamaların kalınlığı yaklaşık 100 nm civarındadır (Shinar ve et al., 2001; Choudhury, 2005). ITO geniş bant aralığına (E_g : 3,5-4,3) sahip olan bir yarıiletkenidir. İndiyum oksit ve ağırlıkça % 5 oranında kalay oksit içermekte ve OLED aygıtları dahil pek çok optoelektronik uygulamalarda anot olarak kullanılmaktadır (Moore et al., 1996). ITO'nun iletkenliği ve şeffaflığı, çoğunlukla iki bileşenin karışma oranına ve film kalınlığına bağlıdır. ITO'nun 200 nm kalınlığındaki öz direnci $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ve mobilitesi $\mu \sim 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ civarındadır. ITO'nun kalınlığı artarken iletkenliği de artar, fakat saydamlığı azalır. Diğer önemli bir parametre ise organik maddelere göre ITO'nun çalışma potansiyel enerji düzeyinin düşük olmasıdır (Bassler et al., 2001). Organik maddelerin en yüksek enerjili dolu moleküler orbitallerinin (HOMO) değeri (E_{HOMO}) 5-6 eV civarında olduğu için, ITO'nun çalışma

potansiyel enerji düzeyinin, organik malzemelerin HOMO enerji düzeyine yükseltilmesi gerekmektedir.

Bir OLED aygıtının basit yapısı ve enerji düzeyleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Bu yapıya uygun bir gerilim (tipik olarak birkaç V) uygulandığı zaman, anot elektrotundan boşluklar (h^+) ışık yayan tabakaya iletilirken katottan da elektronlar (e^-) aynı tabakaya doğru iletilir. EML içerisinde, pozitif ve negatif yüklerin birleşmesi ($h^+ - e^-$, *eksiton*) sonucu ışık (elektrolüminesans) elde edilmektedir. OLED'lerden emisyon elde edebilmek için normal çalışma gerilimi yaklaşık 2-20 V arasındadır.



Şekil 1.10 OLED'in basit yapısı ve enerji düzeyleri.

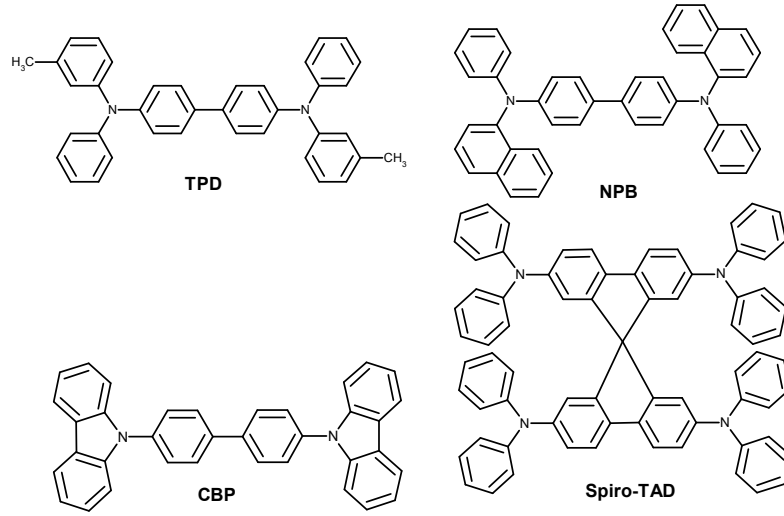
1.4 Organik Işık Yayan Diyotlarda Kullanılan Malzemeler

1.4.1 Boşluk iletim malzemeleri (HTMs)

Bifenil Diamino Gruplar: Triarilamin, spiro grubu, yıldız geometrili amin bileşikleri gibi h^+ iletim özellikleri sergileyen bir çok madde rapor edilmiştir. İki tabakalı OLED'lerin rapor edilmesinden sonra, *N,N'*-difenil-*N,N'*-bis(3-metilfenil)(1,1'-bifenil)-4,4'-diamin (TPD) sıklıkla boşluk iletim malzemesi olarak kullanılan ve bilinen en iyi triarilamin bileşiğidir. TPD'nin düşük termal kararlılığından (camsı geçiş sıcaklığı T_g : 60 °C) dolayı, kendiliğinden kristallenme eğilimi çok yüksektir. Bu kristallenmeyi azaltmak için yüksek T_g değerine sahip moleküllerin sentezlenmesi düşünülmüştür. Fenil(3-metilfenil)amino grubu değiştirilerek TPB'ye (tetra-*N*-fenilbenzidin) ait farklı moleküller geliştirilmiştir. Bunlardan biri naftil grubu bağlanarak elde edilen NPB bileşiğidir. TPD'den daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g : 95 °C) sahip olmasından dolayı OLED'lerde yüksek kararlılık göstermiştir (Tang et al., 1996; Maglione et al., 2007). Fakat NPB'nin iyonizasyon potansiyeli yaklaşık 5,7 eV dir. Bu değer ITO'nun (5 eV) arayüzeyinde yüksek bir enjeksiyon bariyerinin oluşacağını göstermektedir. TPD'deki ana yapı yerine karbazol bağlanarak elde edilen, CBP (4,4'-di(*N*-karbozil)bifenil) çok yüksek bir triplet enerji seviyesine (2,56 eV) sahiptir (Forrest et al., 1998; Forrest et al., 1999). Enerji transferine izin veren yeşil ışık yayan fosforesant malzeme için çok iyi bir örnektir (Forrest et al., 2001; Salbeck et al., 2006).

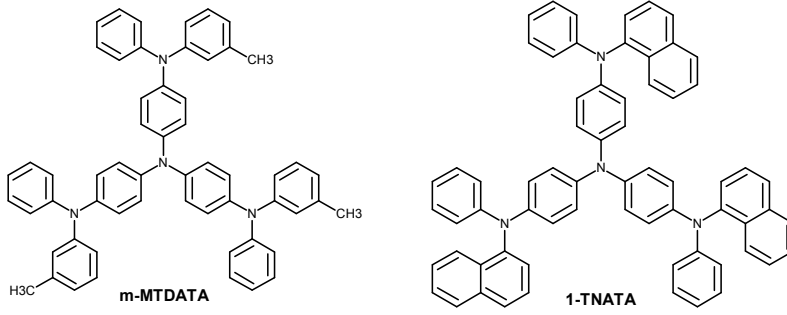
Spiro Bağlanmış Moleküller: Çok daha iyi bir termal kararlılık için 90°'lik bir açıya sahip spiro merkeze iki triarilamin bağlanarak elde edilmiştir. Genellikle, çok yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip bu moleküller, spiro yapılar olarak adlandırılır. Çeşitli spiro bağlanmış moleküller Salbeck ve grubu tarafından oldukça yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu moleküller alan etkili transistör (OFET) aygıtlarında yüksek değerlerde boşluk mobilitesi göstermişlerdir (Salbeck et al., 2006). Ayrıca normal koşullarda üç (3) ay bekletildikten sonra yapılan ölçümlerde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Salbeck et al., 2006). 2,2',7,7'-Tetrakis(difenilamino)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-TAD) benzer bir

yapıya sahip olan TAD (T_g : 70 °C) ile kıyaslandığında hemen hemen iki katına yakın bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir (T_g : 133 °C).



Şekil 1.11 Boşluk iletim malzemelerine örnekler.

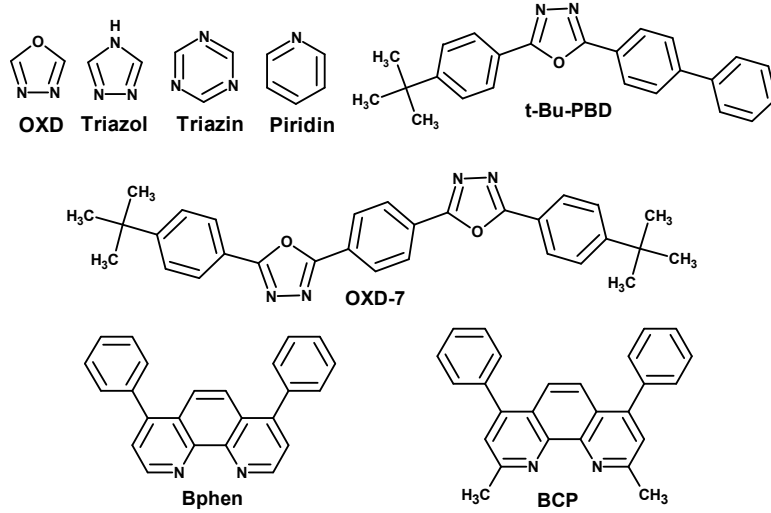
Yıldız Geometrilili Moleküller: Yıldız geometrilili bileşiklerin merkezinde bir azot atomu ya da fenil grubu bulunur. Bu bileşikler, merkezde yeralan yapının aynısının merkez üzerine bağlanmasından oluşur (Şekil 1.12). Shirota ve arkadaşları bu yıldız geometrilili yapıların öncülüğünü yapmışlardır (Shirota et al., 2000). Düzlemsel olmayan bu tür yapılara hacimli ve molekül ağırlıkları büyük olan moleküller bağlandığında kristallenme özellikleri önemli ölçüde azaltılmaktadır. *m*-Metil-4,4',4''-tris(difenilamino)-trifenilamin (*m*-MTDATA) aygıtta boşluk iletim malzemesi olarak kullanıldığı zaman, *m*-MTDATA yüksek akım değerlerinde ITO ile hemen hemen omik kontak oluşturmaktadır. Bu arayüzey, tuzaksız “*space charge limited current*” SCLC’yi sağlayabilir (Shirota et al., 1998). ETL olarak ise Alq₃’nin kullanıldığı OLED’lerde HTM olarak *m*-MTDATA ve NPD (naftil-fenil-diamin) kıyaslandığında *m*-MTDATA’nın daha yüksek yük enjeksiyonu gösterdiği gözlenmiştir (Shirota et al., 1999). *m*-MTDATA ve 1-TNATA gibi düşük iyonlaşma potansiyeline sahip yıldız geometrilili moleküller, ITO ve HTL arasına h^+ enjeksiyon tabakası olarak kullanıldığında düşük çalışma gerilimi ve yüksek yük enjeksiyonuna neden olmaktadır (Shirota et al., 1994; Shirota et al., 1997).



Şekil 1.12 Yıldız geometrili bileşikler.

1.4.2 Elektron iletim malzemeleri (ETMs)

İlk OLED aygıtının rapor edilmesinden bu zamana kadar Alq₃'nin elektron iletim malzemesi olarak kullanılmaktadır (Tang et al., 1987). Sentezinin kolay, termal ve morfolojik kararlılığının yüksek olması gibi nedenlerden dolayı halen ilgi odağı olan Alq₃, hem yeşil floresans kaynağı hem de konuk matriksinde yeşil ve kırmızı ışık kaynağı olarak kullanılabilir. Alq₃, TPD ve NPB gibi boşluk iletim malzemeleri ile uyarılmış durumdaki elektronların sönmelenmesini yani *exciplex* oluşumunu engellemektedir. 1,3,4-oxadiazol (OXD), triazol, triazin, pyridine gibi elektron çekici gruplar içeren diğer ETM'ler OLED'lerde kullanılmıştır. Bu Alq₃'nin dışında ETM olarak kullanılan 2-(bifenil-4-il)-5-(4-*tert*-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD) mükemmel elektron iletim malzeme özelliği göstermiştir (Saito et al., 1990). Bu molekül kendiliğinden kristallenme özelliği göstermesi ve ayrıca elektrokimyasal kararlılığının düşük olması nedeniyle aygıtın çalışması sırasında dayanıklılığının sürekli azaldığı tespit edilmiştir (Adachi et al., 1997). PBD türevi olan OXD-7, filmin termal kararlılığını ve yüzey morfolojisini geliştirmek amacıyla sentezlemiştir (Bradley et al., 1997). 3-Fenil-4-(1'-naftil)-5-fenil-1,2,4-triazol (TAZ) bileşiği içeren triazol, ETM olarak rapor edilmiştir (Forrest et al., 2001). Bis-(2-metil-8-quinolinolat)-4-(fenil-fenolat) aluminum(III) (BALq), 2,9-dimetil-4,7-difenilfenantrolin (BCP), 4,7-difenilfenantrolin (Bphen) ve TAZ gibi düşük HOMO enerji düzeyine sahip ETM'ler boşluk engelleme tabakası (HBL) olarak da kullanılmıştır (Thompson et al., 2000).



Şekil 1.13 Elektron iletim malzemelerine örnekler.

1.4.3 Işık yayan malzemeler

Şimdiye kadar birçok ışık yayan malzeme rapor edilmiştir. OLED'lerin en önemli özelliklerinden birisi, renk çeşitliliğinin çok fazla olmasına olanak sağlamasıdır. Tercih edilen ışıma renkleri genellikle etkili bir enerji transferine izin veren yeterli miktarda bir konak malzemenin doplanması ile elde edilen ışık yayan malzeme tarafından belirlenmektedir. Tang ve grubu tarafından rapor edilmiş ilk OLED aygıtında ışık yayan malzeme olarak tek tabaka Alq₃ kullanılmıştır (Tang et al., 1987). Daha sonraları OLED'lerde floresant maddeler ile doplama yapılarak daha yüksek verimler elde edilmiştir (Tang et al, 1989). Bu yöntem ile boya molekülünün sönmülmesi sayesinde floresans veriminin azalmasının önüne geçilmektedir. Işık yayan malzemeler için son zamanlarda teorik limite ($\eta_{\text{int}} \sim 100\%$) ulaşmaya yardımcı olabilecek fosforesant maddelerin sentezi üzerine çalışılmaktadır.

1.4.4 Katot malzemeleri

OLED'lerde katot elektrot olarak kullanılan Ca ($\phi = 2,87$ eV), Al ($\phi = 4,3$ eV) ve Mg_{0.9}:Ag_{0.1} ($\phi = 3,66$ eV) gibi metallerin düşük çalışma potansiyel enerjisine sahip olmaları gerekmektedir. Organik malzeme-metal arayüzeyindeki küçük moleküllerin ya da polimerlerin metal atomuna bağlanmasıyla metal

atomlarının organik tabakaya elektron verdiği ya da atomun bağları yardımıyla 2-3 nm kalınlığında bir arayüzey tabakasının oluşması ile elektron verdiği düşünülmektedir. Oluşan bu arayüzeyin aygıtın çalışma performansını düşürdüğü bilinmektedir.

1.5 Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları

OLED'ler artık ticari hale geçmiştir. Özellikle görüntü teknolojisinde dünyada kendisine çok büyük bir pazar oluşturmuştur. Akıllı cep telefonları, PDA'lar, MP3 müzik çalar, dijital kameralar ve bazı dizüstü bilgisayar kameraları gibi görüntü amaçlı kullanılmaya başlanmıştır. Dünya çapında bu kadar ilgi görmesinin arkasındaki itici güç nedeniyle OLED konusunda çalışmalar son sürat devam etmektedir (Havare, 2011).

1.5.1 Avantajları

Kendinden aydınlatmalı olması: OLED'lerin verimi aydınlatma, yayıcılar ve polarizeler kullanılmadan yapılan diğer görüntü üretmeye yarayan aygıtlardan daha iyidir.

Düşük maliyetli ve kolay üretilmesi: Polimer OLED'lerin üretimi makaradan makaraya (*Roll-to-roll*) yöntemiyle yapılabilmektedir.

Renk çeşitliliğinin çok fazla olması: Kırmızı ışıktan mavi ışığa kadar çeşitli renklerde görüntü elde edebilmek için bol miktarda organik maddeler bulunmaktadır. Bu organik maddelere değişik fonksiyonel grupların kimyasal olarak bağlanmasıyla, malzemenin E_g değerini değiştirmek mümkün hale geldiği için renk çeşitliliği kontrol edilebilmektedir.

Hafif, kompakt ve ince aygıt olması: OLED'ler genellikle çok ince yapılardan oluşmaktadır. Organik ve anorganik yapılardan oluşan OLED aygıtının toplam kalınlığı yaklaşık 200-300 nm civarındadır. Bu da OLED'in hafif ve kompakt olmasını sağlamaktadır.

Esnek bir yapıda olması: OLED’lerde kullanılan organik malzemelerin PET, PEN gibi atlıkların üzerine kaplanmasıyla elde edilen yapı tamamen esnek olabilmektedir. Bu da özellikle uygulama alanlarında dizayn avantajını beraberinde getirmektedir (örneğin, katlanabilir ekran, elektronik gazete vb.).

Yüksek parlaklık ve çözünürlüklere sahip olmaları: OLED aygıtları düşük gerilimde çalışmalarına rağmen yüksek ışıma (yüksek parlaklık) yaparlar.

Geniş görüş açısına sahip olmaları: 160°’nin üzerindeki açılarda bakıldığında dahi görüntüde önemli bir bozukluk göstermezler. Bu nedenle görüntüleme açıları oldukça geniştir.

Hızlı cevap vermesi: 1µs’nin altındadır.

1.5.2 Dezavantajları:

- Oksijen ve su molekülleri tarafından bozunmaya karşı son derece duyarlı olmaları,
- Küçük moleküllerin düşük T_g değerine sahip olmaları nedeniyle, bu moleküllerle yapılan aygıtların ömürlerinin genelde düşük olması,
- Organik moleküllerin amorf yapıları nedeniyle mobilitelerinin düşük olması,
- OLED’lerde en büyük problem yapılan aygıtın ömrüdür.

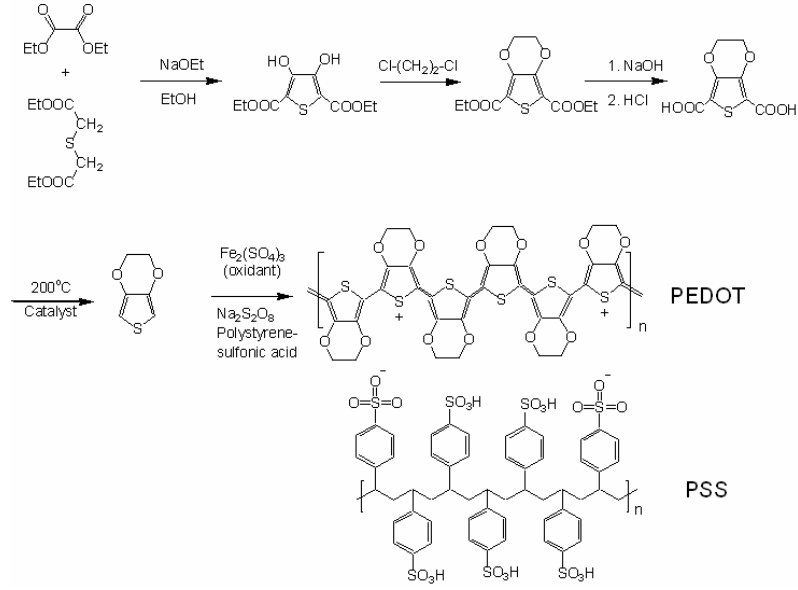
1.6 PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioksitiyofen))

OLED performansının artırılmasında temel noktalardan birisi anorganik anot elektrot ile organik yarıiletken tabakalar arasındaki potansiyel farkının azaltılmasıdır. Bunun için optoelektronik uygulamalarda yaygın bir şekilde alternatif saydam elektrot olarak kullanılan PEDOT (poli(3,4-etilendioksi-2,4-tiyofen)) büyük önem arz etmektedir. Son zamanlarda, suda çözünür saydam iletken PEDOT’un geliştirilmesi ITO-bağımsız OLED aygıtlarının yapılmasına

da olanak sağlamıştır. Polimer malzemelerin ana sorunu katı ya da esnek yüzeyler üzerindeki karakteristik özellikleridir. Dahası, seri üretim için yüksek maliyetli etkin polimerik elektrotların üretimi beklenilmektedir. PEDOT ticari olarak uzun süredir anti-statik kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte PEDOT’a alternatif değişik uygulamalar önerilmiştir (Tomita, 2008).

1.6.1 PEDOT:PSS’in özellikleri

Heeger ve grubu tarafından iletken polimerlerin keşfinden beri, bu malzemelerin kullanıldığı yoğun araştırmalar yapılmıştır (Heeger et al., 1977). Poliasetilen yüksek iletkenliğe (10^5 S/ cm) sahip olmasına rağmen, karalılığının az ve çözünürlüğünün düşük olması gibi nedenlerden dolayı ticari uygulamalarda başarılı olamamıştır. Bu nedenle, iletken polimerler olarak bilinen bileşiklerden yalnızca birkaç tanesi ticarileşmiştir. Bir politiyofen türevi olarak bilinen PEDOT ve türevleri; ayarlanabilir yüksek iletkenliklere, iyi mekanik özelliklere, uygun optik geçirgenliklere ve çevresel etkilere karşı kararlılıklarının yüksek olması gibi nedenlerden dolayı gelecek vaad etmektedir. PEDOT birkaç basamakta oldukça ucuz maddeler kullanılarak sentezlenen 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)’in polimerleştirilmesi ile elde edilmektedir (Naarmann H., 1990; Heywang et al., 1992). Bu şekilde PEDOT büyük ölçekte sentezlenebilmektedir. PEDOT:PSS polimerini elde etmek için, polistiren sülfonik asit (PSS) varlığında bir oksitleyici ile oksidatif polimerizasyon sayesinde elde etmek genel bir yöntemdir (Kirchmeyer et al., 2005). PEDOT:PSS suda dağılmış halde jelimsi nano-parçacık şeklindedir. “Döngüsel kaplama (*spin coating*), inkjet printing, daldırma kaplama (*dip coating*), neşter kaplama (*doctor blade*)” tekniği ve *screen printing* gibi çözelti fazında ince film haline getirebilmesi mümkündür. Kirchmeyer ve arkadaşları PEDOT:PSS polimerinde PSS’in fonksiyonunu karşı yük dengeleme iyonu olarak açıklamışlardır. Pozitif yük ile yüklenmiş konjuge polimer PEDOT negatif yük ile yüklenmiş olan PSS ile nötr hale gelmektedir. Bu durum ayrıca PEDOT moleküllerini sulu ortam içerisinde homojen dağılmış olarak tutmaktadır.



Şekil 1.14 PEDOT:PSS sentezi ve kimyasal yapısı (Tomita, 2008).

1.6.2 PEDOT:PSS'in iletkenliği

Optoelektronik teknolojilerde kullanılan tekniklerde morfolojinin kontrolü, polimerizasyonun şartları, çeşitli karışım oranları gibi özellikler sıkça kullanılmaktadır. Örneğin, bir EDOT molekülü kullanılarak PEDOT:PSS'den oluşturulan ince film iletkenliğinin iyileştirildiği bulunmuştur. İletkenlik, PEDOT:PSS karışımına kaynama noktası sudan daha yüksek olan başka bir madde (çözücü veya katı) ilave edilerek arttırılabilmektedir (Epstein et al., 1995). Yeni karışım daha sonra döngüsel kaplama ile ince film haline getirilerek kullanılır. PEDOT:PSS iletkenliğinin arttırılması için yapılan bu işlem “ikincil katkılama etkisi” olarak bilinmektedir. Örneğin, suda dağılmış PEDOT:PSS’e sorbitol (Jonsson et al., 2003), DMSO, DMF, THF (Joo et al., 2002) gibi çeşitli organik çözücülerin eklenmesi ile iletkenlik çalışmaları yapılmıştır. PEDOT:PSS bileşiği 3:1 oranında DMSO ile karıştırıldığı zaman, iletkenlik 0.8’den 80’e (S/cm) kadar çıktığı bulunmuştur. Bu iletkenlik artışı, PEDOT:PSS’in DMSO kullanılarak katkılanması ile elektriksel özelliklerin değiştiği, farklı sıcaklıklardaki aktif enerji değerinin yükselmesinden anlaşılmıştır. Bu sonuç, katkılama ile h^+ hızının arttığını göstermiştir. Bu iletkenlik artışı da ikincil katkılama işlemi ile gözlemlenmiştir (Petr et al., 2004; Frohne et al., 2004; Meerholz et al., 2002). Yüksek kaynama noktalı alkol ve gliserol ile doplama

yapıldığında ise, PEDOT:PSS filminin yüzey potansiyelinin 0,12 eV azaldığı bulunmuştur (5,5'e den 5,4'e) (Friend et al., 2005).

Kimyasal yükseltgenme süresince zayıf bir baz kullanılması, uygun monomer karışımlarının hazırlanması ve kullanılan yükseltgeyici miktarının optimizasyonu gibi değişik yöntemlerle PEDOT:PSS iletkenliğinin artmasına katkı sağlar. Zayıf baz olarak imidazol ve yükseltgeyici olarak demir(III) *p*-toluensulfonat ($\text{Fe}(\text{OTS})_3$) kullanımının PEDOT:PSS iletkenliğini 750 S/cm yükselttiği tespit edilmiştir. Daha sonraları, metanol bağlanmış EDOT- CH_2OH monomeri kullanılarak hem yüksek iletkenlik (900 S/cm) hem de yüksek geçirgenlik (%82) değeri elde edilmiştir (Shashidhar et al., 2004). Son zamanlarda yüksek iletkenlik değerine sahip PEDOT:PSS Baytron PH 500 geliştirilmiştir (Leo et al., 2006; Tomita, 2008).

1.6.3 OLED uygulamalarında PEDOT:PSS'in boşluk iletim tabakası olarak kullanılması

Saydam iletken PEDOT:PSS polimerler optoelektronik aygıtlarda elektrot olarak kullanım için yeterli özelliklere sahiptir. PEDOT filmleri şimdiye kadar OLED uygulamalarında yaygınca kullanılmışlardır. PEDOT:PSS filmlerinin ilk uygulamalarında, ITO üzerine bir boşluk iletim tabakası (*Hole Injection Layer*) olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu tabaka sayesinde OLED'lerde daha düşük çalışma gerilimi ve yüksek taşıyıcı iletimi ile daha yüksek verim elde edilmektedir. Cao ve grubu OLED'ler için HTM olarak PEDOT:PSS'i ilk kez denemiş ve rapor etmişlerdir (Cao et al., 1997). Bu OLED yapılırken yük aktarımını artırmak için lüminesans polimer olarak poli(2-metoksi,5-(2'-etil-hekziloksi)-1,4-fenilenvinilen) (MEH-PPV) kullanılmıştır. PEDOT'un çözünürlüğü organik çözücülerde genellikle iyi değildir. Bu sayede, ITO üzerine kaplanmış PEDOT:PSS katmanı üzerine organik çözücülerde çözünen polimerik malzemelerin kaplanması mümkün olmaktadır. Cao ve arkadaşları PEDOT kullanarak yaptıkları OLED aygıtında, dış kuantum verimini %2'nin üzerinde, başlangıç lüminesans değeri 600 cd/m^2 ve yaşam süresini de 500 saat olarak bulmuşlardır. Materyaller arasındaki arayüzeyde h^+ iletimi için hesaplanan bariyer yüksekliği yalnızca 0,1 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuç iyi bir h^+

aktarımı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmadan sonra, PEDOT:PSS tabakasının kullanımı yalnızca polimer tabanlı OLED'ler için değil aynı zamanda küçük molekül tabanlı aygıtlar için de HTM olarak kullanımı standart olmaya başlamıştır (Heeger et al., 1998; List et al., 2002; Brown et al., 1999; Elschner et al., 2000). ITO kullanımı OLED'ler için çok yaygın olmasına rağmen yüzeyinin oldukça pürüzlü olduğu ve delikler/çukurlar (*pin holes*) içerdiği bilinmektedir. Bu pürüzlülük ve delikler/çukurlar OLED'lerde akımın kaybolmasına ve dolayısıyla aygıt veriminin düşmesine neden olurlar. ITO yüzeyi PEDOT:PSS ile kaplandığında ise daha düzgün hale geldiği, pürüzlülüğün ve pin hole'lerin azaldığı gösterilmiştir (Tomita, 2008)

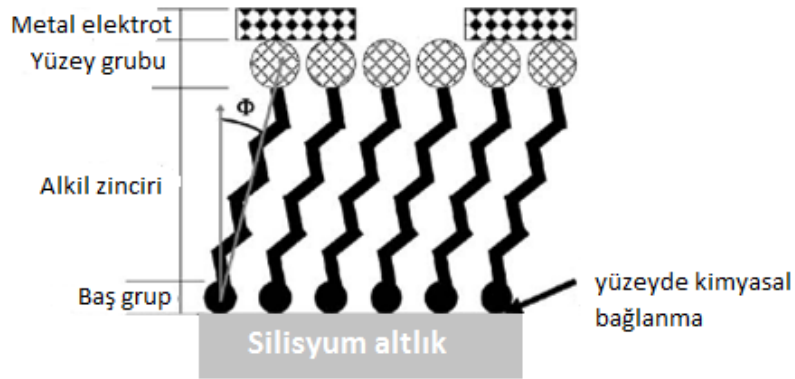
1.7 Tezin Amacı ve Kapsamı I (OLED)

Altlık (*substrate*) ve organik moleküle bağlı olarak farklı organik/anorganik heteroeklemlerde güçlü kimyasal etkileşimler birçok organik elektronik uygulamalarda gözlenmektedir. OLED aygıtlarında, h^+ taşıyıcı verimliliği en kritik parametrelerden biri olup kullanılan elektrotun iş fonksiyonuna bağlıdır. Yüksek iş fonksiyonuna sahip metal elektrotlar, h^+ yük taşıyıcılarının hareketine engel olan organik malzeme/metal elektrot arasındaki enerji engel yüksekliğini azaltmaktadır. Birçok optoelektronik uygulamalarda kullanılan ITO'nun (bir diğer adıyla şeffaf iletken cam) iş fonksiyonu ultraviyole foton spektroskopisi (UPS) ile ölçülmüş ve 4,2-4,4 eV arasında değiştiği bulunmuştur. ITO iş fonksiyonunun kimyasal işlemlerle değiştirilmesi mümkün olup bu değer 3,9-5,1 eV arasında tutulabilmektedir. Son yıllarda birçok çalışmanın odak noktalarından birisi ITO yüzeyinin farklı yöntemler uygulanarak değiştirilmesi ve böylece iş fonksiyonunun istenilen seviyelere çekilebilmesi üzerine yapılmaktadır. Ayrıca yapılan farklı çalışmalarda, ITO üzerine kaplanan tek tabaka organik bileşikler (SAM molekülleri) ile kimyasal etkileşime girerek daha düşük iş fonksiyon değerlerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu özelliklerden yola çıkarak ITO yüzeyinin SAM tekniği ile modifiye edilmesi, organik/metal arayüzeyinde gerçekleşen yük transferini inhibe edecek tuzakların oluşumunu azalttığı ve böylece yük transferini yükselttiği tespit edilmiştir (Brütting, 2005). İletken polimerler içerisinde PEDOT:PSS, çözelti formunda kolaylıkla işlenebilir olması, ince film yüzeyinin

düzgün olması ve yüksek redoks kararlılığına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı öne çıkan malzemelerden birisidir. SAM kullanılarak ITO'nun iş fonksiyon değeri 4,8-5,2 eV arasında kalacak şekilde değiştirilebilir. Bu değer özellikle OLED uygulamalarında HTL olarak kullanılan materyaller için uygundur (Koch et al., 2003; Bradley et al., 2005; Koch et al., 2006). Buna örnek olarak elektropolimerleşme ile PEDOT:PSS ince filmin iş fonksiyonunda 1 eV den fazla büyüklükte değişme gözlenmiştir (Meerholz et al., 2002). Ayrıca UV ışığına maruz kalan PEDOT:PSS ince filminin iş fonksiyonunda ve iletkenliğinde artış gözlenmiştir (Lin et al., 2007). Organik malzemeler/anorganik metal arayüzeyinde gerçekleşen işleyişler henüz organik/organik arayüzeyin anlaşılması için yeterli değildir. Fakat organik/anorganik arayüzeyinde oluşan elektronik dipol tabakası PEDOT:PSS/organik arayüzeyinde de ortaya çıkmakla birlikte dipollerin büyüklüğü ve enerji seviyelerinin denge haline gelmesi farklı olabilmektedir. Buna örnek olarak altın ve PEDOT:PSS metalik malzemelerin iş fonksiyonları aynı olmasına rağmen, PEDOT:PSS üzerine kaplanmış bazı organik yarıiletkenler arasında arayüzeyde oluşan h^+ yük taşıyıcı engel yüksekliği altın-metal elektrota göre çok daha küçüktür. PEDOT:PSS pek çok yararlı özelliği (iletkenliğinin diğer metallere göre düşük olmasına rağmen, arayüzeyde oluşan kimyasal bağlanmalar, geçirgen yapıda olması, işleme kolaylığı, yükseltgenmiş halde iken gösterdiği yüksek kararlılık ve ince film üzerinde gerçekleştirilen ısıtma işlem sıcaklığının düşük olması) nedeni ile organik yarıiletken tabanlı bir çok uygulamada anot elektrotu olarak kullanılmaktadır (Lin et al., 2007; Joo et al., 2002; Kahn et al., 2006).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, PEDOT:PSS iletken polimer malzemenin yerini alabilecek alternatif yapılar üzerinedir. Özellikle metal elektrot ile organik yarıiletken arasında yük taşıyıcı transferini arttırmaya yönelik olarak SAM tekniğinin kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır. Bu teknik organik tabanlı OLED, transistör ve güneş hücresi çalışmalarında yoğun şekilde uygulanmaktadır. SAM tekniğinin uygulanabilmesi için, özellikle h^+ yük taşıyıcı transferini kolaylaştıran, yüksek yükseltgenme potansiyel değerlerine sahip moleküler yapılar sentezlenmektedir. SAM molekülleri Şekil 1.15'de gösterildiği gibi baş grup, alkil grup ve fonksiyonel grup olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır. Baş grup molekülleri altlığın özelliğine göre değişmekle

birlikte, silan molekülleri (RSiX_3 ; X: Cl, OMe, OEt), organik metaller (RLi, RMgX), alkoller (ROH) ve asidik (COOH , SO_3H , PO_3H) olmak üzere üç ana sınıfta toplanabilmektedir. SAM molekülleri, üzerine kaplanacağı altlıkların yüzeyinde bulunan gruplar ile kimyasal bağ yaparak onların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Böylece yüzeye kaplanan SAM molekülleri metal/organik yarıiletken arayüzeyinin daha iyi eşleşmesini sağlar. Alkil gruplar ise moleküller arasındaki van der Waals kuvvetlerini etkileyerek SAM moleküllerinin yüzey üzerindeki dizilim açılarını değiştirir ve böylece düzenli bir örgü oluşmasını sağlar. Fonksiyonel gruplar konjüge yapıya sahip organik moleküllerden oluşmakta ve yük aktarımı bu molekül yapılar üzerinden daha kolay gerçekleşmektedir. ITO yüzey üzerinde bulunan oksit (XO_2) tabaka ıslak aşındırma (*wet etching*) ya da oksijen plazma teknikleri ile aktif hale getirilirler. ITO yüzeyindeki hidroksil grupları ile SAM molekülündeki asidik fonksiyonel gruplar, çözelti içerisinde, kendiliğinden kuvvetli kimyasal bağ (ester bağı) yaparak yüzey üzerinde düzgün bir şekilde dizilirler (Aswal et al., 2006). Böylece, SAM moleküllerinin ITO yüzeyine tek katman olarak dizilmesiyle ITO'nun iş fonksiyonu, PEDOT:PSS de olduğu gibi, 5,0-5,5 eV arasındaki değerlere kaydırılır ve böylece HTM katmanından gelen potansiyel engel yüksekliği azalır.



Şekil 1.15 Silisyum altlık üzerine kaplanan SAM molekülünün farklı kısımlarını gösteren şematik diyagram. Burada Φ , SAM molekülünde bulunan alkil zincirinin yüzey normali ile yaptığı açıdır (Aswal et al., 2006).

Doktora tezinin bu kısmında ITO yüzeyine SAM tekniği ile kaplanabilen karboksilik asit grubuna sahip yeni moleküller sentezlenmiştir. Tezin bu bölümünün amaçlarından ilki döngüsel voltammetri ile modifiye edilmiş ve

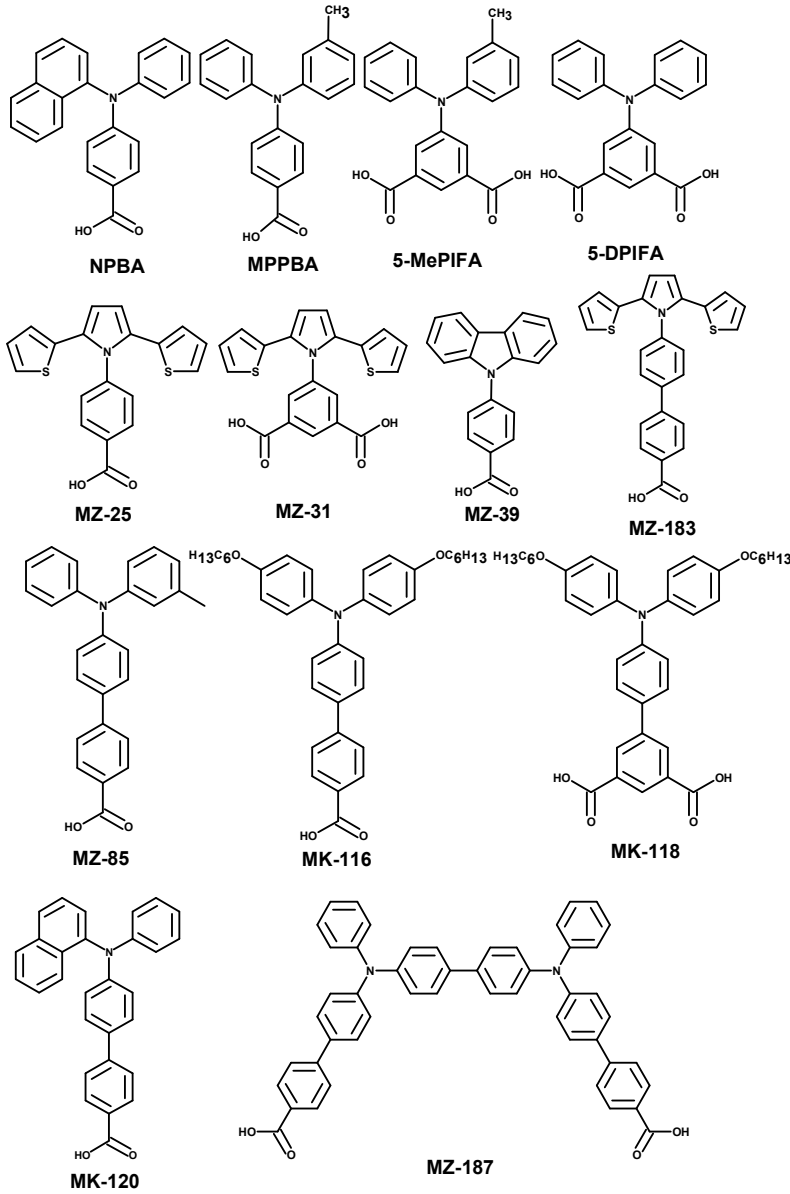
edilmemiş ITO yüzeyinin HOMO enerji seviyelerini belirlemek ve farklı donör grubu içeren karboksilik asit türevleri kullanılarak hazırlanan SAM molekülerinin OLED'deki yük transferine etkisini araştırmaktır. Deneysel sonuçlar bize yük transferindeki bu iyileşmenin OLED aygıtlarının performansını arttırdığını göstermiştir.

2. DENEYSEL KISIM I (OLED)

2.1 Sentezlenen Bileşikler

Bu tez kapsamında OLED yapımında kullanılacak, her biri en az üç basamakta olmak üzere, 13 tane organik bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin isimleri aşağıda verilmiş ve moleküler yapıları da gösterilmiştir.

- 4-[1-Naftil(fenil)amino]benzoik asit (NPBA)
- 4-[(3-Metilfenil)fenilamino]benzoik asit (MPPBA)
- 5-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]izoftalik asit (5-MePIFA)
- 5-[(Difenil)amino]izoftalik asit (5-DPIFA)
- 4-(2,5-Di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)benzoik asit (MZ-25)
- 5-(2,5-Di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)izoftalik asit (MZ-31)
- 4-(9*H*-Karbazol-9-il)benzoik asit (MZ-39)
- 4'-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit (MZ-85)
- 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilik asit (MK-116)
- 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilik asit (MK-118)
- 4'-[1-Naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit (MK-120)
- 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)bifenil-4-karboksilik asit (MZ-183)
- 4',4''-[Bifenil-4,4'-di-il-bis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilik asit (MZ-187)

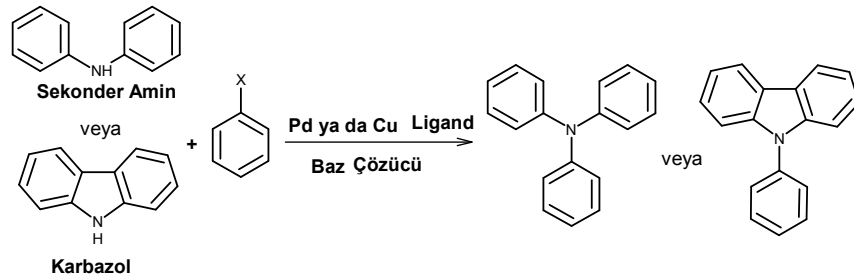


Şekil 2.1 OLED yapımında kullanılan 13 tane bileşiğin moleküler yapıları.

2.2 Sentez Yöntemi

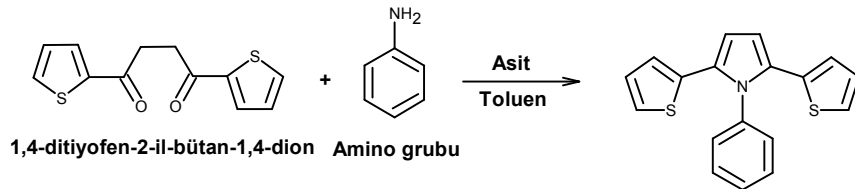
Bu tez kapsamında sentezlenen triarilamin, SNS ve karbazol türevleri aşağıda genel hatlarıyla verilen metot kullanılarak sentezlenmiştir. Triarilamin ve karbazol türevleri için *Buchwald–Hartwig* yöntemi uygulanmış iken SNS türevleri için *Paal-Knorr* yöntemi uygulanmıştır. Triarilamin tepkimelerinde başlangıç malzemesi olarak birincil ya da ikincil amin, karbazol tepkimelerinde ticari olarak satılan karbazol bileşiği kullanılmıştır. Bu tepkimeler için haloaromatik (X = Br, I) reaktiflerinden başlanmıştır. Bromlu tepkimeler için

palladyum türevi, iyotlu tepkimeler için ise bakır katalizörünün kullanılması tepkimenin verimi açısından daha etkili olmuştur. Tepkimelerde kullanılan katalizör türüne bağlı olarak farklı ligand ve baza ihtiyaç duyulmuştur. Özellikle triarilamin tepkimelerinde çözücü seçimi çok önemli olmuştur. Toluen, THF ve dioksan gibi polaritesi yüksek olan çözücüler kullanılmıştır. Şekil 2. 2’de triarilamin ve karbazol sentezleri için kullanılan genel tepkime denklemi verilmiştir.



Şekil 2.2 Triarilamin ve karbazol bileşiklerinin genel tepkime denklemi.

Bu tezde SNS bileşiklerinin sentezi aşağıdaki yöntemle yapılmıştır. Bu yöntem literatürde *Paal-Knorr* yöntemi olarak bilinmektedir. 1,4-Ditiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ve aromatik amino türevlerinin asit katalizörü eşliğinde tepkimeye girmeleri sonucunda SNS ana yapısı oluşmuştur. Burada en önemli çıkış maddesi 1,4-ditiyofen-2-il-bütan-1,4-dion türevidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi çözücü en önemli faktördür. Toluen SNS tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan çözücüdür. Örneğin SNS tepkimesi THF ile yapılırsa verim yaklaşık %20'lere kadar düştüğü görülmüştür.



Şekil 2.3 SNS bileşiklerinin genel sentez yöntemi.

Triarilamin ve karbazol sentezleri yapılırken öncelikle amin-karbazol bileşiği ve halojenli aromatik bileşik kuru tolueen içine konuldu. Bileşiklerin

çözünmesi gerçekleştiikten sonra ortama sırasıyla baz, katalizör ve ligand eklendi. Bu tepkimelerde ligand ekleme işlemi çok hızlı gerçekleştirildi. Daha sonra sıcaklık 120 °C getirildi ve belirli zamanlarda ince tabaka kromatografisi yapılarak tepkime takip edildi. Tepkime karışımı birgün boyunca bu sıcaklıkta bırakıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çeşitli çözücü ve su karışımı ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra kromatografik tekniklerle saflaştırıldı.

SNS sentezleri yapılırken ise öncelikle 1,4-ditiyofen-2-il-bütan-1,4-dion ve amino grubu içeren bileşikler kuru tolueen içine konuldu. Bileşiklerin çözünmesi gerçekleştiikten sonra ortama asit (genellikle *para*-tolueen sulfonik asit, PTSA) eklendi. Sıcaklık 120 °C getirildi ve belirli zamanlarda ince tabaka kromatografisi yapılarak tepkime takip edildi. Tepkime karışımı yaklaşık 12-18 saat süreyle bu sıcaklıkta tutuldu ve sonrasında oda sıcaklığına soğutuldu. Çeşitli çözücü ve su karışımı ile elde edilen tepkime karışımı birkaç kez ekstrakte edildi. Elde edilen ham ürün daha sonra kromatografik tekniklerle saflaştırıldı.

Elde edilen son ürünlerin moleküler yapıları, ¹H NMR için Bruker DPX-400 cihazı (400 MHz) ve FT-IR ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR spektrometresi kullanılarak aydınlatıldı. Tüm örneklerin FT-IR ölçümleri KBr kullanılarak alındı. UV-vis ölçümleri Analytic JENA S 600 UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak yapıldı. Elektrokimyasal davranışların belirlenmesinde CH Instruments 660B model potansiyostat kullanıldı. Yüzey özelliklerinin belirlenmesinde Ambios Q-Scope 250 instrument kullanıldı.

2.3 Materyal

N-Fenil-1-naftilamin, 3-metil-*N*-fenilanilin, *N,N'*-bis(4-bromofenil)-*N,N'*-difenilbifenil-4,4'-diamin, *N,N'*-difenilbenzidin, bromoheksan, trimetoksiborat, iyodofenol, *n*-butillityum (1,6 M), trifenil fosfin, sodyum *tert*-butoksit, palladyum(II) asetat, piperidin, dimetoksietan, tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), asetonitril bileşikleri Fluka firmasından; potasyum karbonat ve tolueen Merck firmasından ve tri-*tert*-butil fosfin Acros firmasından temin edildi. Tepkimelerde kullanılan çözücüler ön işleminden geçirilerek saflaştırıldı. Çözücülerini kurutmak için genellikle kalsiyum klorür

kullanıldı. İnce tabaka kromatografisi için (TLC) Silica gel 60 F254 (Merck: 105554) tabakası kullanıldı. Kolon kromatografisi veya diğer saflaştırma işlemlerinde kullanılan çözücüler damıtılarak kullanıldı.

2.4 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları

2.4.1 4-[1-Naftil(fenil)amino]benzoik asit sentezi (NPBA)

Birinci Aşama: Etil 4-[1-naftil(fenil)amino]benzoat sentezi

İki boyunlu balona 1-naftil(fenil)amin (6,44 mmol; 1,4 g), etil 4-iyodobenzoat (7 mmol; 1,97 g) ve susuz asetamid (20 ml) konuldu. Oluşan çözeltiye, sırasıyla, K_2CO_3 (22 mmol; 3,08 g) ve CuI (7 mmol; 1,3 g) eklendi. Balon yağ banyosu ile ısıtılmaya başlandı ve sıcaklık 50 °C ulaşınca tepkime ortamına 18-crown-6 (0,28 mmol; 49 mg) eklendi. Yağ banyosunun sıcaklığı kademeli olarak artırılarak 150 °C getirildi. Balon içeriği bu sıcaklıkta ve geri soğutucu altında 36 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışıma saf su (50 ml) eklendi ve çözelti CH_2Cl_2 ile ekstrakte (3x50 ml) edildi. Organik fazlar birleştirildi ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Toplanan ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ($CHCl_3$ /hekzan, 3:1)

İkinci Aşama: Esterin hidrolizi ile sodyum 4-[1-naftil(fenil)amino]benzoat sentezi

İki boyunlu balona etil 4-[1-naftil(fenil)amino]benzoat (0,8 mmol; 294 mg) bileşiği kondu. Üzerine THF (5 ml) ve metanol (5 ml) eklenerek çözünmesi sağlandı. Oluşan karışımın üzerine NaOH çözeltisi (2 N, 10 ml) ilave edildi. Balon içeriği 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Toplanan ham ürün saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı.

Üçüncü Aşama: 4-[1-naftil(fenil)amino]benzoik asit sentezi

25 ml hacimli balona bir önceki tepkimeden elde edilen sodyum 4-[1-naftil(fenil)amino]benzoat (240 mg) suda çözüldü ve üzerine formik asit (0,1 M; 4,6 ml) çözeltisi damla damla eklendi. Bu esnada katı beyaz maddelerin çöktüğü gözlemlendi. Oluşan heterojen karışım etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu (beyaz katı madde).

4-[1-Naftil(fenil)amino]benzoik asit; [NPBA], ^1H NMR (CDCl_3): (ppm), 7,92 (d,1H), 7,86 (t, 2H), 7,78 (d,1H), 7,48 (d,1H), 7,45 (s,1H), 7,36 (t,1H), 7,33 (t, 4H), 7,18 (t, 2H), 7,02 (d,1H), 6,68 (t, 2H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3437; $\text{C}=\text{O}$, 1670; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3070; ($\text{C}=\text{C}-\text{Ph}$), 1605 ve 1489.

2.4.2 4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]benzoik asit sentezi (MPPBA)

Kuru toluen içerisindeki *N*-(3-metilfenil)-*N*-fenilamin (1,1 g; 6,4 mmol) ve etil 4-bromobenzoat (1,3 g; 6 mmol) çözeltisine sırasıyla *t*-BuONa (0,75 g; 7 mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0,12 g; 0,5 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,056 g; 0,25 mmol) eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca 120 °C’de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye saf su (40 mL) ilave edildi ve etil asetat (40 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı (silika jel, diklorometan: *n*-hekzan, 1:1). Yağimsı açık kahverengi etil 4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]benzoat elde edildi (1,21 g, %60). Daha sonra iki boyunlu balonda bulunan NaOH (2 N, 5 eq) çözeltisine 4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]benzoat (1 eq) kondu. 0 °C’de üzerine THF (5 ml) ve metanol (5 ml) eklenerek (1:1) çözünmesi sağlandı. Balon içeriği 12 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve balona su eklenerek yeniden çözüldü. Ham ürün formik asit ile asitlendirildi. Daha sonra etilasetat ile ekstrakte (3x25 ml) edildi. Organik çözücü Na_2SO_4 ile kurutuldu. Çözgen uçurulduktan sonra, herhangi bir saflaştırma yapmadan MPPBA saf olarak elde edildi (beyaz katı madde).

4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]benzoik asit; [MPPBA], ^1H NMR (CDCl_3): 7.91 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.21 (t, 2H), 7.16–7.11 (m, 2H), 6.98 (m,

5H), 2.29 (s, 3H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3440; $\text{C}=\text{O}$, 1676; ($\text{C}-\text{H}$ alifatik) 2969, 2963; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1584 ve 1468.

2.4.3 5-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]izoftalik asit sentezi (5-MePIFA)

Dimetil 5-iyodobenzen-1,3-dikarboksilat (0,5 g; 1,56 mmol) ve 3-MeDPA (0,29 g; 1,56 mmol) iki boyunlu balona kondu. Sonra balona sırasıyla *t*-BuONa (0,18 g; 1,87 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,033 g; 36 μmmol) ve $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0,032 g; 36 μmmol) eklendi ve ortama kuru toluen (2,5 mL) ilave edildi. Balon bir yağ banyosunda sıcaklık 100 °C'ye ayarlandı ve tepkime karışımı bu sıcaklıkta bir gece bırakıldı. Balon oda sıcaklığına soğuduktan sonra üzerine amonyak çözeltisi (1 N, 15 mL) ilave edilerek (30 dk) karıştırıldı. Karışım CHCl_3 (50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün üzerine etanol (18 mL) ve NaOH çözeltisi (1 N, 18 mL) eklendi ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine saf su (22 mL) ve HCl (1 M, 22 mL) eklendi. Çöken katı maddeler süzülerek toplandı, vakum altında (50 °C) bir gece kurutuldu (sarı katı madde).

5-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]izoftalik asit; [5-MePIFA], ^1H NMR (DMSO): 13.20 (s, 2H), 8.47 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.13 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.62 (t, 3H), 7.36 (t, 2H), 7.24 (t, 1H), 7.12 (m, 1H), 6.95 (m, 1H), 2.43 (s, 3H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3300; $\text{C}=\text{O}$, 1688; ($\text{C}-\text{H}$, alifatik), 2863; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3033; $-\text{C}=\text{C}-$, 1688; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1587 ve 1493.

2.4.4 5-(Difenil)amino]izoftalik asit sentezi (5-DPIFA)

Dimetil 5-iyodobenzen-1,3-dikarboksilat (0,5 g; 1,56 mmol) ve DPA (0,26g; 1,56 mmol) iki boyunlu balona kondu. Sonra balona sırasıyla *t*-BuONa (0,18 g; 1,87 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,033 g; 36 μmmol) ve $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0,032 g; 36 μmmol) eklendi ve ortama kuru toluen (2,5 mL) ilave edildi. Balon bir yağ banyosunda sıcaklık 100 °C'ye ayarlandı ve tepkime karışım bu sıcaklıkta bir gece bırakıldı. Karışım oda sıcaklığına soğuduktan sonra üzerine amonyak

çözeltilisi (1 N, 15 mL) ilave edilerek (30 dk) karıştırıldı. Karışım CHCl_3 (50 mL) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürünün üzerine etanol (18 mL) ve NaOH çözeltisi (1 N, 18 mL) eklendi ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım üzerine saf su (22 mL) ve HCl (1 M, 22 mL) eklendi. Çöken katı maddeler süzülerek toplandı, vakum altında (50 °C) bir gece kurutuldu (sarı katı madde).

5-(Difenil)amino]izoftalik asit; [5-DPIFA], ^1H NMR (DMSO): 13.24 (s, 2H), 8.54 (s, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.06 (t, 1H), 7.65 (t, 3H), 7.40 (t, 4H), 7.12 (m, 2H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3300; $\text{C}=\text{O}$, 1670; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3050; $-\text{C}=\text{C}-$, 1693; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1588 ve 1493.

2.4.5 4-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)benzoik asit sentezi (MZ-25)

Birinci Aşama: 1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion sentezi (MZ-14)

AlCl_3 (16 g; 0.12 mol), 50 ml CH_2Cl_2 içerisine, argon atmosferi altında ilave edildi ve ortam sıcaklığı 0 °C ye soğutuldu. Daha sonra tiyofen (9,61 ml; 0,12 mol), ve süksinil diklorür bileşiğinin (5,51 ml; 0,05 mol) 15 ml CH_2Cl_2 içerisindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü gözlemlendi ve bu karışım 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre bitiminde tepkime karışımı 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya döküldü ve 2 saat daha karıştırıldı (bu sırada çözelti renginin yeşile döndüğü gözlemlendi). Sırasıyla 2 M HCl, su ve NaHCO_3 ile yıkanan tepkime karışımı MgSO_4 ile kurutuldu. CH_2Cl_2 uzaklaştırılması ile yeşil renkte elde edilen ham ürün EtOH ile kristallendirilerek saflaştırıldı (beyaz katı madde).

1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion; [MZ-14], ^1H NMR (CDCl_3): 7.80 (dd, 2H), 7.63 (dd, 2H), 7.13 (dd, 2H), 3.38 (s, 4H)

İkinci aşama: 1-(4-İzosiyanofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol sentezi (MZ-19)

Tek boyunlu bir balonda, 1,4-di-2-tiyenilbütan-1,4-dion (0,5 g; 2 mmol), *p*-siyanoanilin (0,26 g; 2,2 mmol) ve *p*-toluensülfonik asit (6,8 mg; 0,4 mmol) 60 ml kuru tolueen içerisinde “Dean-Stark” tuzağı kullanılarak kaynatıldı. TLC yöntemi ile takip edilen tepkime, ortamda çıkış bileşikleri tükenene kadar devam ettirildi. Tepkime sonunda tolueen vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (açık kahverengi katı madde).

1-(4-İzosiyanofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol; [MZ-19], ¹H NMR (CDCl₃): 7.67 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 6.86 (t, 2H), 6.53 (s, 4H).

Üçüncü aşama: 4-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)benzoik asit sentezi (MZ-25)

Tek boyunlu bir balonda, MZ-19 (0,32 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Kahverengi partiküllerin oluştuğu gözlemlendi. Sinterli huni ile katı madde toplanarak vakum (50 °C) altında kurutuldu (kahverengi katı madde).

4-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)benzoik asit; [MZ-25], ¹H NMR (DMSO): 8.02 (d, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.65 (d, 2H), 6.57 (s, 2H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): –OH, 3317; C=O, 1670; C=C–H, 3069; –C=C–, 1609; (C=C, Ph) 1580 ve 1436.

2.4.6 5-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalik asit sentezi (MZ-31)

Birinci aşama: Dimetil 5-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalat sentezi (MZ-29)

Tek boyunlu bir balonda, MZ-14 (0,5 g; 2 mmol), dimetil 5-aminoizoftalat (0,39 g; 2,2 mmol) ve *p*-toluensülfonik asit (6,8 mg; 0,4 mmol) 60 ml kuru tolueen içerisinde “Dean-Stark” tuzağı kullanılarak kaynatıldı. TLC yöntemi ile takip edilen tepkime, ortamda çıkış bileşikleri tükenene kadar devam ettirildi.

Tepkime sonunda toluen vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (açık sarı katı madde).

Dimetil 5-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalat: [MZ-29], ¹H NMR (CDCl₃): 8.76 (s, 1H), 8.16 (d, 2H), 6.81 (d, 2H), 6.57 (t, 2H), 6.55 (s, 4H), 3.92 (s, 6H).

İkinci aşama: 5-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalik asit sentezi (MZ-31)

Tek boyunlu bir balonda, MZ-29 (0,42 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Sarı partiküllerin oluştuğu gözlemlendi. Sinterli huni ile katı madde toplanarak vakum altında kurutuldu (sarı katı madde).

5-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)izoftalik asit; [MZ-31], ¹H NMR (DMSO): 8.56 (s, 1H), 7.98 (d, 2H), 7.30 (t, 2H), 6.89 (t, 2H), 6.72 (d, 2H), 6.62 (s, 2H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): –OH, 3354; C=O, 1696; C=C–H, 3069; C=C, 1596; (C=C–Ph), 1580 ve 1452.

2.4.7 4-(9*H*-Karbazol-9-il) benzoik asit sentezi (MZ-39)

Birinci aşama: 9-(4-Siyanofenil)-9*H*-karbazol sentezi (MZ-37)

Üç boyunlu balondaki susuz DMF içine sırasıyla karbazol (2 g; 12 mmol) 4-bromobenzonitril (1,8 g; 10 mmol), K₂CO₃ (3,8 g; 28 mmol) ve CuI (152 mg; 0,8 mmol) eklendi. Çözelti sıcaklığı 50 °C ulaşınca 18-crown-6 (214 mg; 0,8 mmol) ilave edildi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 120 °C de 22 saat karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (45 ml) ve etilasetat (45 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, Hekzan/CH₂Cl₂ 2:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (kirli

beyaz). Ham ürün saflaştırılmadan bir sonraki aşama olan hidroliz tepkimesine geçildi.

İkinci aşama: 4-(9H-Karbazol-9-il) benzoik asit sentezi (MZ-39)

Tek boyunlu bir balonda, MZ-37 (0,27 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Beyaz partiküllerin oluştuğu gözlemlendi. Sinterli huni ile katı madde toplanarak vakum altında kurutuldu (beyaz katı madde).

4-(9H-Karbazol-9-il) benzoik asit; [MZ-39], ¹H NMR (DMSO): 8.27 (t, 4H), 7.80 (d, 2H), 7.51 (m, 4H), 7.35 (t, 2H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): –OH, 3292; C=O, 1696; C=C–H, 3050; –C=C–, 1609; (C=C, Ph) 1580 ve 1436.

2.4.8 Metil 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat sentezi (MZ-85)

Birinci Aşama: (4-Bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin sentezi

CuI (0,57 g; 3 mmol) ve 1,10-fenantrolin (0,54 g; 3 mmol) iki boyunlu balona kondu ve vakum altında 120 °C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. Daha sonra balona sırasıyla 3-MeDPA (5,5 g, 30 mmol), 1-bromo-4-iyodobenzen (10,18 g; 36 mmol) ve kuru p-ksilen (50 mL) eklenerek tepkime karışımının sıcaklığı 150 °C'ye getirildi. Bu sıcaklıkta balona KOH tozu (7,3 g; 130 mmol) eklendi ve ardından 20 saat geri soğutma yapıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutularak üzerine glasiyel asetik asit (30 mL) eklendi. Elde edilen karışım toluen (3x40 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar birleştirildi. Bu faz önce doygun NaHCO₃ (50 mL) ve ardından tuzlu su (50 mL) ile yıkandı. Ayrılan organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi sıvı CH₂Cl₂:n-hekzan (2:1) çözücü karışımı ile kısa silika jel kolondan geçirilerek ön saflaştırmaya tabi tutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kazanılan ham ürün az miktarda CH₂Cl₂ ile çözüldü ve metanol ilavesi ile çöktürülerek saf madde elde edildi (beyaz katı madde).

(4-Bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin; ^1H NMR (CHCl_3): 8.56 (s, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.22 (t, 2H), 7.12 (t, 1H), 7.05 (d, 2H), 6.99 (t, 1H), 6.93 (dd, 2H), 6.87 (m, 2H), 2.26 (s, 3H).

İkinci Aşama: Metil 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat sentezi

15 dk süreyle susuz etanol (15 mL) içerisinde Ar gazı geçirildi ve üzerine (4-bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin (338 mg) eklendi. Aminin çözünmesi için balon ısıtıldı. Elde edilen amin çözeltisine $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mg) eklendi ve çözelti 10 dk karıştırıldıktan sonra üzerine boranik asit esteri (315 mg) eklendi. Balon ısıtılarak sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye getirildi. Tepkime bu sıcaklıkta gece boyu karıştırıldı ve süre bitiminde organik çözücü uçuruldu. Elde edilen ham ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n}$ -hekzan (1:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkteki koyu kıvamlı sıvı madde üzerine NaOH (1 N, 18 mL) çözeltisi ilave edildi ve karışım 15 saat süreyle kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımın organik çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Balona saf su (22 mL) eklendi ve daha sonra üzerine damla damla HCl (1 M, 22 mL) çözeltisi ilave edilerek asitlendirildi.

Metil 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat; [MZ-85], ^1H NMR (CHCl_3): 8.16 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.17 (t, 1H), 7.14 (dd, 4H), 7.05 (t, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 2.28 (s, 3H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3453; $\text{C}=\text{O}$, 1686; $\text{C}-\text{H}$, alifatik, 2900; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3035; $\text{C}=\text{C}$, Ph, 1597 ve 1489.

2.4.9 4'-[1-Naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MK-120)

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,045 g; 0,2 mmol) ve DPPF (0,22 g; 0,4 mmol) iki boyunlu balona kondu ve 15 dk oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra balona sırasıyla *N*-fenil-1-naftilamin (1 g; 4,6 mmol), dibromobenzen (1,44 g; 6 mmol) ve kuru toluen (13 mL) eklendi ve karışımın sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ oluncaya kadar balon yağ banyosu üzerinde ısıtıldı. Bu sıcaklığa ulaşıncaya balona *t*-BuONa (0,576 g; 6

mmol) eklendi ve ardından karışım 20 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine glasiyel asetik asit (30 mL) eklendi. Elde edilen karışım CH_2Cl_2 (3x15 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar birleştirildi. Bu faz önce doy. NaHCO_3 (50 mL) ve ardından tuzlu su (50 mL) ile yıkandı. Ayrılan organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi sıvı ürün CH_2Cl_2 :n-hekzan (2:1) çözücü karışımı ile kısa silika jel kolondan geçirilerek saflaştırmaya tabi tutuldu. Kolon yapıldıktan sonra beyaz katı maddenin oluştuğu gözlemlendi ve bir sonraki basamağına geçildi.

İkinci Aşama: Metil 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (16 ml) içine *N*-(4-bromofenil)-*N*-fenilnaphthalen-1-amin (374 mg; 1 mmol), [4-(metoksikarbonil)fenil]boronik asit (180 mg; 1 mmol), $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ (17 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde 2 mL K_2CO_3 (1M) eklenerek 22 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (45 ml) ve CH_2Cl_2 (45 ml) eklenerek bir kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH_2Cl_2 :hekzan 2:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (kirli beyaz katı madde).

Metil 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat; ^1H NMR (CHCl_3): 8.13 (d, 2H), 8.06 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.49 (d, 4H), 7.42 (dd, 2H), 7.29 (t, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 3.95 (s, 3H).

Üçüncü aşama: 4'-[1-Naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MK-120)

Tek boyunlu bir balonda, metil 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat (0,27 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Beyazımsı partiküllerin oluştuğu gözlemlendi. Sinterli huni ile katı madde toplanarak vakum altında kurutuldu (beyazımsı katı madde).

4'-[1-Naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilik asit; [MK-120], ^1H NMR (CHCl_3): 8.13 (d, 2H), 7.96 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.64 (d, 2H), 7.49 (m, 4H), 7.38 (t, 2H), 7.25 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 6.99 (t, 1H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3450; $\text{C}=\text{O}$, 1686; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3040; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1534 ve 1492.

2.4.10 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MK-116)

Birinci Aşama: 1-(Hekziloksi)-4-iyodobenzen sentezi

İki boyunlu balona sırasıyla 4-iyodofenol (18 g; 81 mmol), potasyum karbonat (15,8 g; 113 mmol), 18-crown-6 (4,3 g; 16 mmol) ve 250 ml susuz aseton konuldu. Sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye gelince tepkime karışımına bromohekzan (15,7 ml; 113 mmol) eklendi. Karışım bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan tepkime, dietileter ve H_2O kullanılarak ekstrakte edildi. Tepkime karışımı Na_2SO_4 ile kurutularak sonra organik kısım uçuruldu. Uçurulan madde CH_2Cl_2 /Hekzan ile saflaştırıldı (saydam sıvı).

1-(Hekziloksi)-4-iyodobenzen; ^1H NMR (CHCl_3): 7.57 (d, 2H), 6.70 (d, 2H), 3.95 (t, 2H), 1.37 (m, 8H), 0.92 (t, 3H).

İkinci Aşama: 4-Bromo-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin sentezi

Üç boyunlu balondaki susuz toluen içine 4-bromoanilin (4,34 g; 25,2 mmol), 1-(hekziloksi)-4-iyodobenzen (19 g; 63 mmol) ve sırasıyla KOH (22 g; 403 mmol), CuI (0,78 g; 4,05 mmol), fenantrolin (0,73 g; 4,05 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 22 saat karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (45 ml) ve etilasetat (45 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, Hekzan/ CH_2Cl_2 3:1) vakumlu etüvde ($50\text{ }^\circ\text{C}$) kurutuldu (açık sarı sıvımsı madde).

4-Bromo-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin; ^1H NMR (CHCl_3): 7.27 (d, 2H), 7.03 (s, 4H), 6.85 (d, 6H), 3.94 (t, 4H), 1.81 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.37 (m, 8H), 0.96 (t, 6H).

Üçüncü Aşama: (4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit sentezi

İki boyunlu balona alınan 4-bromo-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin (2 g; 3,81 mmol) bileşiği susuz THF içinde (10 mL) çözöldü ve çözelti -78°C 'ye soğutuldu. Üzerine *n*-BuLi (1,6 M; 3,8 mL; 6,11 mmol) eklendi. Karışım 1 saat süreyle -78°C 'de karıştırıldı. Karışım bu sıcaklıkta tutulurken üzerine B(OMe)_3 (0,92 g; 4 mmol) damla damla eklendi. Kendi haline bırakılan karışımı oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelmiş tepkimenin üzerine kontrollü bir şekilde H_2O eklenerek Et_2O ile ekstrakte edildi. Organik çözgen vakum altında uçuruldu. Daha sonra CH_2Cl_2 /Hekzan çözgen karışımı kullanılarak saflaştırıldı (beyaz katı madde).

4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit; ^1H NMR (DMSO): 7.68 (s, 2H), 7.58 (d, 2H), 6.98 (d, 4H), 6.86 (d, 4H), 6.67 (d, 2H), 3.90 (t, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 1.27 (m, 8H), 0.86 (t, 6H).

Dördüncü Aşama: Metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilat sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 mL) içine 4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (245 mg; 0,5 mmol), metil 4-iyodobenzoat (130 mg; 0,5 mmol), $\text{Pd(PPH}_3)_4$ (17 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50°C ye geldiğinde 2 mL K_2CO_3 (1M) eklenerek 20 saat 90°C 'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (30 mL) ve CH_2Cl_2 (30 mL) eklenerek ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözöcö uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH_2Cl_2 :hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50°C) kurutuldu (yeşil yağimsı madde).

Metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilat; ^1H NMR (CDCl_3): 8.10 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.11 (d, 4H), 7.01 (d, 2H), 6.87 (d, 4H), 4.43 (m, 3H), 3.97 (t, 4H), 1.89 (m, 4H), 1.51 (m, 12H), 0.99 (m, 6H)

Beşinci Aşama: Metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilatın asitlendirmesi

Tek boyunlu bir balonda, metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilat (0,12 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Yeşil renkte partiküllerin oluştuğu gözlemlendi (yeşil katı madde).

4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilik asit (MK-116); ^1H NMR (CDCl_3): 7.79 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 6.87 (d, 4H), 6.77 (d, 2H), 6.69 (d, 4H), 3.81 (t, 4H), 1.71 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.32 (m, 8H), 0.89 (t, 6H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3465; $\text{C}=\text{O}$, 1691; ($\text{C}-\text{H}$, alifatik), 2932 ve 2858; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3037; $-\text{C}=\text{C}-$, 1600; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1506 ve 1473; $\text{C}-\text{O}$, 1239.

2.4.11 4'-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilik asit sentezi (MK-118)

Bu bileşiğin sentezinde kullanılan 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit MK-116 sentezinde detaylıca anlatılmıştır.

Dördüncü aşama: Dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilat sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit (245 mg; 0,5 mmol), dimetil 5-iyodoisofthalat (160 mg; 0,5 mmol), $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ (17 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50°C 'ye geldiğinde 2 mL K_2CO_3 (1M) eklenerek 26 saat 90°C 'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (35 ml) ve CH_2Cl_2 (35 ml) eklenerek bir kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon

kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (yeşil yağimsı madde).

Dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilat; ¹H NMR (CDCl₃): 8.58 (s, 1H), 8.39 (s, 2H), 7.46 (d, 2H), 7.08 (d, 4H), 7.00 (d, 2H), 6.85 (d, 4H), 3.94 (s, 10H), 1.77 (s, 4H), 1.46 (s, 4H), 1.27 (s, 8H), 0.91 (s, 6H)

Beşinci aşama: Dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilatın asitlendirilmesi

Tek boyunlu bir balonda, dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilat (0,17 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Açık yeşil renge partiküllerin oluştuğu gözlemlendi (açık yeşil katı madde).

4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilik asit (MK-118); ¹H NMR (CDCl₃): 13.61 (s, 2H), 8.33 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 6.90 (m, 2H), 6.74 (m, 10H), 3.91 (s, 4H), 1.81 (s, 4H), 1.41 (s, 12H), 0.97 (s, 6H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): -OH, 3466; C=O, 1702; (C-H, alifatik), 2933 ve 2863; C=C-H, 3040; -C=C-, 1602; (C=C, Ph) 1506 ve 1468; C-O, 1239.

2.4.12 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)bifenil-4-karboksilik asit sentezi (MZ-183)

Bu bileşiğin sentezinde kullanılan MZ-14 bileşiği MZ-25 sentezinde detaylıca anlatılmıştır.

Birinci Aşama: 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)bifenil-4-karbonitril sentezi

Tek boyunlu bir balonda, MZ-14 (0,5 g, 2 mmol), 4'-aminobifenil-4-karbonitril (0,42 g, 2,2 mmol) ve *p*-toluensülfonik asit (6,8 mg, 0,4 mmol) 60 ml kuru toluen içerisinde "Dean-Stark" tuzağı kullanılarak kaynatıldı. TLC yöntemi ile takip edilen tepkime, ortamda çıkış bileşikler tükenene kadar devam ettirildi. Tepkime sonunda toluen vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon

kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (açık sarı katı madde).

4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbonitril; ¹H NMR (CDCl₃): 8.01 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.89 (t, 2H), 7.50 (m, 2H), 7.31 (d, 2H), 6.90 (t, 2H), 6.72 (d, 2H), 6.59 (s, 2H).

İkinci Aşama: 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbonitril'in asitlendirilmesi

Tek boyunlu bir balonda, 4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbonitril (0,17 g; 1 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Sarı renkte partiküllerin oluştuğu gözlemlendi (sarı katı madde).

4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karboksilik; [MZ-183] ¹H NMR (DMSO): 8.09 (dd, 2H), 7.87 (dd, 4H), 7.42 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 6.85 (m, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.56 (s, 2H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): –OH, 3450; C=O, 1661; C=C–H, 3040; –C=C–, 1610; (C=C, Ph) 1504 ve 1400.

2.4.13 4',4''-[Bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilik asit sentezi (MZ-187)

Birinci Aşama: Dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilat sentezi

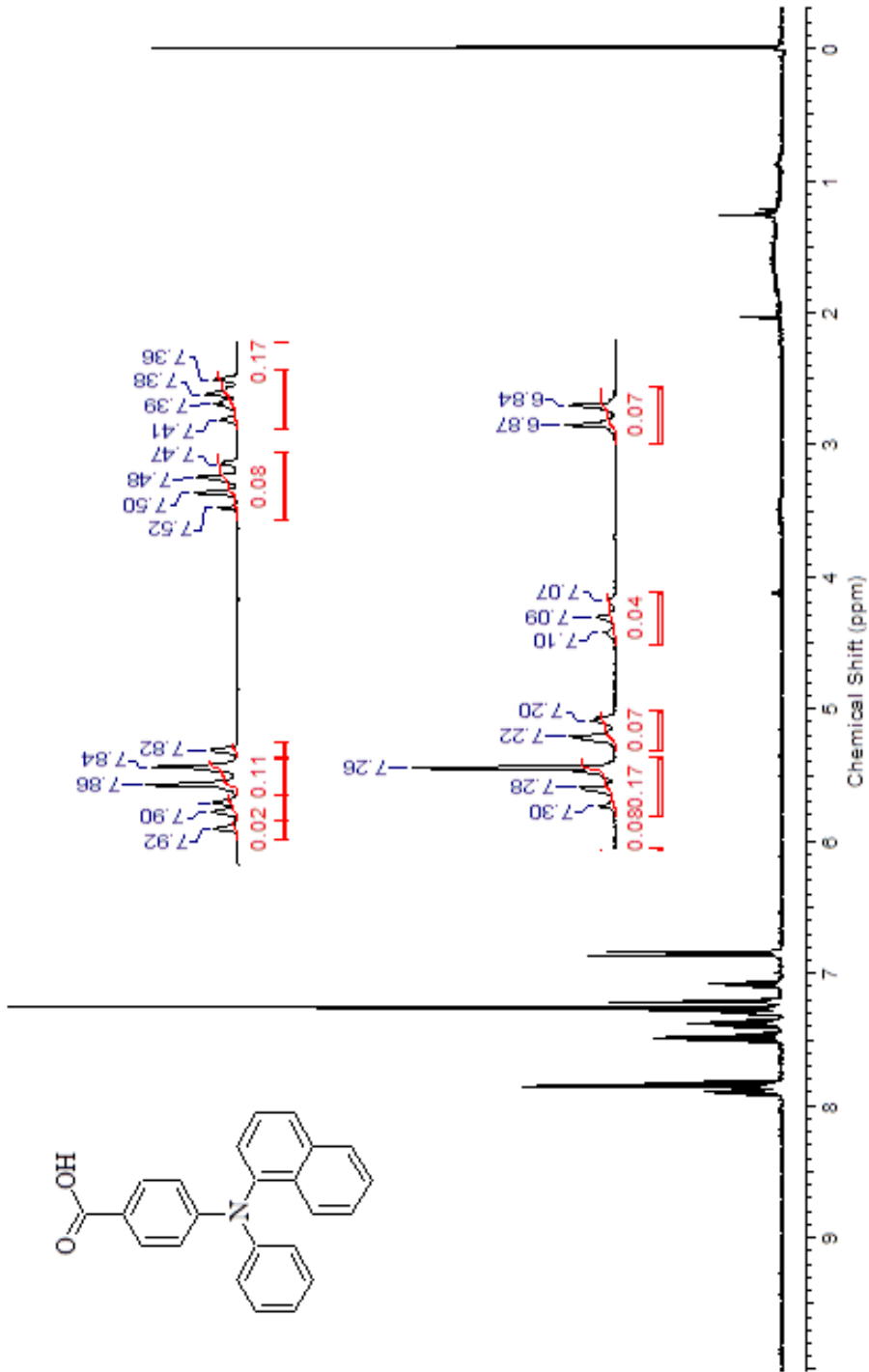
İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine *N,N'*-bis(4-bromofenil)-*N,N'*-difenilbifenil-4,4'-diamin (130 mg; 0,2 mmol), [4-(metoksikarbonil)fenil]boronik asit (40 mg; 0,2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (17 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde 2 mL K₂CO₃ (1M) eklenerek 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (25 ml) ve CH₂Cl₂ (25 ml) eklenerek bir kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (açık yeşil katı madde).

Dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilat;
¹H NMR (CDCl₃): 8.10 (d, 4H), 7.64 (d, 4H), 7.51 (t, 8H), 7.30 (t, 4H), 7.19 (m, 10H), 7.09 (t, 4H), 3.94 (s, 6H).

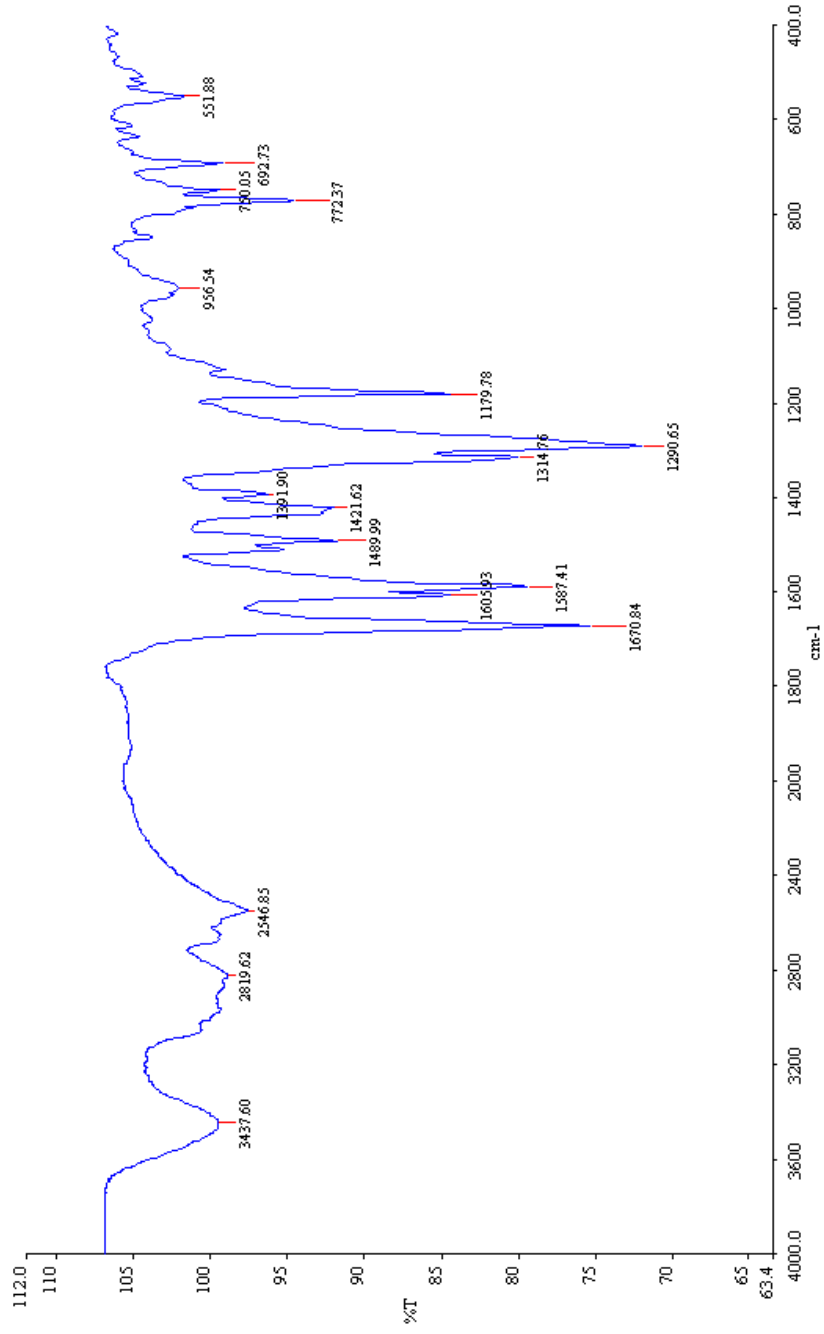
İkinci Aşama: Dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilatın asitlendirilmesi

Tek boyunlu bir balonda, dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilat (0,151 g; 0,2 mmol), 1 ml 2 N NaOH THF/MeOH içerisinde kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 2 N HCl ile asitlendirildi. Yeşil renkte partiküllerin oluştuğu gözlemlendi (yeşil katı madde).

4',4''-[Bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilik asit (MZ-187); ¹H NMR (DMSO): 12.78 (s, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.76 (d, 4H), 7.68 (d, 4H), 7.60 (d, 4H), 7.37 (t, 4H), 7.13 (m, 14H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): –OH, 3453; C=O, 1690; C=C–H, 3033;(C=C, Ph) 1534 ve 1490.



Şekil 2.4 NPBA bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 2.5 NPBA bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Sentezlenen diğer bileşiklere ait ^1H NMR ve FT-IR spektrumları Ekler bölümünde verilmiştir.

3. VERİLER VE SONUÇLARI (OLED)

Tezin amaçlarından biri, OLED aygıtını oluşturan katmanların arayüzeyinde gözlenen heterojenlik probleminin SAM molekülleri kullanarak giderilmesidir. Bu maksatla sentezlenen bileşiklerin hepsi ITO yüzeyine kendiliğinden tek tabaka (SAM) oluşturabilecek özellikte olmasına dikkat edilmiş ve bunlardan hazırlanan OLED aygıtları karakterize edilmiştir (Havare, 2011). ITO yüzeyinde gerçekleşen kimyasal bağlanmayı belirlemek için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve döngüsel voltammetri (CV) tekniklerinden yararlanılarak ITO yüzeyine bağlanma tesbit edilmiştir. AFM, sentezlenen moleküllerin ITO yüzeyine bağlandıktan sonra oluşan yüzey özelliklerinin analizinde kullanılmıştır. Kullanılan SAM moleküllerinin CV ölçümleri hem sıvı fazda (çözelti ortamında) hem de katı fazda (ITO yüzeyine bağlandıktan sonra) alınmıştır. Bu iki ölçüm arasındaki fark ITO ile HTL materyali arasındaki enerji seviyesi hakkında bilgi vermektedir.

3.1 Sentezlenen Bileşiklerin Döngüsel Voltammetri (CV)

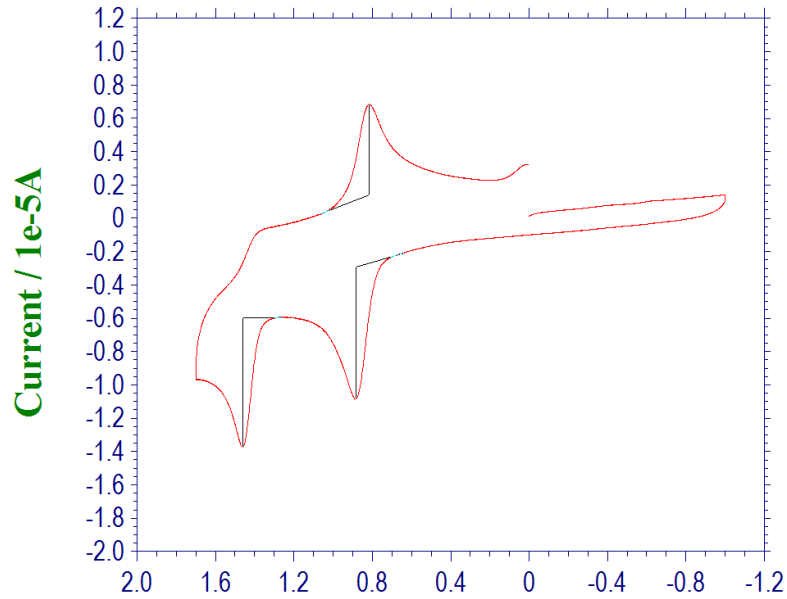
Çalışmaları

Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments CHI660B model döngüsel voltammetri aygıtı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma için üç elektrotlu hücre kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camısı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril çözeltisi içerisindeki 0,1 M TBAPF₆ (tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar kloroform ve DMSO çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden bazılarının düşük çözünürlükte olmalarından dolayı elektrolit çözeltisinin içerisine DMSO'da çözünmüş madde ilave edilmiştir. Her tarama öncesinde zeminin (*background*) çalışılacak potansiyel aralığında hiçbir pik vermediği görüldükten sonra ölçüme başlanmıştır. Ayrıca yine her ölçüm öncesi, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için örnekten 10 dakika süre ile Ar gazı geçirilmiştir. Tarama işlemi 0,1-0,5 V/s aralığındaki hızlarda yapılmıştır (Zafer, 2006; Tekoğlu, 2008).

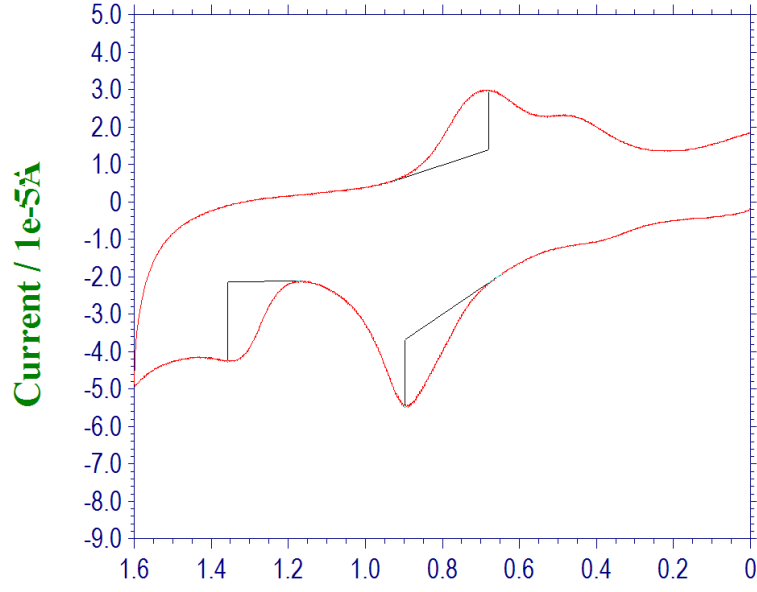
Sentezlenen bileşiklerin, aşağıda yer alan CV voltammogramlarından yararlanılarak, piklerin büküm noktaları esas alınarak E_{HOMO} değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlik sayesinde organik bir bileşiğin HOMO-LUMO değerleri bulunabilmektedir. Değerler bulunurken dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri grafiklerden ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme pikinin alınmasıdır. Çünkü, ilk gelen yükseltgenme ya da indirgenme piki nötr haldeki bileşiğin pikidir. Daha sonra gelen pik ya da pikler anyonlara ya da katyonlara ait olabilir. Bu durumda bileşiğin gerçek HOMO-LUMO değeri bulunamamış olur. HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Dai et al., 2010). Eşitlikten hesaplanan değerler Çizelge 3. 1' de gösterilmiştir.

$$E_{LUMO} = -e(E_{1/2(ind.)} + 4,4)$$

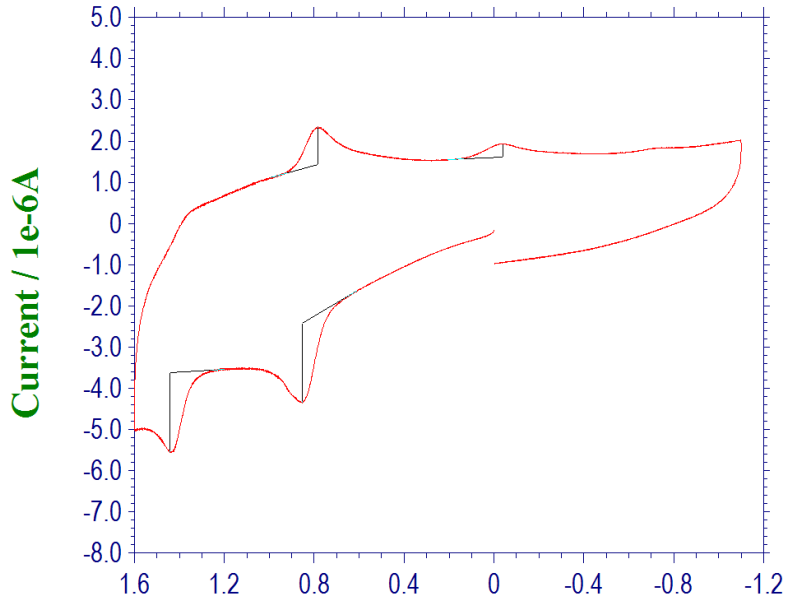
$$E_{HOMO} = -e(E_{1/2(yüks.)} + 4,4)$$



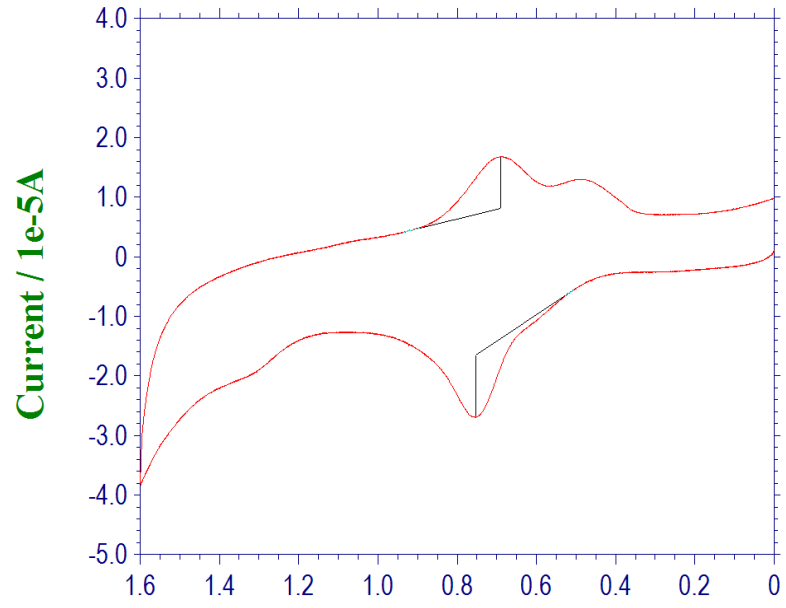
Şekil 3.1 MK-118 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



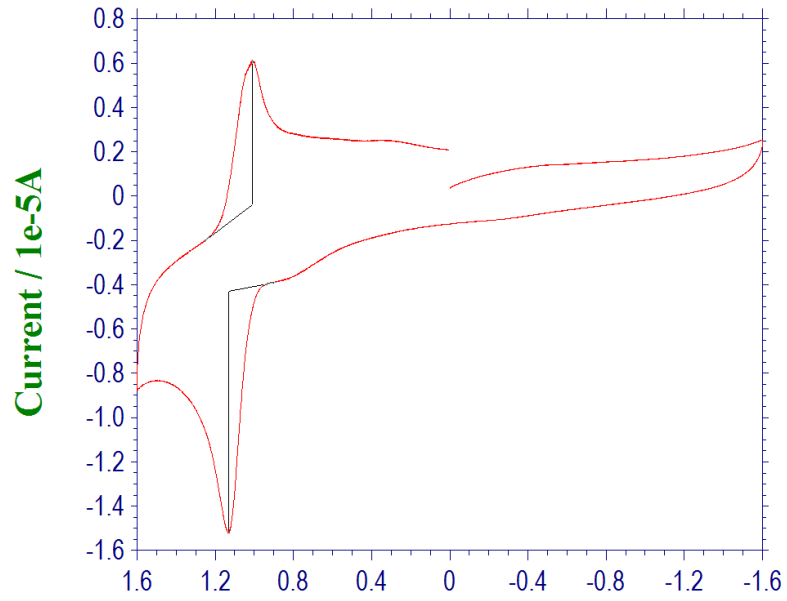
Şekil 3.2 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-118 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



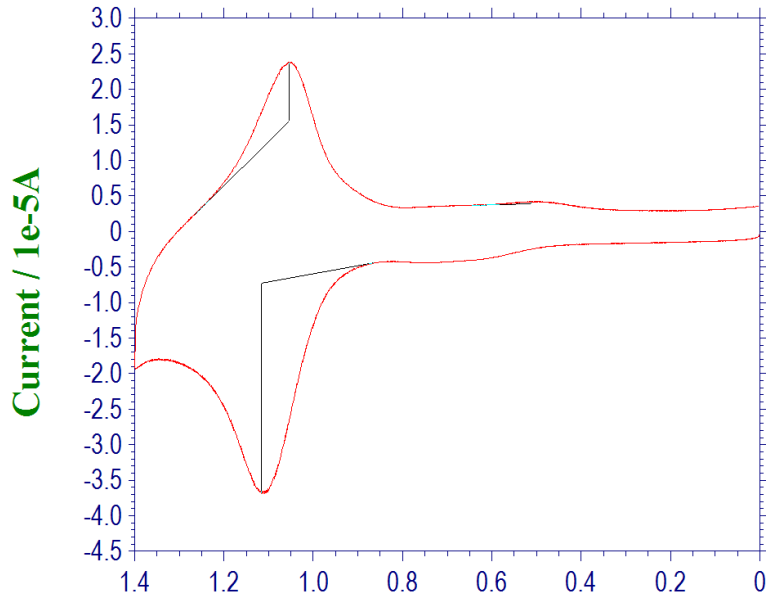
Şekil 3.3 MK-116 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



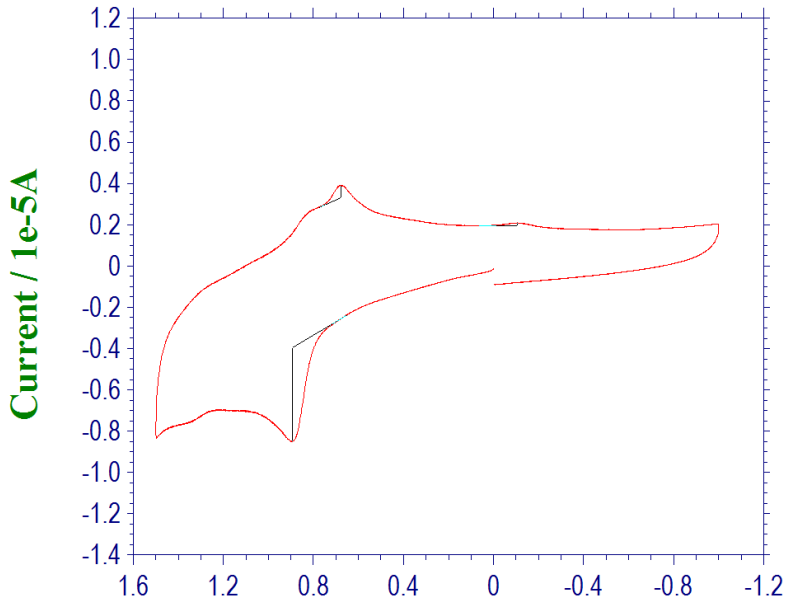
Şekil 3.4 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-116'nın döngüsel voltammogramı.



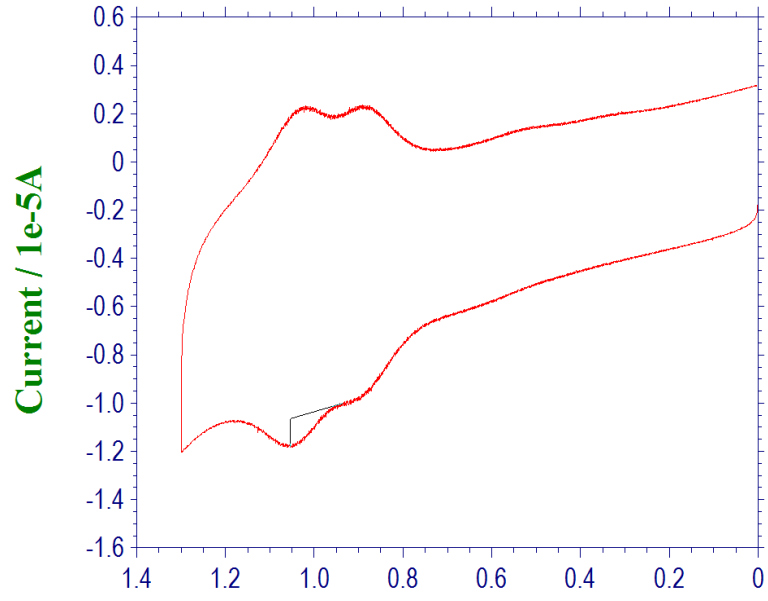
Şekil 3.5 MK-120 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



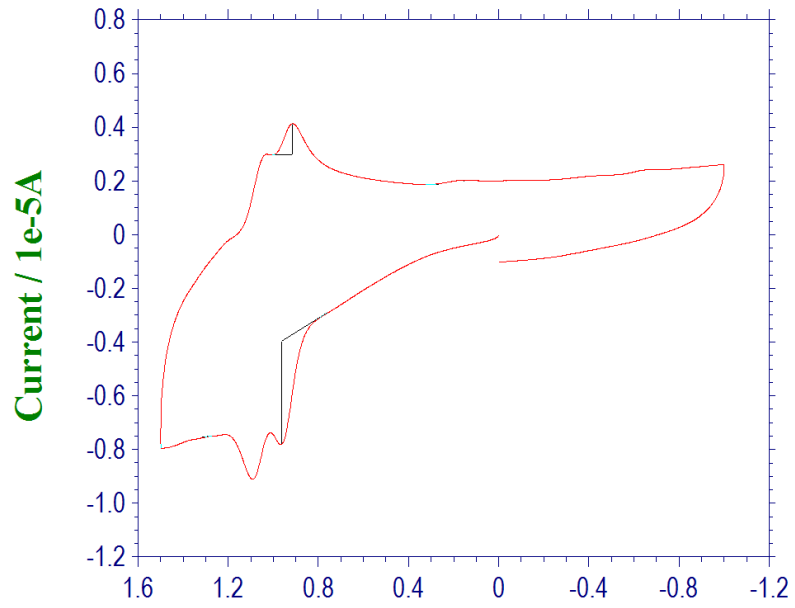
Şekil 3.6 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MK-120 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



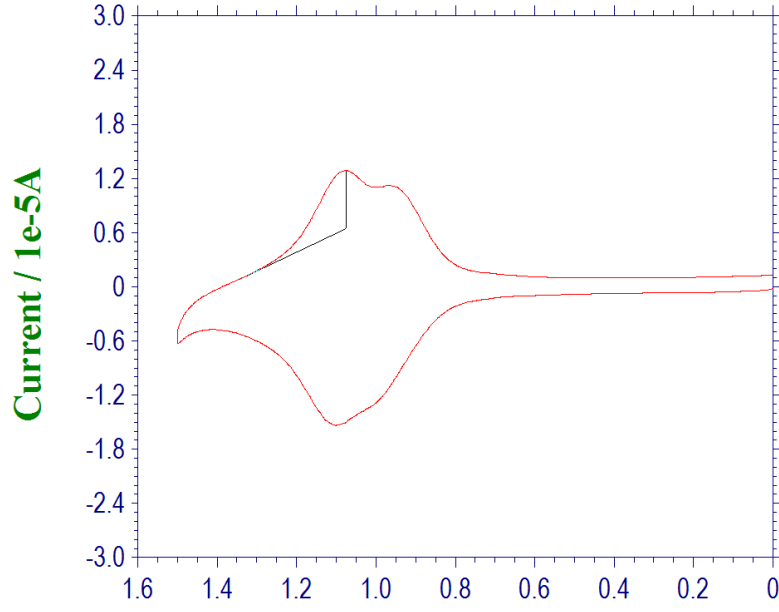
Şekil 3.7 MZ-183 bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



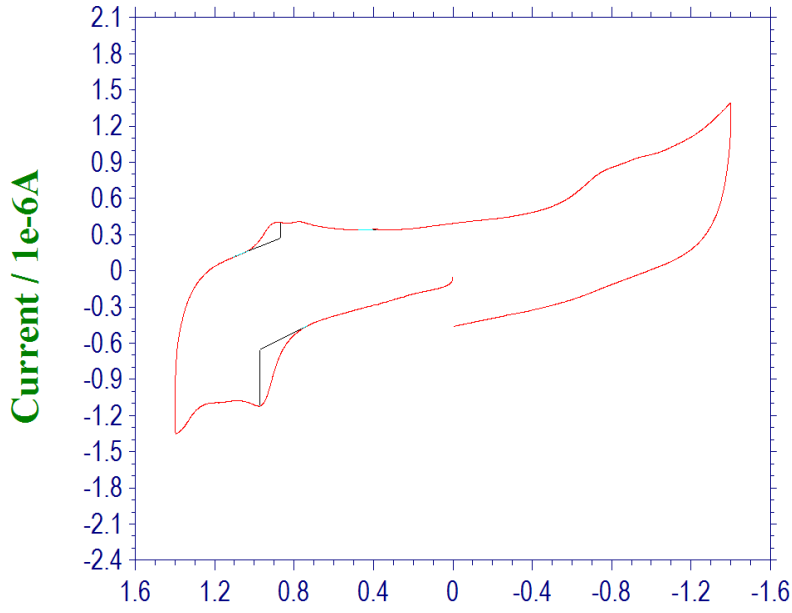
Şekil 3.8 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-183 bileşiğinin döngüsel voltammogramı



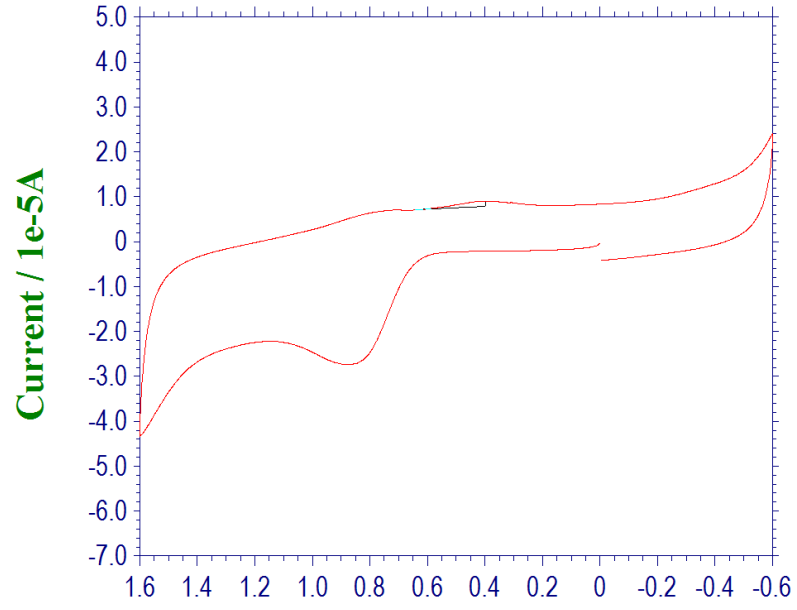
Şekil 3.9 Klorofomda MZ-187'nin döngüsel voltammogramı



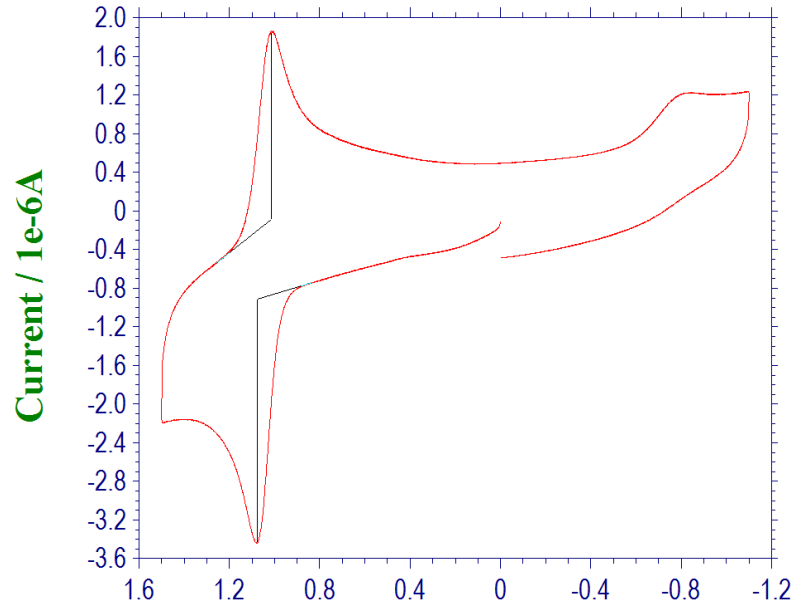
Şekil 3.10 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-187 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



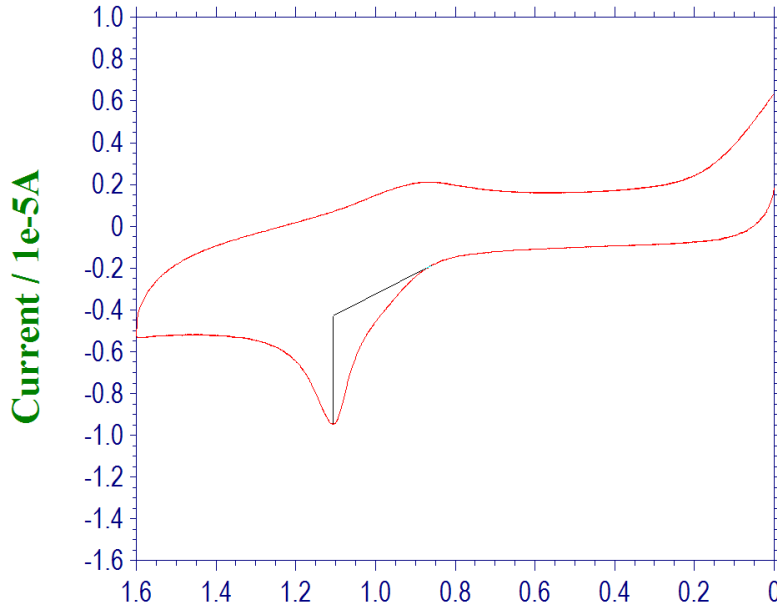
Şekil 3.11 MZ-31 bileşiğinin DMSO çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



Şekil 3.12 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-31 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



Şekil 3.13 MZ-85 bileşiğinin klorofom çözücüsü içerisinde alınan döngüsel voltammogramı.



Şekil 3.14 ITO yüzeyine SAM oluşturmuş MZ-85 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.

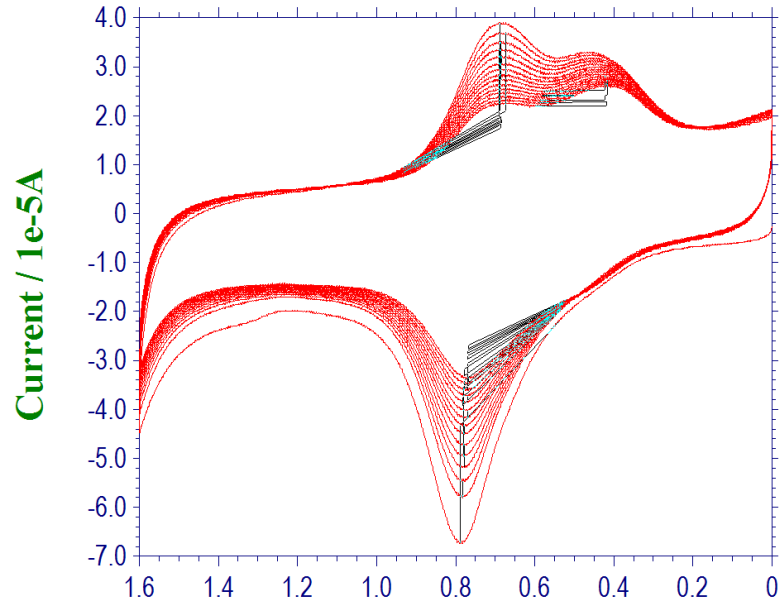
Çizelge 3. 1 Sentezlenen bileşiklerin çözelti ve ITO yüzeyindeki HOMO değerleri

Madde	E_{HOMO} (Çözelti Ortamında) eV	E_{HOMO} (ITO yüzeyindeki) eV	ΔE_{HOMO} eV
MK-116	5,16	4,94	0,22
MK-118	5,20	5,01	0,19
MK-120	5,46	5,33	0,13
MZ-85	5,39	5,29	0,10
MZ-31	5,27	5,12	0,15
MZ-183	5,26	5,18	0,08
MZ-187	5,25	5,16	0,09

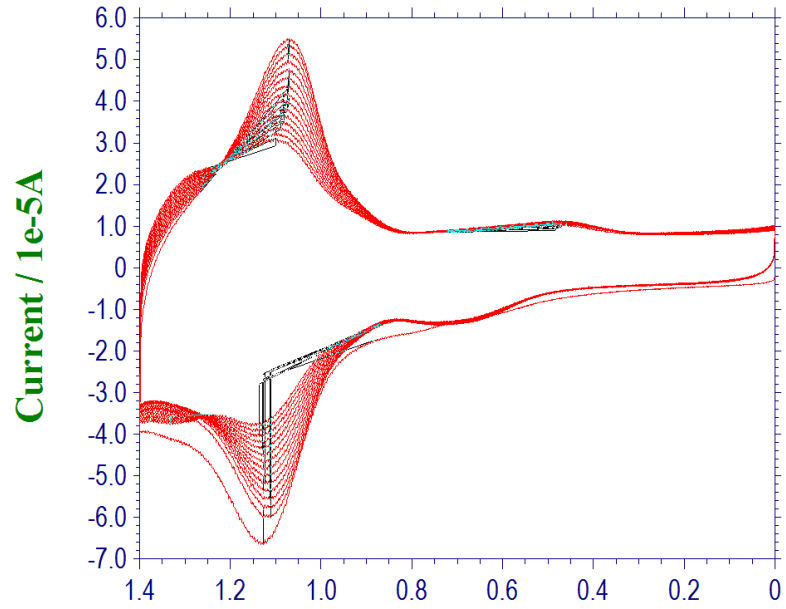
3.2 Sentezlenen Bazı Bileşiklerin ITO Yüzeyindeki Kararlılıkları

Benzer yapıya sahip bileşiklerin ITO yüzeyindeki kararlılıkları da CV tekniği ile belirlenmiştir. Kararlılık ölçümü için ITO yüzeyine kaplanmış bileşikler çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak modifiye edilmiş ITO, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak

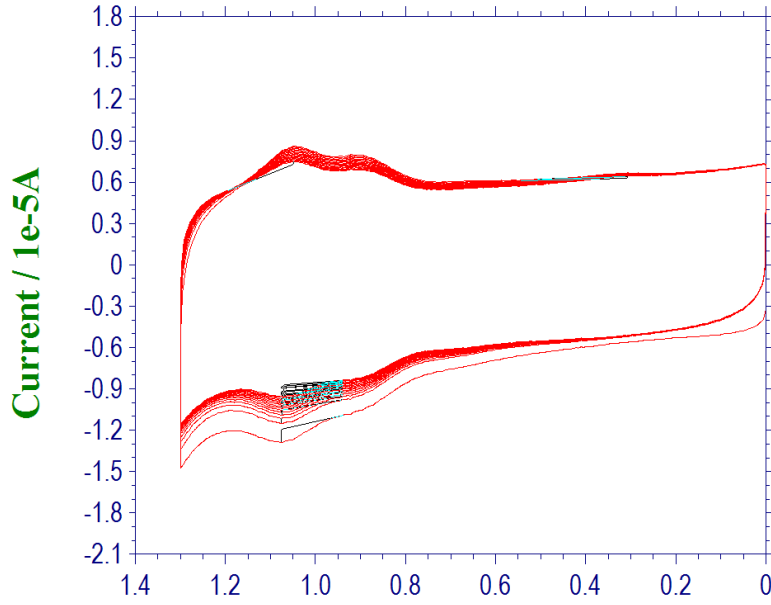
Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0,1 M TBAPF₆ (tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır.



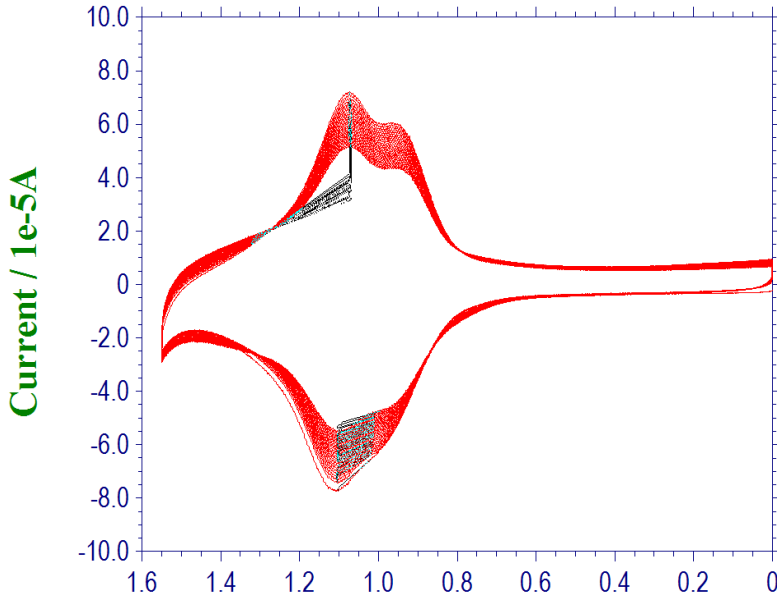
Şekil 3.15 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MK-118 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



Şekil 3.16 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MK-120 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



Şekil 3.17 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MZ-183 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.



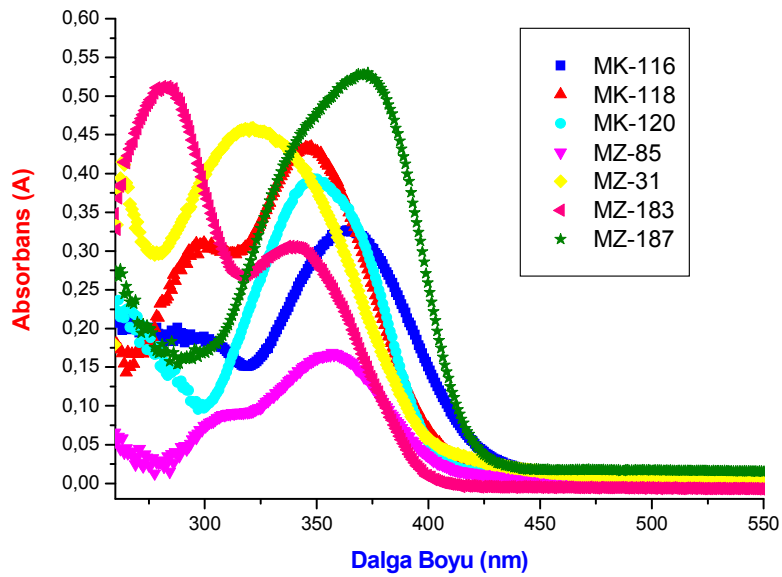
Şekil 3.18 ITO yüzeyinde SAM oluşturmuş MZ-187 bileşiğinin döngüsel voltammogramı.

Kararlılık testi için MK-118, MK-120, MZ-183 ve MZ-187 bileşikleri kullanılmıştır. ITO üzerine kaplanmış bu bileşikler CV tekniği kullanılarak 30-50 döngü yapılarak test edilmiştir. Bu döngüler esnasında ITO yüzeyindeki bileşiklerin herhangi bir değişime uğramadığı belirlenmiştir. Bu sonuç bize ITO

yüzeyine bağlanmış bileşiklerin elektrokimyasal açıdan çok kararlı olduğunu göstermiştir.

3.3 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesinde UV spektrofotometre kullanılmıştır. Bu bileşikler donör-akseptör türünde olmalarına rağmen, akseptör (karboksil) kısımlarından ITO yüzeyine bağlanmaktadır. Donör kısım ise boşluk iletim malzemesi (HTM) olarak bilinmektedir. HTM'ler genellikle UV bölgede absorpsiyon yapmaktadırlar. Şekil-3.19'daki absorpsiyon grafiklerine bakıldığında sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyonlarının görünür bölgenin altında olduğu gözlenmektedir.



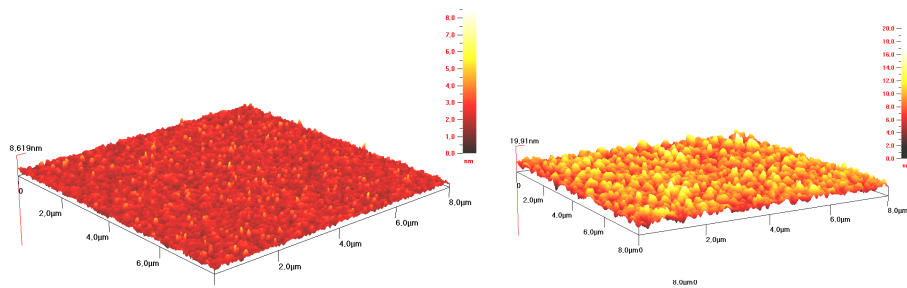
Şekil 3.19 Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon grafikleri.

3.4 Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Analizi

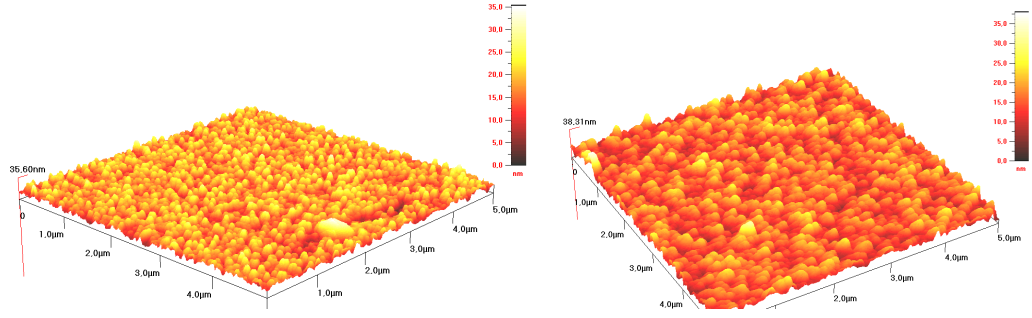
Sentezlenen bileşiklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde Ambios Q-Scope 250 atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır. AFM nano boyutta bir probun yüzey ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin izlendiği bir sistemdir. Ulaşılmış çözünürlük bir kaç nanometre ölçeğinde olup optik

tekniklerden en az 1000 kat daha hassastır. AFM'nin öncülü olan taramalı tünelleme mikroskobu 1980'lerin başında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından Zürih'te geliştirilmiştir (Binnig et al., 1986). Sonrasında Binnig, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirmişlerdir. İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürülmüş ve bu tarihten itibaren özellikle tıp, kimya, biyoloji, fizik ve daha birçok alanda sıkça kullanılmaya başlanmıştır (Havare, 2011). AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biri haline gelmiştir. AFM'ler de genellikle üç mod bulunmaktadır. Bunlar *contact*, *non-contact* ve *tapping* modlardır. Bu modların seçimi tamamen yüzey analizi yapılacak malzemeye göre belirlenmektedir. AFM'lerin genel kullanım amaçları arasında, üç boyutlu yüzey görüntüsü eldesi, nanolitografi, yüzey pürüzlülüğünün tespiti, nano boyutta kalınlık ölçümü olarak sayılabilir.

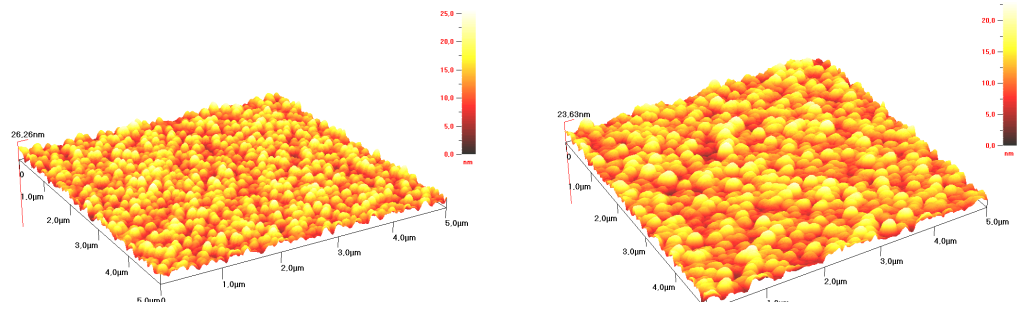
Sentezlenen bileşiklerden belirli bir derişimde (10^{-5} M) hazırlanan çözeltiye batırılan ITO yüzeyinde SAM molekülleri kendiliğinden tek tabaka oluştururlar. Oda sıcaklığında 3 ve 26 saat bekletilen örneklerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. AFM ile SAM moleküllerin 3 saat içinde bütün ITO yüzeyine bağlandığı belirlenmiştir. 3 saat bekletildikten sonra alınan AFM resimleri, bize sentezlenen bileşiklerin yapısında bulunan karboksilik asit ($-\text{COOH}$) grup ya da grupların ITO yüzeyine bağlanmasının 3 saatte tamamlandığını göstermiştir.



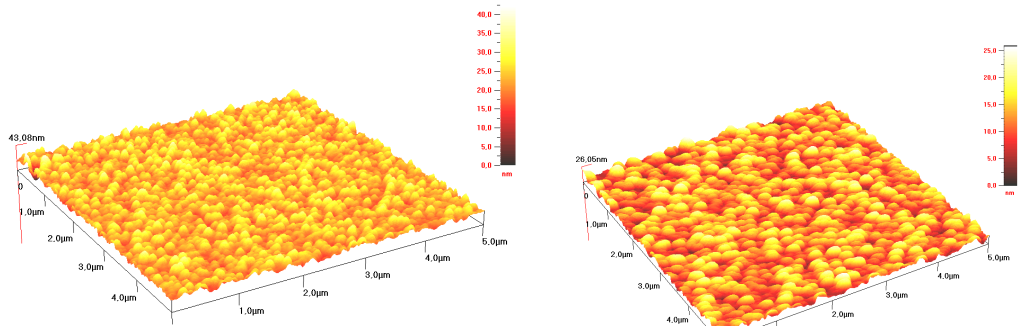
Şekil 3.20 Yalın ITO (sol) ve yüzeyine PEDOT:PSS kaplanmış ITO'nun (sağ) AFM görüntüleri.



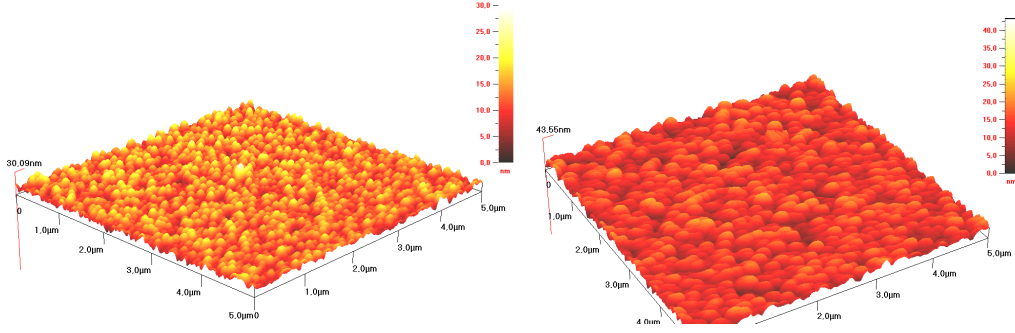
Şekil 3.21 ITO yüzeyine kaplanmış MK-116 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



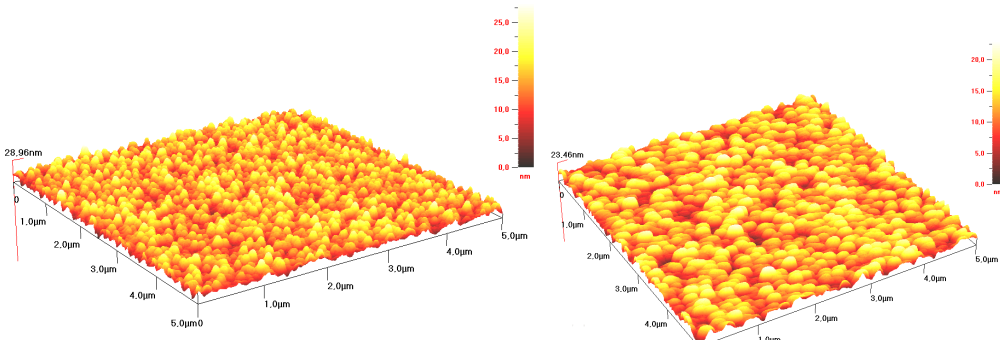
Şekil 3.22 ITO yüzeyine kaplanmış MK-118 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



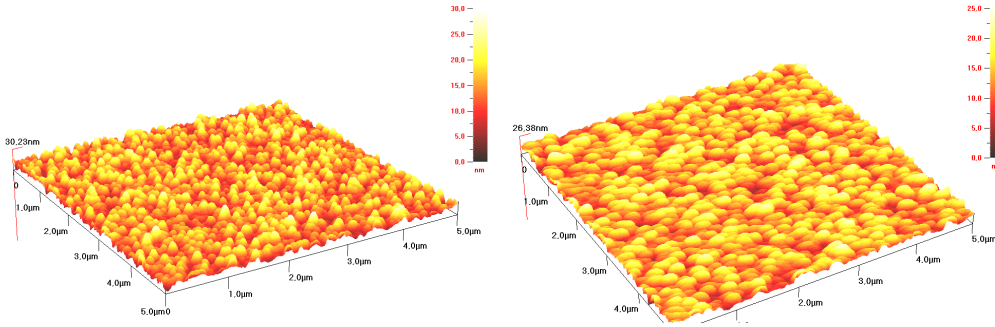
Şekil 3.23 ITO yüzeyine kaplanmış MK-120 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



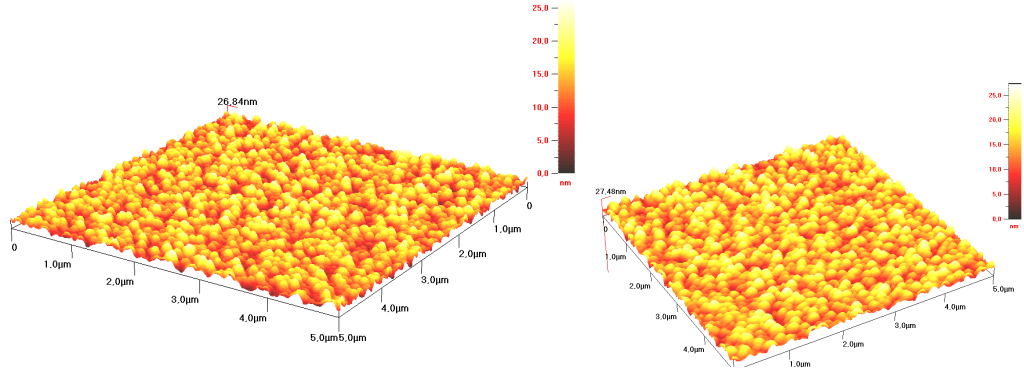
Şekil 3.24 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-85 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



Şekil 3.25 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-31 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



Şekil 3.26 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-183 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.



Şekil 3.27 ITO yüzeyine kaplanmış MZ-187 bileşiğinin 3 (sol) ve 26 (sağ) saatlik AFM görüntüleri.

3.5 Sentezlenen Bileşikler ile Yapılan OLED Aygıtlarının Elektriksel ve Optiksel Karakterizasyonu

Tezin bu kısmına kadar olan karakterizasyonlar sadece ITO yüzeyine SAM moleküllerin bağlanıp bağlanmadığını belirlemek ve modifiye edilmiş ITO'nun yeni iş fonksiyonunu hesaplamak için kullanılmıştır. AFM görüntüleri bize ITO yüzeyine moleküllerin kimyasal olarak bağlandığını göstermiştir. Ayrıca CV'den elde voltammogramlar ise sentezlenen bileşiklerin, donör özelliğine bağlı olarak, ITO'nun iş fonksiyonlarını değiştirdiği saptanmıştır. Elde edilen olumlu sonuçlardan sonra OLED aygıtları hazırlanmıştır. Hazırlanan OLED aygıtlarının I-V eğrileri elde edilmiş, optiksel karakterizasyonları yapılmış ve kuantum verimleri hesaplanmıştır.

3.5.1 Kuantum verimliliği

Dış kuantum verimliliği, η_{ext} , OLED tarafından yayılan foton sayısının aygıttan geçen elektron sayısına oranı olarak tanımlanır. Bu parametre Eşitlik-1'de verilen formül ile tanımlanmaktadır.

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\pi L e}{K_m h c J} \frac{\int \lambda F(\lambda) d\lambda}{\int F(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

Eşitlik-1

Burada, L lüminesans, J akım yoğunluğu, λ dalga boyu, $F(\lambda)$ elektrolüminesans spektrumu, $y(\lambda)$ spektral lüminous verimliliği, h Plank sabiti, c ışık hızı, e birim yük, $K_m = 683 \text{ lm/W}$ çevirim sabitini vermektedir.

Dış kuantum verimliliği, elektronlar ve boşlukların ışık yayan tabakada birleşmesinden ortaya çıkan yük dengesi, γ ; ışık yayan molekülün fotolüminesans verimliliği, ϕ_{PL} ; yayıcı eksiton kesri, η_r ; ve dış bağlantı (*outcoupling*) verimliliğinden, η_{out} ; oluşan dört farklı parametre ile tanımlanmaktadır. Burada bahsedilen dış bağlantı kavramı, ışık demetinde cam ve metal arayüzündeki iç yansımalar nedeniyle ortaya çıkan kayıpları tanımlamaktadır.

$$\eta_{ext} = \gamma \phi_{PL} \eta_r \eta_{out} = \eta_{int} \eta_{out}$$

Eşitlik-2

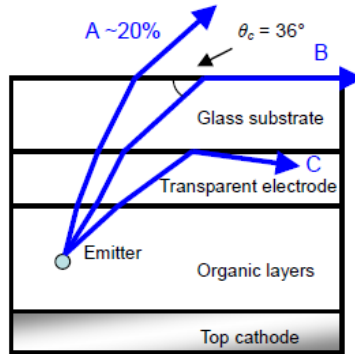
İlk üç faktör iç kuantum verimliliğini oluşturmaktadır. γ olarak tanımlanan yük dengesi eksiton oluşumunda yer alan yük taşıyıcılarının birleşme olasılığını tanımlamaktadır. Bu parametre organik tabaka boyunca iletilen elektronların ve boşlukların sayısı arasındaki denge ile ilişkilidir. Bir OLED yapısında bu parametre normal olarak %100'e ulaşabilmektedir. Molekülün fotolüminesans verimliliği, ϕ_{PL} , çeşitli yüksek verimlilikli boyar moleküller tarafından elde edilir (Tomita, 2008).

Temel spin istatistiği nedeniyle, 1:3 oranında singlet–triplet hallerinin oluşumu beklenir. Singlet enerji düzeyinden triplet enerji düzeyine geçişler, spin çevirim kuralı tarafından engellenmektedir. Bu nedenle bu durumdaki elektron enerjilerinin çoğunluğu ışımasız geçişlerle kayıp olmaktadır. Sadece singlet haller arasındaki geçişlerden ışıma elde edilmekte ve bu düzeyden ışıma yapan maddelerin teorik fluoresans verimleri %25 oranını geçememektedir. Bununla birlikte ağır metallere sahip bazı malzemelerde, singlet halden triplet hale geçişler, spin-orbital eşleşmesi nedeniyle izinli olabilmektedir. Bunun sayesinde hem singlet hem de triplet hallerden ışımalı geçişlerin verimliliği %100'e ulaşabilmektedir. Sonuç olarak iç kuantum verimliliğini %100 olarak elde etmek mümkün olabilmektedir. Kuantum verimliliğini etkileyen temel faktör dış

bağlantı kesrinden kaynaklanmaktadır. Bu kritik açının üzerinde malzemeden çıkan fotonları iç yansımaları ile ilişkilidir. Dış bağlantı verimlilik kesri;

$$\eta_{\text{out}} = 0.5/n^2$$

ile ifade edilmektedir. Burada n , organik malzemeden oluşan filmin kırılma indisini vermektedir. Şekil 3. 28’de, üç bileşen ile sınıflandırılmış tipik bir alt OLED (*bottom OLED*) yapısında ışığın aldığı yolu göstermektedir. A yolu, $n = 1,7$ kırılma indisine sahip organik tabakadan kritik açıdan $\theta_c = 36^\circ$ daha küçük açılardaki gelen ışığın yüzeyden geçişlerini vermektedir. B yolu tuzaklanmış ışığı göstermekte olup, dış kuantum verimliliğine katkısı olmayan kesri oluşturmaktadır. C yolu ise ışığın şeffaf elektrot içerisine yansıyan bölümünü göstermektedir. Burada ITO iletken tabaka ile cam arasında ışığın yansımaları verilmektedir (Tomita, 2008).

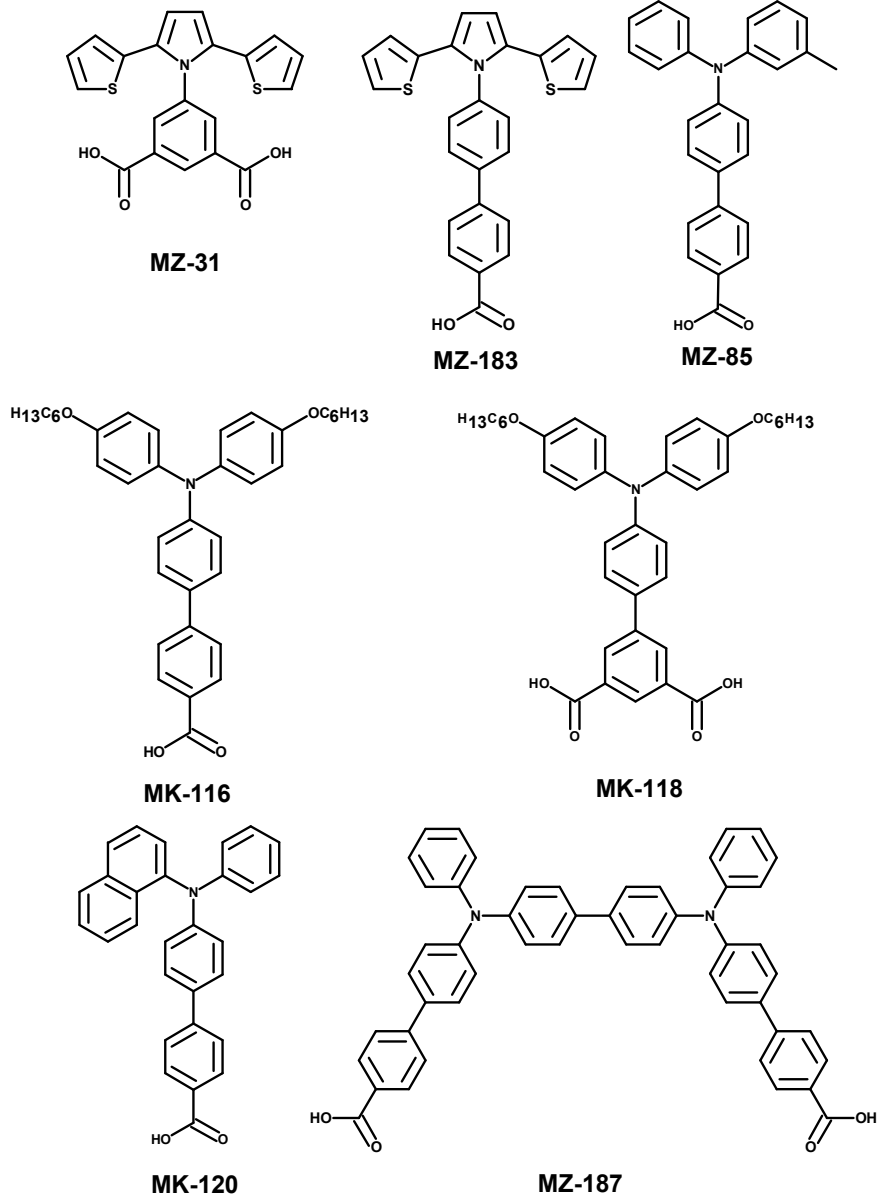


Şekil 3.28 Tipik bir alt OLED yapısında yayınlan ışığın aldığı yollar (Yuto Tomita, Doktora tezi, 2008)

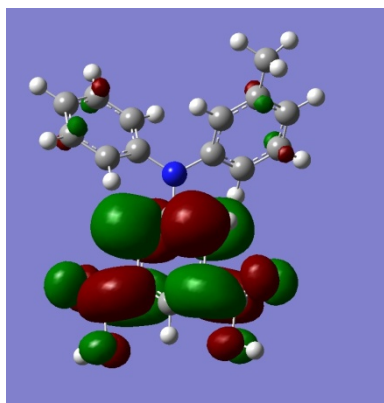
3.5.2 HOMO-LUMO enerji seviyelerinin teorik hesaplanması

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin elektronik yapıları ve HOMO-LUMO enerji düzeyi değerlerine bakılarak OLED materyali olmaya uygun olup olmadıklarına dair karar verilmektedir. Sentezlenen bileşiklerin teorik HOMO-LUMO hesaplamaları için “*Gaussian 09*” programı kullanılmıştır. Bu program ile sentezlenmiş bileşiklerin teorik enerji değerleri 6-31G(d) seti kullanılarak

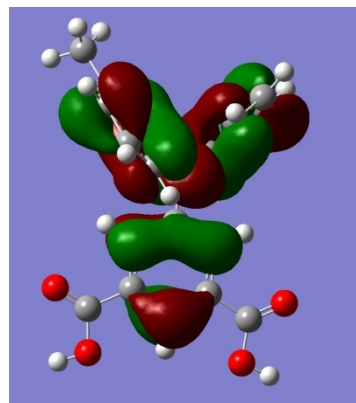
hesaplanılmıştır. Sentezlenen bileşikler ile ilgili hem teorik (HOMO ve LUMO) hem de deneysel (sadece HOMO) değerleri hesaplanmış olup elektronik yük yoğunlukları görsel olarak aşağıda verilmiştir.



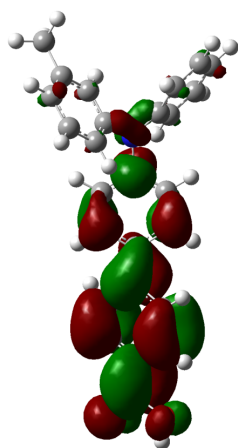
Şekil 3.29 Teorik olarak HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplanan SAM yapabilen bileşikler.



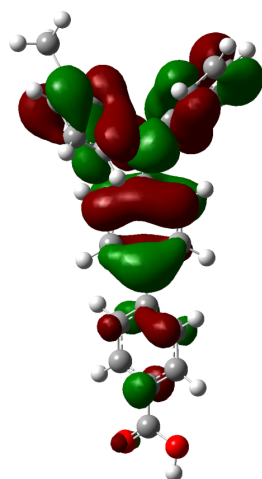
MZ-31: $E_{\text{LUMO}} = -2,25 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -5,42 \text{ eV}$



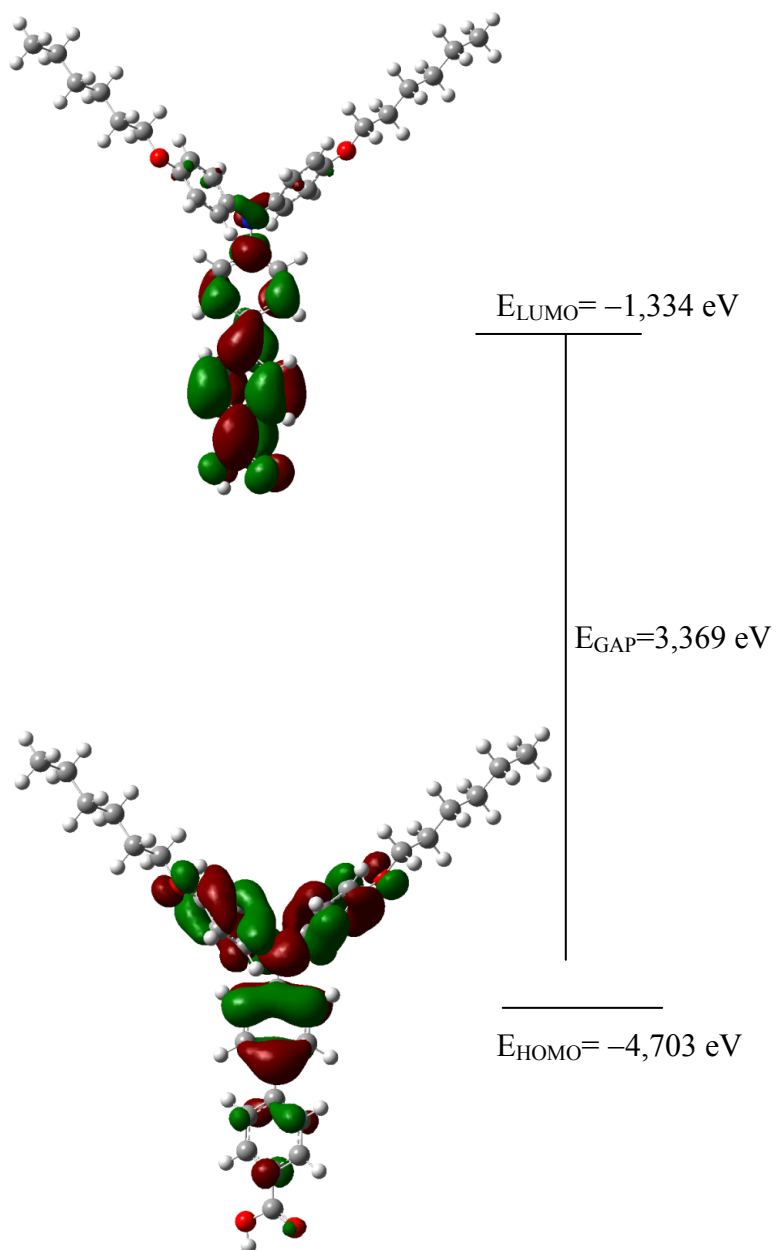
$E_{\text{LUMO}} = -1,475 \text{ eV}$



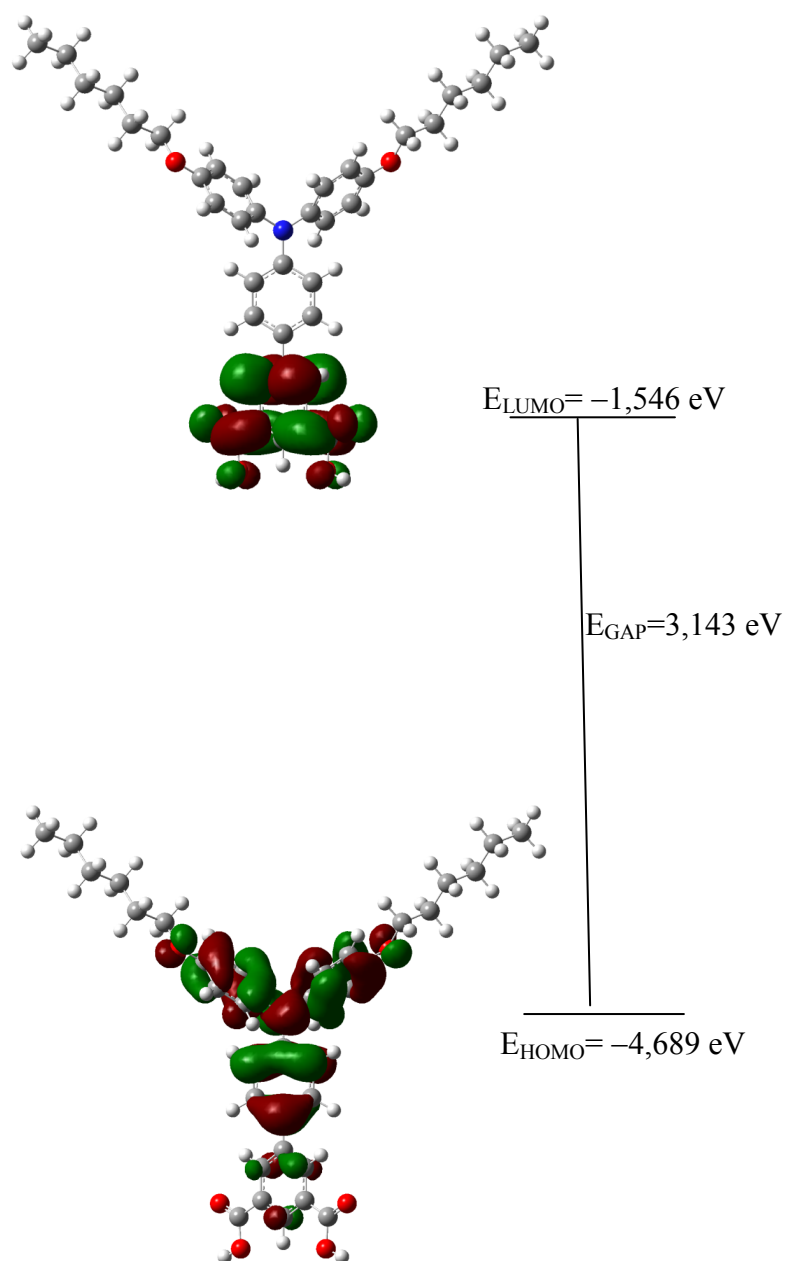
$E_{\text{GAP}} = 3,557 \text{ eV}$

$E_{\text{HOMO}} = -5,032$

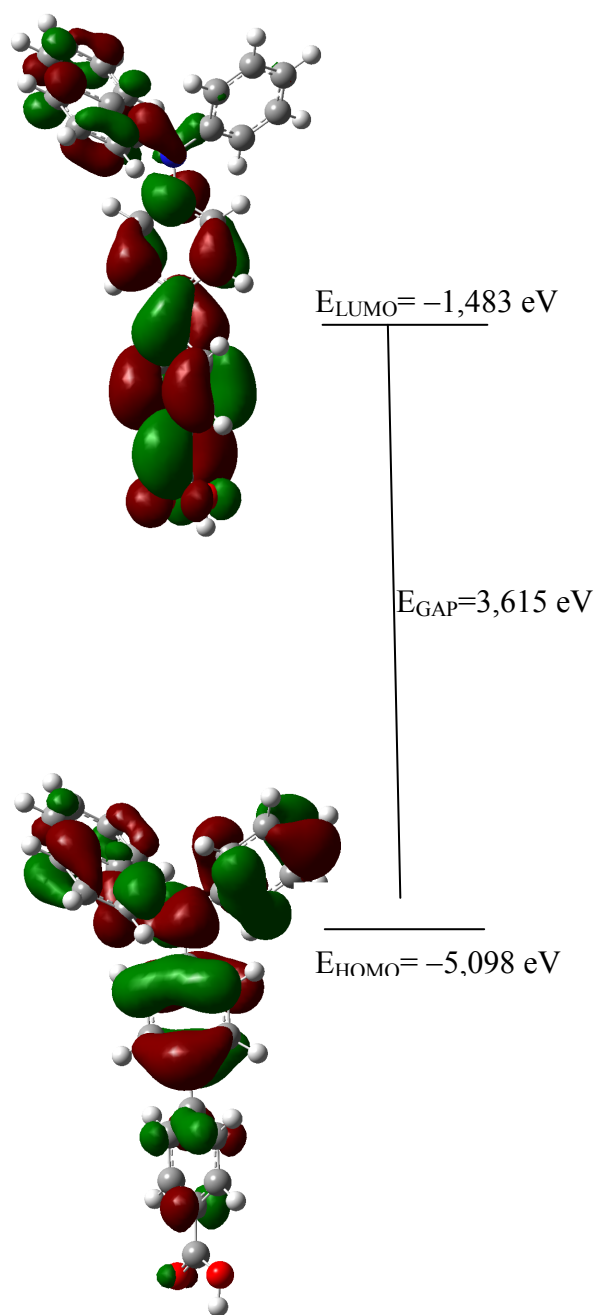
MZ-85

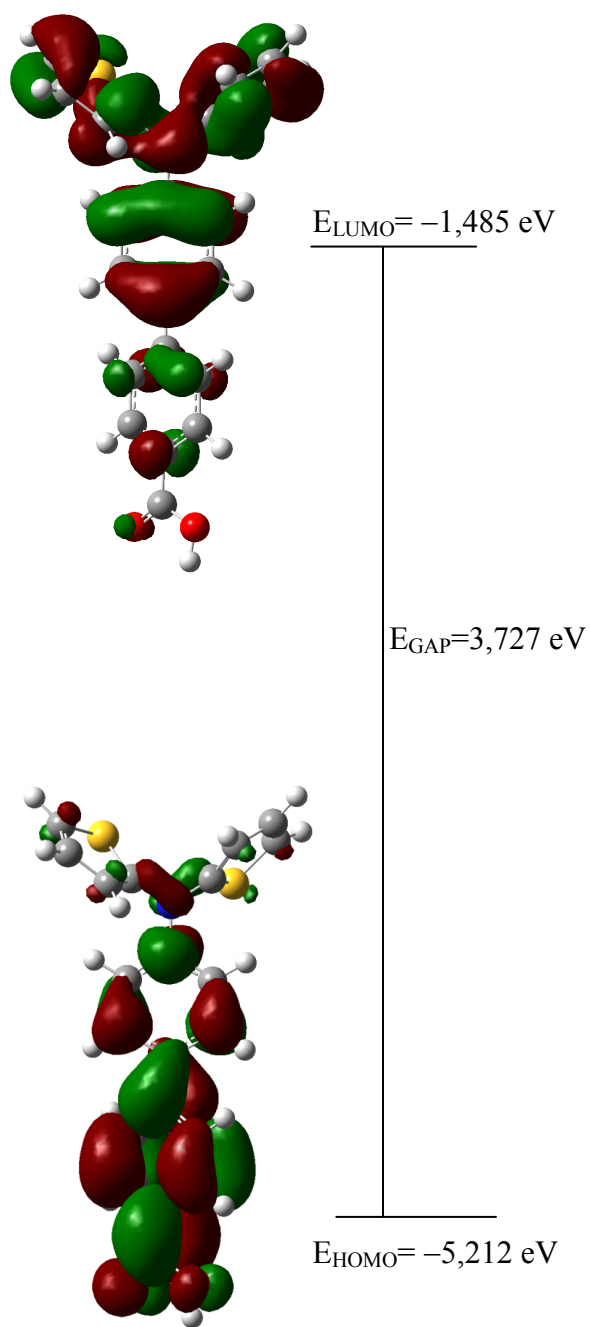


MK-116

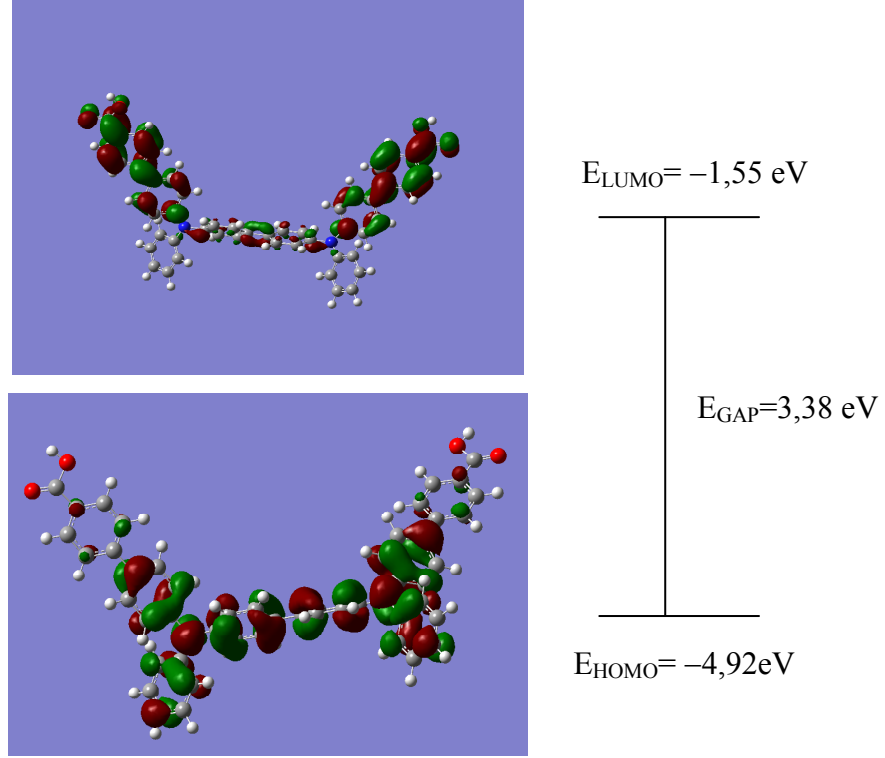


MK-118

**MK-120**



MZ-183



MZ-187

Çizelge 3. 2 Teorik (HOMO-LUMO) ve CV (HOMO) ile elde edilen HOMO-LUMO enerji düzeyleri.

MADDE	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _{gap} (eV)	CV Tekniği ile E _{HOMO} (Çözelti Ortamında) eV
MZ-31	-5,42	-2,25	3,17	-5,27
MZ-183	-5,20	-1,49	3,71	-5,26
MK-116	-4,73	-1,33	2,74	-5,16
MK-118	-4,69	-1,55	3,14	-5,20
MK-120	-5,10	-1,49	3,61	-5,46
MZ-85	-5,03	-1,48	3,55	-5,39
MZ-187	-4,92	-1,55	3,38	-5,22

Sentezlenen bileşiklerin teorik HOMO enerji düzeyleri ile bunların CV ölçümünden elde edilen HOMO (sıvı faz, deneysel) enerji düzeyleri saptanmıştır. MZ-31 ve MZ-183 maddeleri için hesaplanan teorik ve deneysel HOMO enerji düzeyleri arasında bir paralellik olduğu gözlenmiştir. MZ-85 ve MK-120 maddeleri için CV den elde edilen HOMO enerji düzeyleri, teorik değerlerine göre $\sim 0,30$ eV daha büyük çıkmıştır. MK-116 ve MK-118 maddelerinin CV sonuçları, teorik değerlere göre $\sim 0,5$ eV daha büyük değere sahiptir. MZ-187 için CV den elde edilen HOMO enerji düzeyi değeri teorik hesaplara göre $\sim 0,30$ eV daha büyüktür. Genel olarak teorik ve deneysel HOMO enerji düzeyleri, öngörüldüğü gibi, $\sim -5,0$ eV civarında bulunmuştur. Bu durum sentezlenen SAM moleküllerinin ITO'nun iş fonksiyonunu OLED aygıtında kullanılan HTM materyalinin (TPD) HOMO enerji düzeyine ($\sim -5,4$ eV) yaklaştırdığı söylenebilir. Elde edilen bu sonuçlarla Kelvin Prob Mikroskobu (KPM) tekniği ile elde edilen sonuçların paralellik gösterdiği tespit edilmiştir (Havare, 2011). OLED aygıtından elde edilen sonuçlar ileriki bölümlerde tartışılacaktır. Böylece kullanılan tüm bu analizler ITO yüzeyinin SAM molekülleriyle modifiye edilebildiğini, bunun sonucu olarak ITO'nun Fermi enerji seviyesini, kullanılan HTM materyalinin HOMO enerji seviyesine yaklaştırdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, SAM tekniğinin OLED aygıt performansını kesin olarak attırdığı görülmüştür.

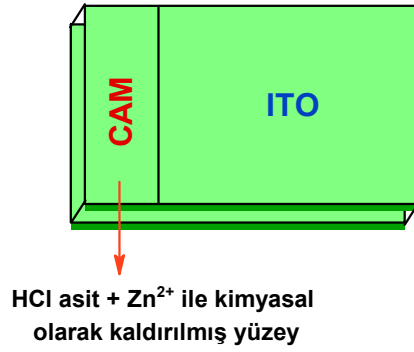
3.5.3 I-V, lüminesans, dış quantum verimi ve renk analizi sonuçları

Yapılan OLED aygıtlarının I-V karakteristiğini incelemek için katot ve anota gerilim (Keithley 236 ve 6517) uygulanmıştır. OLED aygıtlarının I-V karakteristiği LabView yazılımı ile oluşturulmuş olan elektriksel karakterizasyon programı kullanılarak analiz edilmiştir.

Yapılan OLED aygıtlarının optik özelliklerini incelemek için “QE65000 Ocean Optics” cihazı kullanılmıştır. Oluşturulan OLED aygıtlarının optik karakterizasyonu (luminans güç verimi, luminans verimi ve kuantum dış verimi) toplayıcı küre (*integrating sphere*) kullanılarak yapılmıştır. Toplayıcı küre

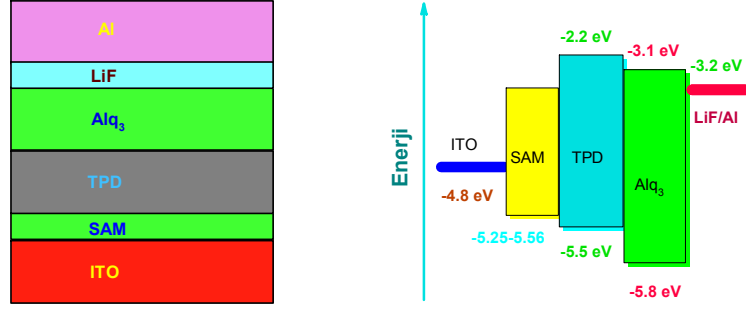
kullanılmasının amacı, yapılan OLED aygıtlarının aktif bölgesinden elde edilen ve her doğrultuda yayılan ışın demetini toplamaktır. Öncelikle dış kuantum verimi, I_{OLED} ve gerilime bağlı olarak hesaplanır. Daha sonra luminans verimi, n_L , kandela/akım (cd/A) cinsinden bulunur. Son olarak luminesans güç verimi, n_p , lümen/güç (lm/W) cinsinden elde edilir. Keithley, Ocean Optics QE65000 optiksel ölçüm cihazı ve bu verileri toplayarak işleyen bilgisayar yardımıyla dış kuantum verimi, n_{ext} , lümen (L , cd/m²) ve n_p değerleri hesaplanır (Havare, 2011).

İlk olarak ITO camlar 1,5x1,5 cm kesilir, aygıtın kısa devre olmasını engellemek için ITO tabakanın bir kısmı HCl + Zn⁺² ile kaldırılır.



Şekil 3.30 OLED aygıtının kısa devre olmasını engellemek amacıyla iletken ITO camların bir bölümünün kazınması.

Daha sonra sabunlu suyla yıkanan ITO camlar, ultrasonik banyoda sırasıyla 15 er dakikalık aseton, *izo*-propanol, etanol ve saf su ile temizlenmiştir. Kaplanmaya hazır olan altlıklar ısı buharlaştırma tekniği ile organik ve anorganik malzemeler (kontaklar) için hazır hale getirilmiştir. SAM tabakasına sahip OLED aygıtlarının yapısı ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al olacak biçimde Şekil 3.31’de gösterildiği gibi tasarlanmıştır.

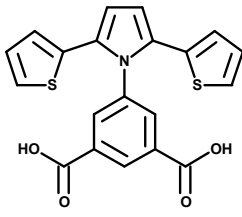
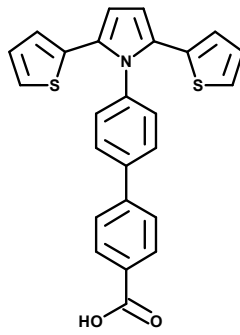
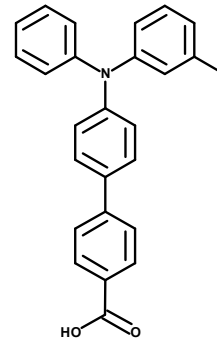
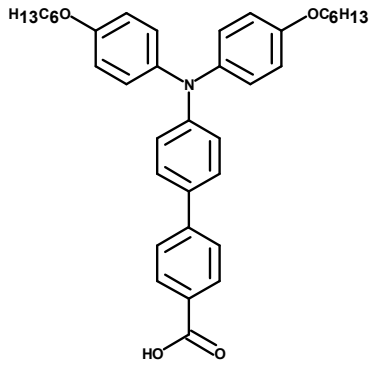
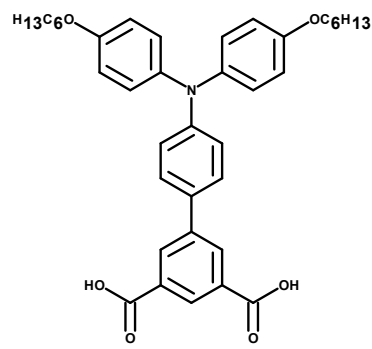
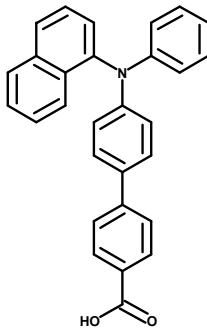
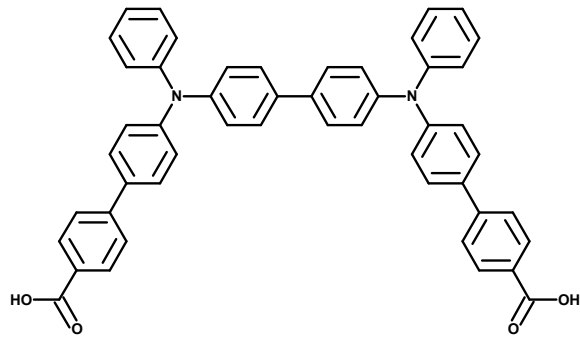


Şekil 3.31 Oluşturulan standart OLED yapısı; SAM tabakası, ITO anot elektrot ile TPD arasında olacak şekilde üretilmiştir (ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al).

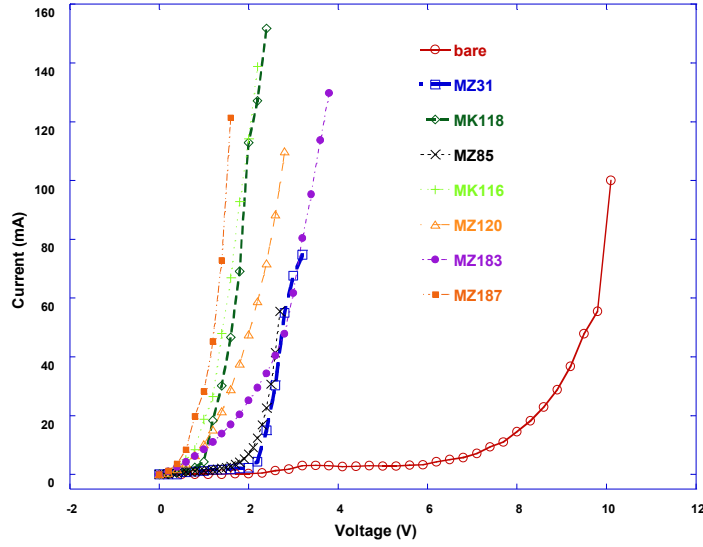
OLED katmanlarının oluşturulması:

Yukarıda gösterilen yapılar, her bir aygıt için sırasıyla SAM, TPD ve Alq₃ ile kaplanmıştır. Son aşamada, yine ısı buharlaştırma sistemi kullanılarak, bütün aygıtlar için Al buharlaştırılmıştır. Bu aşamalar:

- SAM tabakası: SAM molekülleri çözelti (0,1 mM) olarak hazırlanmıştır. Ardından iletken ITO camlar bu çözeltilerde SAM tabakasının kendiliğinden oluşması için 25 °C sıcaklıkta 3 saat bekletilmiştir.
- TPD ve Alq₃: Isıl buharlaştırma sistemi kullanılarak her aygıt için, TPD (50 nm) ve Alq₃ (40 nm) vakumda (4×10^{-6} torr) kaplanmıştır.
- Al: Bütün aygıtlarda ısı buharlaştırma sistemi ile katot olarak Al kaplanmıştır (120 nm) (Havare, 2011).

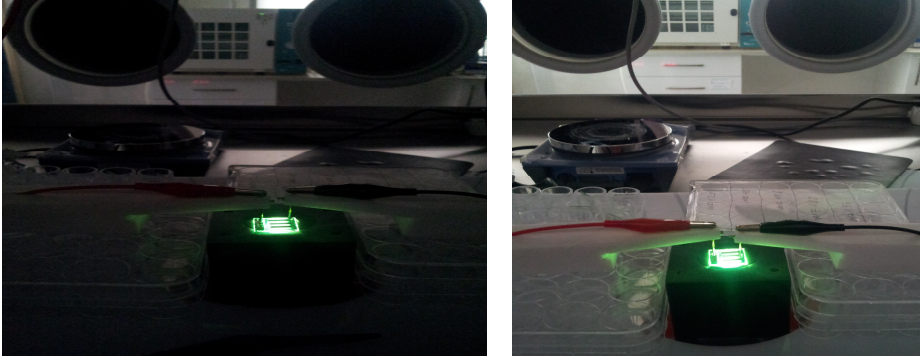
**MZ-31****MZ-183****MZ-85****MK-116****MK-118****MK-120****MZ-187**

Şekil 3.32 OLED yapılan SAM molekülleri.



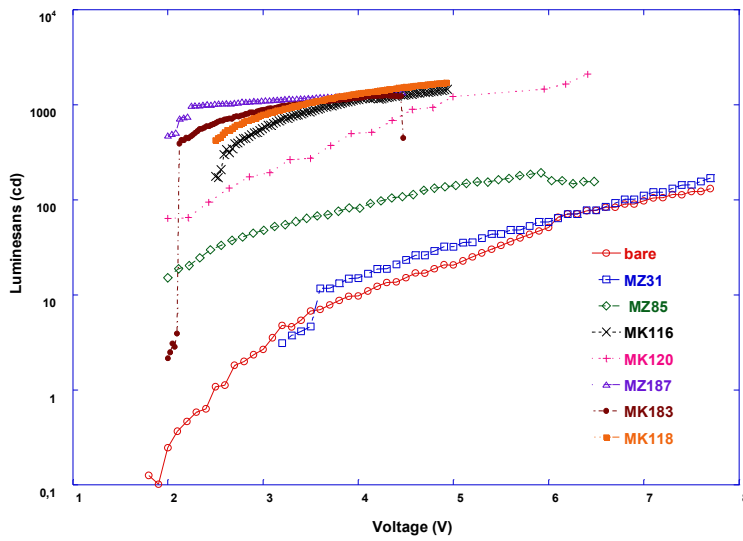
Şekil 3.33 ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al konfigürasyona sahip OLED aygıtı için akım-gerilim grafiği.

ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al konfigürasyona sahip OLED aygıtının I-V grafiği Şekil 3.33 verilmiştir. Elde edilen eğriler analiz edildiğinde, SAM molekülleriyle modifiye edilen ITO ile hazırlanan OLED aygıtlarının çalışma geriliminde iyileşme olduğu görülmüştür. Buna göre en düşük çalışma gerilimi ~2 V olarak tespit edilmiştir (MZ-187). Beklentiler doğrultusunda en yüksek çalışma gerilimi (~7 V) yalın ITO'nun kullanıldığı OLED aygıtında (yani herhangi bir SAM molekülü ile modifiye edilmemiş) gözlenmiştir. Diğer SAM molekülleri kullanılarak hazırlanmış OLED aygıtların çalışma gerilimleri sırasıyla 3 V (MZ-31), 2,7 V (MZ-85), 2,4 V (MZ-183), 2,2 V (MZ-120), 1,8 V (MK-118), 1,8 V (MK-116) ve 1,65 V (MZ-187) olarak ölçülmüştür. SAM yapısındaki amin grupları ITO'nun Fermi enerji düzeyinden TPD molekülünün HOMO enerji düzeyine pozitif yük iletimini kolaylaştırır. SAM katmanından TPD katmanına yük iletimindeki artışın, yapılar arasındaki benzerlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.34 ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al konfigrasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen ışımının fotoğrafları.

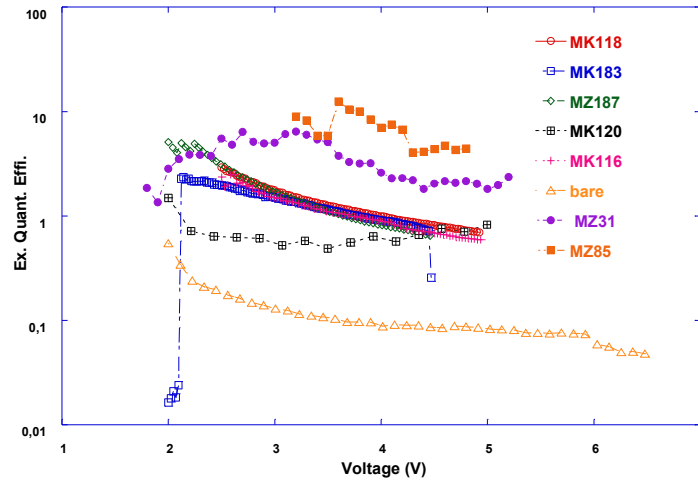
Akım-gerilim eğrisinden görüldüğü gibi MZ-187 ve TPD moleküllerinin yapısı benzer olup diğer amin türevi içeren SAM molekülleri ile kıyaslandığında en düşük eşik gerilim değerini vermesi doğaldır. Bu molekülün katı ve sıvı fazdaki HOMO enerji düzeyleri 5,16 ve 5,22 eV olarak tespit edilmiştir. Yapılan OLED aygıtı için SAM molekülün ITO üzerindeki HOMO enerji seviyesi değerlendirildiğinde, ITO'nun iş fonksiyonu (4,8 eV) ile TPD molekülünün HOMO seviyesi (5,5 eV) arasında yük transferi için iyi bir basamak enerji seviyesi oluşturmaktadır. Bununla birlikte, MZ-187 ve TPD yapılarının benzer olmasından dolayı ITO ile TPD arayüzündeki örgüsel kusurları azalttığı ve π - π bağları üzerinden tünelleme yapabilen yük taşıyıcı miktarını arttığı söylenebilir.



Şekil 3.35 OLED aygıtlarından elde edilen lüminesans sonuçları.

Çizelge 3. 3 OLED aygıtların optoelektronik ölçüm sonuçları.

Film	Max Lüminesans (cd/m ²)	Çalışma Gerilimi (V)	Dış Kuantum Verimi (EQE, cd/W)
Yalın ITO	57	7,00	0,09
ITO/MZ183	1200	2,40	0,91
ITO/MZ31	16	3,00	2,50
ITO/MZ85	87	2,70	6,90
ITO/MK120	500	2,20	0,58
ITO/MK116	1100	1,80	0,87
ITO/MK118	1390	1,80	0,98
ITO/MZ187	1360	1,65	0,81



Şekil 3.36 OLED aygıtlarının dış kuantum verimleri.

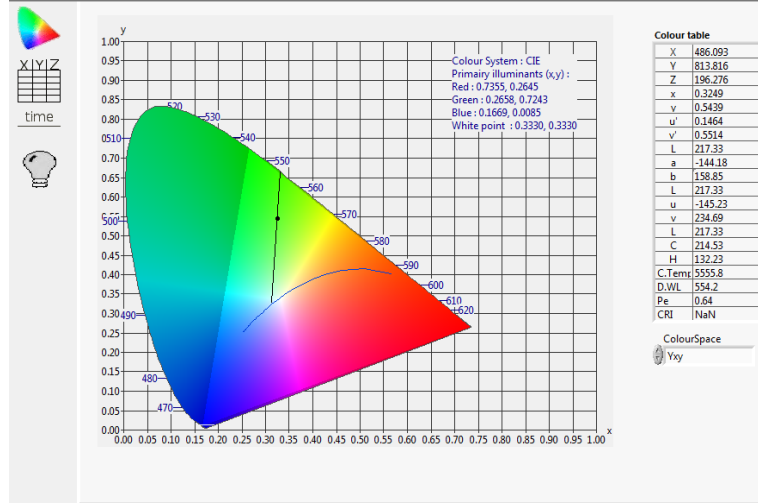
Lüminesans sonuçlarına göre en iyi ışımaya MK-118 molekülü ile modifiye edilmiş ITO altlık kullanılarak yapılan OLED aygıtından elde edilmiştir (4 V, 1390 cd, Şekil 3.35). 4 V için MZ-187 molekülü içeren OLED aygıtı 1360 cd, diğer SAM moleküllerine sahip OLED aygıtlardan elde edilen ışımalar sırasıyla 1200 cd (MZ-183), 1100 cd (MK-116), 500 cd (MK-120) 87 cd (MZ-85), 16 cd (MZ-31) ve 80 cd (yalın ITO) olduğu görülmüştür. Bu noktadan hareketle, literatürde de rapor edildiği gibi, amin gruplarına sahip SAM moleküllerinden oluşturulan OLED aygıtlarında h^+ iletiminin oldukça iyi olduğu söylenebilir. Bu

sonuç iyi bir h^+ iletim katmanı olarak kullanılan amin grubu içeren TPD ve NPB tercih edilmesinin nedeni arasındadır. Lüminesans-gerilim grafiğinden görüleceği gibi en yüksek ışık şiddetine en yakın değeri MZ-187 bileşiğinin kullanıldığı OLED aygıtı vermektedir. Işık şiddeti birim zamanda birleşen elektron-boşluk çiftinin miktarı ile doğru orantılı olmasından dolayı, aktif bölgeye geçiş yapan h^+ miktarının daha fazla olduğu bu grafikten anlaşılmaktadır. MK-116 ve MK-118 moleküllerinin ITO yüzeyinde MZ-187'ye göre daha düşük gerilimde yükseltgenmesi nedeniyle ITO'nun iş fonksiyonu TPD ile uyumlu bir enerji seviyesine getirilememektedir. TPD ve ITO arasında yük taşıyıcıların geçişlerinde karşılaştıkları yüksek enerji bariyeri, düz alkil zincirlerinin moleküller arası mesafeyi arttırması ve bunun sonucu π - π örtüşmesinin daha düşük olması nedeniyle h^+ yük taşıyıcılarının ITO yüzeyinden TPD katmanına geçişleri, MZ-187 kodlu moleküldeki duruma göre, zorlaşmaktadır. MK-116 ve MK-118 bileşiklerindeki donör kısımların aynı olması ile birlikte aralarındaki tek fark MK-118'deki karboksilik asit grubunun iki adet olmasıdır. MK-118'den hazırlanan aygıtın hem I-V hem de lüminesans-gerilim grafiklerine bakıldığında, MK-116 ile üretilmiş aygıtı göre, daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

Burada fenilin 3 ve 5 pozisyonlarında bulunan iki karboksilik asit grubunun ITO yüzeyine MK-116 molekülüne göre daha kuvvetli bağlandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu iki asidik grubun MK-116'ya göre daha kuvvetli elektron çekici özellikte olmasından ve asit grubu üzerindeki π bağlarının rezonansa daha kolay girmesinden dolayı düşük gerilim değerlerinde dahi yüksek lüminesans üretmektedir. Ayrıca MK-118 molekülünde bulunan iki karboksilik asit grubu, daha sıkı paketli bağ yapmış molekül yapısını ortaya çıkartabileceği düşüncesi ile SAM molekülünden TPD katmanına yapılan yük aktarımı birim zamanda daha fazla olabilecektir. MK-118 ve MK-116 kullanıldığında eşik gerilim değeri hemen hemen aynı olmasına rağmen, ITO yüzeyinden TPD katmanına yapılan akım yoğunluğu MK-118'de artmakta ve bunun neticesinde de elde edilen ışımaya şiddeti daha fazla olmaktadır.

MZ-31 molekülünün kullanıldığı OLED aygıtından en kötü performans değerleri elde edilmiştir. Bu sonucun, MZ-31 bileşiğinin geometrisi nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bileşiğin geometrik yapısı, ITO ile TPD arasında

h^+ yük taşıyıcılarının geçişlerine uygun olmadığından daha düşük akım yoğunlukları ve ışık şiddeti değerleri gözlenmiştir.



Şekil 3.37 ITO/SAM/TPD/Alq₃/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtının renk analizi.

SAM molekülleri kullanılarak modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO altlıklar kullanılarak hazırlanan ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al ve ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al mimarisine sahip OLED aygıtlarının yük iletkenlikleri karşılaştırılmış ve optimize edilmiştir. CIE XYZ renk diyagramında Y koordinatı renklerin parlaklığını veya lüminesansını belirtir. Renk kromatikliği ise hem x hem de y koordinatlarına göre tanımlanmaktadır. Hazırlanan OLED aygıtlarından elde edilen yeşil ışımaların renk atlasındaki yeri x,y:0,26-0,72 olarak ölçülmüştür.

4. GİRİŞ (BOYAR MADDELİ FOTOVOLTAİK HÜCRELER)

Yaşam için insanlığın enerjiye ihtiyacı vardır. Yiyeceklerden aldığımız enerji (100 W) yalnızca vücudun ihtiyaçlarında kullanılmaktadır. Daha müreffeh bir hayat yaşayabilmek için bu enerjinin en az 30 katını kullanmamız gerekmektedir. Elektrik enerjisi, enerji formları içinde en uygun olanıdır ve pek çok alanda kullanılabilir. Bu nedenle yakıtların büyük bir bölümü elektrik enerjisi üretiminde kullanılır. Dünyada ekonomi ve teknolojinin gelişmesi nedeniyle son yıllarda enerji talebi giderek artmaktadır. Dünya enerji tüketiminin 2005 den 2030 kadar %50 oranında artması beklenmektedir (Energy Information Administration, 2008). 2007 yılında dünya enerji tüketimi % 2,4 ve 2006 yılında ise % 2,7 artmıştır (British Petrol, Statistical Review of World Energy, 2008). Dünyada enerji kaynağı olarak hala petrol bazlı fosil yakıt (%37), doğal gaz (%20) ve kömür (%27) kullanılmaktadır (Energy Information Administration, 2008). Günlük 82,5 milyon varil petrol kullanılmaktadır. Bu hızda kullanılan petrolün yaklaşık 40 yıl içinde tükeneceği öngörülmektedir.

Karbondioksitin (CO_2), iklim üzerine etkileri ve fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması, yenilenebilir enerji araştırmalarını tetikleyen en önemli iki faktördür. Güneş, rüzgâr, hidrolik, jeotermal ve gel-git yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Güneşten gelen enerji bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük orana sahiptir (Energy Information Administration, 2008). Dünya atmosferinin yüzeyine gelen enerji $1,7 \times 10^5$ TW civarındadır. Küresel ölçekte hesaplanmış enerji ihtiyacı ise 600 TW civarındadır. Şu anda küresel enerji tüketimi yaklaşık 15 TW olmasına rağmen önümüzdeki yıllarda enerji tüketiminin büyük ölçüde artması beklenmektedir.

Fotovoltaik etki ilk kez 1839 yılında keşfedilmiştir (Bequerel, 1839). Katı ya da sıvı sistemler ile bir araya getirilmiş iki elektrot tabakası arasındaki elektrik potansiyelini gözlemledikten sonra ışık enerjisini elektrik enerjine dönüştürmek için temel bir konsept oluşturulmuştur. Bu konsept hem alternatif enerji hem de bilim dünyası için önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Güneşten dünyaya ulaşan yıllık 3×10^{24} J gibi büyük bir enerji kaynağı

bulunmaktadır. Dünya yüzeyinin % 0,13'ü güneş enerjisinden elektrik üretmede kullanılacak fotovoltaik sistemler ile kaplandığında, ayrıca bu sistemlerin verimlerinin %10 olması durmunuda bile şu anda ihtiyaç duyulan elektrik enerjisinin karşılanacağı bilinmektedir (Grätzel, 2001; Chérubin, 2009).

Günümüzde fotovoltaik pazar büyük ölçüde tek-kristal ve çoklu-kristal silisyum kullanımının etkisi altındadır. Ayrıca silisyum araştırmaları ince-film kristal silisyum üzerinde yoğunlaşmıştır (yaklaşık 5-30 μm aktif tabaka kalınlığında), böylece pahalı kristal büyütme ve dilimleme süreçlerine gerek kalmamaktadır. Bu malzemeler için ortaya çıkan zorluklar; *i)* yeterli miktarda ışık absorpsiyonunun sağlanamaması, *ii)* filmlerin iyi kalitede hazırlanamaması, *iii)* istenen özelliğe sahip kristalin hazırlanmasındaki zorluk ve yüksek enerji tüketimi ve *iv)* tüm gereksinimleri yerine getiren altlık bulunmaması şeklinde sıralanabilir. Uygun nitelikteki ince-film malzemeler yüksek ışık absorpsiyonu yapar ve bunlar direk bant yapısı ile karakterize edilir. Bu nedenle, bu malzemeler, sadece 1 μm veya daha az bir kalınlığa sahiptir. Fotovoltaik aygıtlar için kullanılan diğer anorganik malzemeler bakır indiyum diselenür (CIS) ve kadmiyum tellür (CdTe) gibi kalkojenürler grubuna dahildir. Malzeme seçimindeki talep CuInSe_2 'den CuGaSe_2 ve CuInS_2 'e ve bunların $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ şeklindeki çoklu alaşımlarına kadar genişlemiştir. Bu malzemelerin tamamı ikinci nesil güneş hücreleri sınıfına aittir. Bileşenlerin ayrı ayrı kaplanıp ardından tavlamanın yapıldığı veya birlikte buharlaştırıldığı iki tür kaplama tekniği vardır. Küçük alanlı aygıtlar için laboratuvar verimleri %19'a ve geniş alanlı modüller için %12'ye ulaşmıştır. CdTe güneş hücreleri bir miktar düşük verim sağlamalarına rağmen gelecek için umut vaat etmektedir. Katı hal fiziği açısından silisyum iki önemli nedenden dolayı ideal bir fotovoltaik dönüşüm malzemesi değildir: Bunlardan ilki yarıiletkenin absorpsiyonu ile güneş spektrumu arasında küçük bir spektral uyumsuzluk söz konusu olup, bu yaklaşık 5900 K lik bir kara cisim spektrumu kadardır. İkinci bir nokta ise silisyumun dolaylı bant yapısına sahip bir malzeme olması, yani değerlik bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu k-uzayında (momentum uzayında) tam karşı karşıya değildir. Işık absorpsiyonu, dolaylı bant yapılı bir malzemede direkt bant yapılı malzemeye göre daha azdır. Malzeme açısından bakıldığında bu durum ciddi sonuçlar doğurur. Örneğin direkt bant yapılı GaAs'ün 1 μm kalınlığındaki filmi

gelen ışığın % 90'ını soğururken, bu miktardaki ışığı ancak 100 μm kalınlıktaki silisyum soğrulabilir. Işıkla oluşturulmuş taşıyıcıların ön yüzeye yakın bulunan p - n eklemine ulaşması zorunluluğu vardır. Azınlık taşıyıcılarının difüzyon uzunluğu 200 μm veya silisyum kalınlığının en az iki katı olmalıdır. Bu nedenle malzeme çok yüksek saflıkta ve çok mükemmel kristal özelliğe sahip olmalıdır. Bu fiziksel kısıtlamalar dolayısıyla yeni malzemelerin bu uygulamalarda kullanılabilmesi için çok fazla araştırma yapılmıştır. Sonuçta ideal bir güneş hücresi malzemesinin direk bant aralıklı ve 1,1-1,7 eV aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir. Dahası malzemenin kolay temin edilebilir, toksik olmayan ve geniş alanlı üretimler için tekrarlanabilir nitelikte kaplanabilme özelliğine sahip olması gerekir. Alternatif olarak ışık-elektron dönüşümü sağlamak amacıyla farklı anorganik malzemelerin kullanıldığı farklı geometrilerde aygıtlar da geliştirilmiştir. Bu aygıtlar için periyodik tablodaki III-V grubu elementlerinin kullanıldığı tandem hücreleri de içeren çeşitli konsantre edici sistemler oluşturulmuştur (Karlsson, 2011; Chérubin, 2009).

Son yıllarda, yeni mimariye sahip güneş hücreleri tasarlanmış ve uygulamaları yapılmıştır. Bu teknolojiler üçüncü nesil olarak da bilinen, boyar maddeli fotovoltaiik hücreler (DSSC), polimer güneş hücreleri ve nanokristal yapılu güneş hücreleridir. Bu yeni nesil güneş hücrelerinde ışıkla uyarılan yüklerin taşınımı ikinci nesil yarıiletken güneş hücrelerden farklı özellik göstermektedir. Geleneksel güneş hücrelerinde yük ayrımları p - n heteroeklemde gerçekleşirken, üçüncü nesilde ise karışım halindeki katmanda (*bulk*) gerçekleşmektedir. Düşük maliyetli malzeme ile oluşturulmaları ve güneş hücrelerinin yapımlarının kolay olması gibi nedenlerden dolayı üçüncü nesil fotovoltaiik güneş hücreleri çok hızlı bir büyüme göstermiştir.

Organik güneş hücrelerinin ticari uygulamalarda verim açısından hala geleneksel fotovoltaiik güneş hücreleri ile rekabet edememesine rağmen, uzun vadede sınırsız kaynaklara sahip ve bu alanda çevre için daha güvenli maddeler kullanarak geliştirme potansiyeline sahip oldukları için araştırma-geliştirme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir (Chérubin, 2009; Zafer, 2006).

4.1 Fotovoltaik Olay

Elektrolit içinde yer alan platin elektrot yüzeyine gümüşün kaplanması sırasında akım oluştuğu 19. yüzyılda Edmund Becquerel tarafından keşfedilmiştir (Bequerel, 1839; Andrews, 1879). Bu keşiften sonra bu alanda birçok deneme yapılmıştır. 1883 yılında ilk kez geniş alanlarda selenyum tabakları kullanılarak güneş hücrelerinin yapımı Amerikalı bir bilimadamı tarafından gerçekleştirilmiştir (Siemens, 1885). Selenyum kullanılarak hazırlanan bu güneş hücreleri, şiddetli ışık altında çok hızlı bir şekilde bozundukları için verimi %1 civarında kalmıştır. Yapılan bu ilk denemeler, zamanımızın en popüler araştırma alanlarından birisi olan güneş hücreleri ile ilgili çalışmaların yolunu açmıştır.

1901 yılında Max Planck güneş spektrumunun spektral dağılımını, kendisi ismiyle adlandırdığı Planck yasası ile açıklamıştır (Planck, 1901). Bu tarihten yalnızca dört yıl sonra, Albert Einstein “ışığın kuantlar” dan (1926 yılında Gilbert Lewis tarafından “foton” olarak adlandırılmış) oluştuğunu basit bir şekilde açıklamış ve aynı zamanda fotoelektrik olayın nasıl gerçekleştiğini gösteren bir makale yayınlamıştır (Einstein, 1905). Bu yayından sonra 1921 yılında Nobel ödülünü kazanmıştır. Fotoelektrik olayı, bütün fotovoltaik aygıtlar için teorik temel oluşturmaktadır (Chérubin, 2009).

1904 yılında Wilhelm Hallwachs bakır ve bakır oksit kullanarak ince film “*Schottky Bariyer*” aygıt olarak adlandırılan “yarıiletken-eklem” tarzında bir güneş hücresi yapmıştır. Yarıiletken–metal arayüzeyindeki bu barrier tabakası Goldmann ve Brodsky tarafından 1914 yılında teyit edilmiştir (Goldmann et al., 1914). Özellikle, Walter Schottky, Neville Mott ve diğer bilim adamları 1930’lu yıllarda bu bariyer üzerine çalışmışlar ve çok fazla bilgi edinmişlerdir (Schottky, 1930; Copeland, 1942).

1932 yılında Audubert ve Stora kadmiyumsülfürdeki (CdS) fotovoltaik etkiyi keşfetmişlerdir. Bu keşif sayesinde, II-VI sistemleri kullanılarak güneş hücresi yapımının önünü açılmıştır (Audubert et al., 1932). 1950’lerde silisyum elektroniğinin gelişmesi sayesinde, Fuller, *n*-tipi silisyum tabakayı (*wafers*) bor

triklorür ile işleme tabi tutarak $p-n$ eklemine yakın bölgede yük dağılımının büyük ölçüde arttığını göstermiştir (Fuller, 1953). Chapin, geliştirilmiş bu silisyum yüzeyleri ile güneş hücreleri yapmıştır. Bu hücrelerin verimi yaklaşık %6 civarında bulunmuştur. Bu güneş hücrelerinin 1930'lu yıllarda selenyum ile yapılanlardan 50 kat daha verimli olduğu bulunmuştur (Chapin, 1954). Bu bulgulardan sonra, CdS, GaAs, InP ve CdTe gibi maddeler kullanılarak çok sayıda $p-n$ eklemli güneş hücreleri geliştirilmiştir. Ancak, bu maddelerden yapılan güneş hücrelerinden elde edilen elektriğin çok yüksek maliyette olmasına (watt başına birkaç yüz dolar) rağmen yoğunlukla uzay çalışmalarında kullanılmışlardır. 1970'li yıllarda Dr. Berman'ın silisyum üzerine çalışmalarından sonra, tek kristal modülün fiyatı watt başına 10-20 dolara kadar düşmüştür (Berman, 1973). 1970'li yılların ortasında, Ortadoğu'da ortaya çıkan politik krizden sonra fosil yakıt kaynaklarına sınırlama getirilmesi ve ambargo uygulanması gibi nedenlerden dolayı bir alternatif enerji kaynağı olarak güneş hücrelerine ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu süre boyunca ikinci nesil güneş hücreleri geliştirilmiştir. Polikristal, amorf silisyum, CdTe, CuInSe₂, (CIS), CuGaSe₂, CuInSe₂, (CIGS) ve bunlara ek olarak çok tabakalı güneş hücreleri geliştirilmiş ve uygulamaları yapılmıştır. 1990'larda ise yeni bir mimariye geçilmiştir. Bu türe "üçüncü nesil güneş hücreleri" denilmektedir. Bu nesil arasında DSSC, polimer tabanlı güneş hücreleri ve nanokristal tabanlı güneş hücreleri yer almaktadır. Bu nesil güneş hücreleri, ışıkla uyarılan yüklerin taşınımı sebebiyle, bir önceki geleneksel yarıiletken güneş hücrelerinden farklı özellik göstermektedir. Geleneksel güneş hücrelerinde yük ayrımları $p-n$ heteroeklemde gerçekleşirken, üçüncü nesilde ise *bulk* katmanında gerçekleşmektedir. Bu yaklaşım düşük maliyetli güneş hücreleri yapmak için yeni ve güzel bir alternatif sunmaktadır (Karlsson, 2011; Chérubin, 2009).

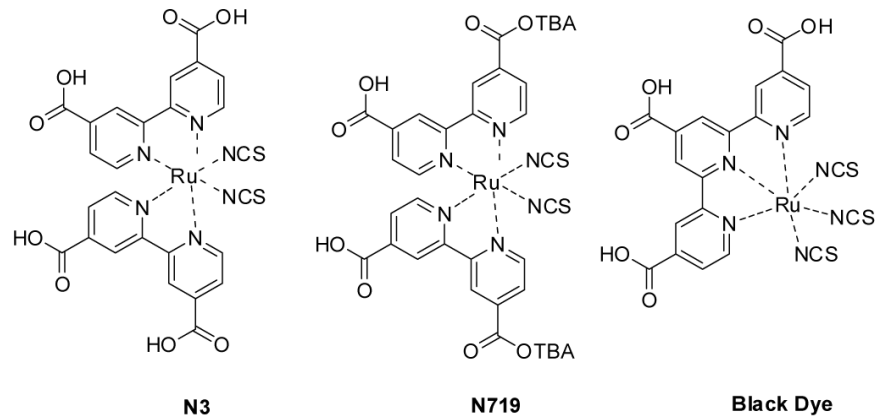
4.2 Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler (DSSC)

Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin organik boyar maddeli güneş hücreleri Gerischer (Gerischer et al., 1968) ve Tsubomura'nın (Tsubomura, 1976) çalışmaları sayesinde 1960'lı yıllardan itibaren araştırılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda, yarıiletken olarak ZnO, boya olarak *rose bengal* kullanılmıştır. Ancak bu şekilde yapılmış güneş hücrelerin verimleri uzunca bir süre düşük

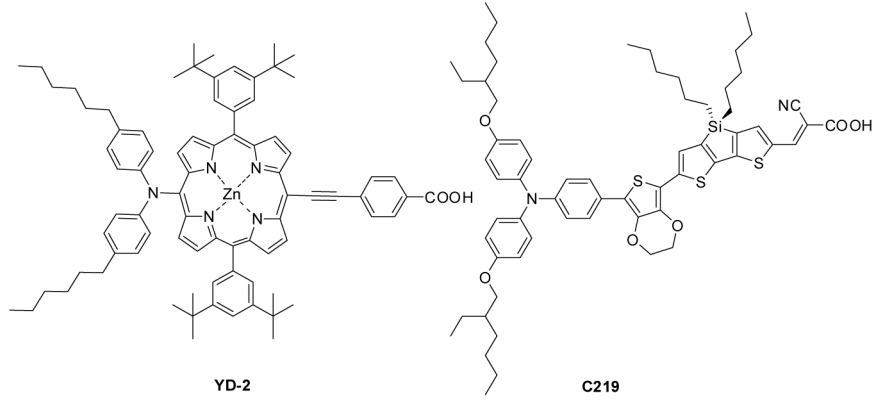
kalmıştır (Gratzel, 1985). Bu alandaki en büyük atılım 1991 yılında Michael Grätzel ve Brian O'Regan tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışmada, yarıiletken materyal olarak gözenekli yapıdaki (poroz) TiO_2 , fotosensensör olarak ise rutenyum temelli bir boya kullanılarak %7'den fazla bir verim elde edilmiştir (Gratzel, 1991; Hagberg, 2009; Zafer, 2006).

DSSC hücrelerinin en önemli özelliği çok büyük yüzey alanına sahip mesoporoz yarıiletken (TiO_2) tabakanın kullanılmasıdır. Yüzey alanındaki artış sayesinde güneş hücresinin verimi çok büyük bir artış göstermektedir. Çok kuvvetli absorpsiyon yapan herhangi bir molekül tek tabaka şeklinde TiO_2 yüzeyine bağlandığında, üzerine gelen ışığın yaklaşık %1'ini absorblayabilmektedir (Ardo et al., 2009).

Takip eden yıllar boyunca, yeni boyalar geliştirilmiştir. Bu çalışmalar sırasında rutenyum boyaları üzerinde çok fazla durulmuştur. N3, N719 ve *Black Dyes* gibi çok farklı sayıda rutenyum boyası sentezlenmiştir. Bu boyalar kullanılarak yapılan DSSC hücrelerinin verimi %11'e kadar çıkmıştır (Gratzel et al., 2001; Gratzel et al., 1999; Gratzel et al., 1993; Gratzel et al., 1997; Han et al., 2006; Hagberg, 2009). Sentezlenen metal içermeyen ve yeşil renkteki porfirin yapısındaki boyanın (YD-2) verimi %11 olarak bulunmuştur (Diau et al., 2009; Gratzel et al., 2010). Ayrıca metal içermeyen, C219'un verimi de %10 olarak ölçülmüştür (Wang et al., 2010; Chérubin, 2009).



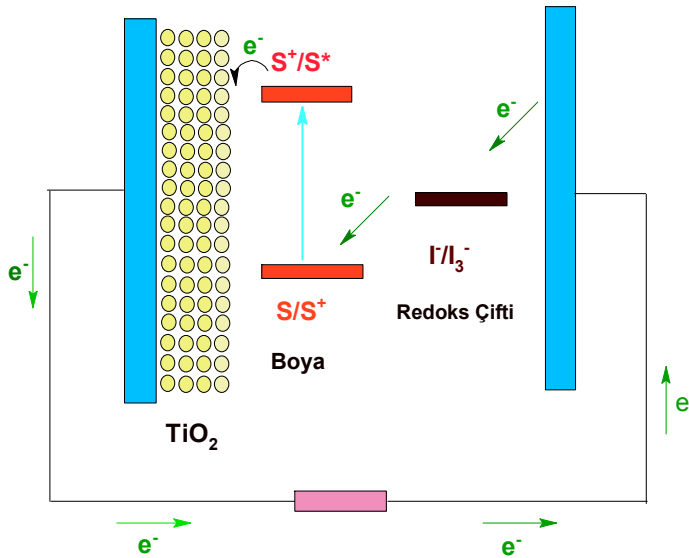
Şekil 4.1 Rutenyum temelli boyaların yapıları (Karlsson, 2011).



Şekil 4.2 YD-2 ve C219 organik boyalarının moleküler yapıları (Karlsson, 2011).

4.2.1 DSSC hücrelerin yapısı

DSSC hücreleri, birkaç farklı bileşenin bir araya gelmesi ile oluşur. Bunlar, iletken cam bir yüzey, mesoporoz yarıiletken bir film, boya (organik ya da metal içeren organik), içinde redoks çifti bulunan bir elektrolit ve karşıt elektrottur. Bunlardan herbirisinin optimizasyonu, DSSC hücresinin verimini arttırmak için çok büyük önem arz etmektedir. Bu bileşenlerin hepsinin araştırılması son 10 yıl içinde eksiksiz bir şekilde yapılmıştır. Ancak, hala bütün bileşenlerin üzerinde yapılması gereken çok fazla araştırma vardır. Şekil 4. 3’de DSSC hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.3 DSSC hücresinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi.

4.2.2 Çalışma elektrotu

1991 yılında, DSSC hücreleri için mesoporoz TiO_2 elektrotunun kullanılması dönüm noktası olmuştur (Gratzel, 1991). DSSC hücrelerinde bu şekilde mesoporoz bir yarıiletkenin kullanılması ile yüzey alanının yaklaşık 1000 kat arttığı bulunmuştur. TiO_2 , hala en yüksek verimi vermektedir. Fakat ZnO , SnO_2 ve Nb_2O_5 gibi birçok farklı metal oksitler de DSSC hücrelerinin yapımında başarı ile denenmiştir. Bunlara ek olarak basit oksitler (SrTiO_3) ve üçlü (*ternary*) oksitlerin (Zn_2SnO_4) kullanıldığı, ayrıca metal oksit çekirdeğinin yüzeyine başka bir metal oksit kaplayarak (ZnO çekirdeğinin yüzeyine SnO_2) değişik yapılarda (*core-shell*) yarıiletken elektrotlar sentezlenmiş ve uygulamaları yapılmıştır (Hagfeldt et al., 2010; Hupp et al., 2008; Pagliaro et al., 2009; Jose et al., 2009; Zhang et al., 2009; Zafer, 2006).

Son yıllarda, bilim insanları tarafından en büyük araştırma konularından biri de nano yapıli elektrotların yüzeyini geliştirmeye yönelik çalışmalardır. Bu yapılar rastgele oluşmuş nanoparçacıklardan uzun nano boyuta sahip tek-kristal (*single-crystalline nanorods*), nano boyuta sahip düzenli silindirlere (*organized arrays of nanotubes*) kadar başarılı bir şekilde sentezlenip uygulamaları yapılmıştır.

TiO_2 Elektrot

TiO_2 kararlı, toksik olmayan ve yüksek bir refraktif indekse sahip olan (n : 2,4-2,5) bir yarıiletkendir. Ayrıca boyalarda beyaz pigment, diş macunlarında, güneş kremlerinde, kendi yüzeyini temizleyen sistemlerde ve gıda sektöründe (E171) yaygın bir şekilde de kullanılmaktadır. TiO_2 'nin üç farklı kristal yapısı bulunmaktadır. Bunlar rutil, anataz ve brokittir. Rutil, termodinamik açıdan en kararlısıdır. Ancak boya duyarlı güneş hücrelerinde en çok tercih edilen kristal yapısı anatazdır. Anataz, hem geniş bir E_g , hem de yüksek iletkenlik bant değerine sahiptir. Aynı iletkenlik bandındaki elektron miktarının artması, DSSC hücreleri için hem daha yüksek Fermi seviyesine hem de daha büyük V_{oc} (açık devre gerilimi) elde edilmesine neden olmaktadır (Zafer, 2006; Chérubin, 2009).

ZnO Elektrot

ZnO, DSSC hücrelerinde kullanılan ilk yarıiletken malzemedir. ZnO'nin iletkenlik bandı ve E_g değeri TiO_2 'in anataz formuna çok benzemektedir. ZnO, TiO_2 'den daha yüksek elektron hareketliliğine sahip bir yarıiletken olmasına rağmen kimyasal kararlılık açısından TiO_2 'e göre çok zayıf bir özellik göstermektedir. Ayrıca hem asidik hem de bazik koşullarda çözünmektedir. DSSC hücrelerinde ZnO kullanımı son yıllarda büyük bir artış göstermiştir.

4.2.3 Karşıt elektrot

Karşıt elektrot ise cam ya da plastik yüzey üzerine kaplanan iletken bir tabakadan oluşmaktadır. Redoks çiftinin etkili bir şekilde rejenarasyonu için, bir yüzey üzerine sıklıkla bir platin bileşiği kaplanarak oluşturulur. Karbon siyahı (*black carbon*) ve polimerler gibi maddelerde karşıt elektrot olarak DSSC hücrelerinde denenmiştir (Karlsson, 2011; Hagfeldt et al., 2007; Gratzel et al., 1996; Saito et al., 2002; West et al., 2006).

4.2.4 Boyalar

Boyanın tek bir tabakası kimyasal bağ ile yarıiletken malzemenin yüzeyine adsorplanmaktadır. Boya gelen ışığı absorplayarak uyarılır. Uyarıldıktan sonra elektronlarını yarıiletkene enjekte ederek yükseltgenir iken, diğer taraftan da elektrolit içindeki redoks çiftinden elektron alarak indirgenir.

DSSC hücreleri için tasarlanacak bir boya maddesi için, göz ardı edilmemesi gereken birçok parametre vardır:

- Tasarlanan boya geniş bir absorpsiyon spektrumu içermeli ve mümkünse IR bölgesinde absorpsiyon yapmalıdır.
- Tasarlanan boya yüksek bir molar soğurma katsayısına sahip olmalıdır (bu şekilde kullanılan boyanın, ince yarıiletken bir film kullanımında bile yüksek foton absorpsiyonu yapar).

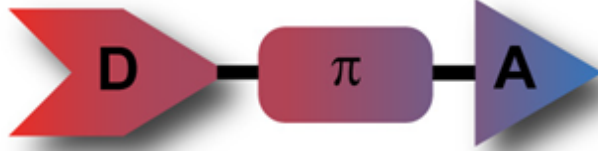
- Tasarlanan boya yarıiletken malzemenin yüzeyine kuvvetlice bağlanmalıdır. Genelde tasarlanan boyada $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi grupların bulunması istenir.
- Boyanın enerji düzeyleri hem yarıiletkenin iletkenlik bandı ile hem de boşluk iletim malzemesi olan redoks çifti ile uyumlu olmalıdır.
- Gelecekte büyük ölçeklerde üretim için kolay ve anlaşılabilir senteze sahip olmalıdır.
- Geri dönüşüm olasılığına ve düşük toksik özelliğine sahip olmalıdır.
- Kullanımını en az 20 yıl sürdürmek için ışık altında yüksek bir kararlılığa sahip olmalıdır.
- Tasarlanan boyanın yarıiletken yüzeyinde agregasyona uğramaması gerekmektedir.
- Tasarlanan boyada elektrokimyasal kararlılık olmalıdır.
- Tasarlanan boya ayrıca ışığa ve ısıya karşı dayanıklı olmalıdır.

Organik boyaların özellikleri, moleküle farklı gruplar bağlayarak değiştirilebilmektedir. Doğru bir tasarım ile boyanın dalga boyunu, sönümleme katsayısını ve enerji seviyelerini değiştirerek DSSC hücrelerinde verimi geliştirme çalışmaları yapılabilmektedir. Organik boyalar, geçiş metalleriyle kıyaslandığında yüksek sönümleme yapabilmeleri, daha kolay modifiye edilebilmeleri ve çevreye daha az zarar vermeleri gibi nedenlerden dolayı birçok avantaja sahiptir. Ancak, organik boyaların absorpsiyon bant aralığının dar olması, kümelenme (*agregation*) yapma eğiliminde olmaları ve kararlılık gibi sorunları vardır (Hagfeldt et al., 2010).

Boyalaradaki enerji seviyeleri çok büyük önem arz etmektedir. Güneş hücresinde farklı hızlarla gerçekleşen elektron transfer işlemlerinin enerji üretecek yönde devam etmesi için itici bir güce ihtiyaç vardır. En düşük enerjili

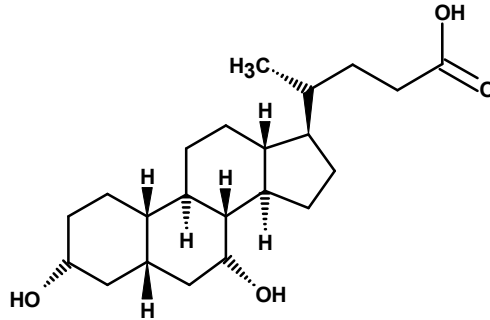
boş moleküler orbital (LUMO), boyanın uyarılmış oksidasyon potansiyeli, etkili bir elektron transferi yapabilmek için yarıiletkenin iletim bandından negatif olarak daha büyük olmalıdır. Aynı zamanda en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalin (HOMO) ya da temel haldeki oksidasyon potansiyelinin, yükseltgenmiş boyanın etkili bir şekilde indirgenebilmesi için elektrolit içindeki redoks çiftinin potansiyelinden pozitif olarak daha düşük olmalıdır. Hem organik hem de anorganik boyaları içeren DSSC hücreler hakkında birkaç tane özet makale yayınlanmıştır (Hagfeldt et al., 2010, Ooyama et al., 2009; Bäuerle et al., 2009; Robertson, 2006).

DSSC hücrelerinde kullanılan organik bir boyanın tasarımında yaygın olan sistem, molekülleri D- π -A olacak şekilde oluşturmaktır. Şekil 4. 4'de gösterildiği gibi, molekülleri genelde, elektron veren (*donor*), konjuge sistem (π) ve elektron alandan (*acceptor*) oluşacak şekilde sentezlemek gerekmektedir. Bu yapının DSSC hücreleri için uyarıldıktan sonra yük ayrımı için en iyi sonucu vereceği düşünülmektedir. Bu şekilde birçok farklı organik boya yapısı başarı ile tasarlanmış ve uygulaması yapılmıştır. Bu yapılar arasında indolin (Seigo et al., 2008), perilen (Nazeeruddin et al., 2008; Edvinsson et al., 2007), kumarin (Hara et al., 2005) ve karbazol (Wang et al., 2008) yer almaktadır. Konjuge sistemler için tiyofen gibi aromatik ya da yan zincirlerde uzun alkil grupları içeren moleküller kullanılmıştır (Kim et al., 2006). Akseptör olarak çoğunlukla siyanoasetik asit kullanılmıştır. Moleküler yapıda bulunan siyano grubu, uyarılan elektronları çekerken; karboksil grubu da yarıiletken yüzeyine kimyasal yolla adsorplanmayı sağlamaktadır. Siyanoasetik asit grubuna alternatif olarak fosfonik asit (Galoppini , 2004; Gratzel et al., 2004), silanol (Unno et al., 2010) ve *hydroxamate* (Crabtree et al., 2010) gibi farklı akseptör grupları içeren bileşikler başarı ile sentezlenmiş ve DSSC hücrelerinde uygulamaları yapılmıştır. Genellikle yaygın strateji, yukarıda bahsedilen D- π -A yapılardan birini değiştirerek, güneş hücresinin verimine hangi grubun daha fazla katkı yaptığının belirlenmesi üzerinedir.



Şekil 4.4 Moleküler yapısı D- π -A şeklinde tasarlanmış boyanın genel gösterimi.

Bu alandaki en son gelişmelerden biri de yardımcı-adsorblayıcı (*co-adsorber*) kullanımınıdır. Yardımcı-adsorblayıcı molekülün en önemli özelliği görünür bölgede ışık sönümlemesi yapmamasıdır. Ayrıca, yardımcı-adsorblayıcı olarak seçilen molekülün yarıiletken yüzeyine adsorpsiyon yapması için uygun bir fonksiyonel grup ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$ veya $-\text{SO}_3\text{H}$) bulunmalıdır. Yardımcı-adsorblayıcı (chenodeoksikolik asit, CDCA) kullanılarak yapılan güneş hücrelerinde boyanın agregasyonu engellenmektedir. Böylece elektron aktarımı artırılır ve bunun sonucu olarak daha yüksek bir akımın oluşmasına olanak sağlanır (Hara et al., 2004; Hagberg, 2009; Tekoğlu, 2008).



Şekil 4.5 Chenodeoksikolik asit (CDCA) bileşiğinin moleküler yapısı.

Metal kompleksleri, porfirin, ftalosiyanın ve metal içermeyen organik boya gibi farklı yapıdaki bileşikler sentezlenmiş ve DSSC uygulamaları yapılmıştır (Karlsson, 2011; Hagfeldt et al., 2010; Chérubin, 2009).

4.2.5 Rutenyum türevi boyalar

Birçok metal kompleksi arasında, Ru boyaları en iyi fotovoltaiik performansı göstermiştir. Geniş bir absorpsiyona, uygun enerji düzeylerine (HOMO ve LUMO), kararlı elektrokimyasal davranışa ve uygun kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle Ru boyalarının DSSC hücrelerinde

kullanılmalarının önü açılmıştır (Hagfeldt et al., 2010; Gratzel et al., 2007; Gratzel et al., 2006; Durrant et al., 2005; Nazeeruddin et al., 2005; Gratzel et al., 2005; Schmidt-Mende et al., 2005; Gratzel et al., 2005; Wu et al., 2007; Thelakkat et al., 2007). DSSC hücrelerinde kullanılan birçok rutenyum boyalarının verimleri %10'a ulaşmıştır.

İlk rutenyum kompleksi 1979'da tek-kristal TiO_2 kullanılarak uygulanmıştır. 1985 yılında Desilvestro ve arkadaşları, 1979'da uygulanan Ru kompleksine benzer bir boya sentezleyerek DSSC hücreleri için ilk çalışmayı rapor etmişlerdir (Desilvestro et al., 1985). 1991 yılında, absorpsiyon özellikleri geliştirilmiş Ru kompleksi daha önceden denenmemiş mesopoz TiO_2 elektrot ve organik bir elektrolit kullanarak O'Regan ve Gratzel tarafından yapılan DSSC hücresinin verimi %7,1-7,9 arasında ilk kez rapor edilmiştir (Gratzel et al., 1991). Daha sonraki yıllarda, Gratzel ve arkadaşları Ru kompleksi olan birçok boya sentezlemişlerdir (Gratzel et al., 1993). Sentezlenen Ru komplekslerinin genel yapısı *cis*-(X)₂bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat)rutenyum(II) olacak şekilde seçilmiştir. Burada X yerine Cl, Br, I, CN ve SCN gibi atom veya gruplar kullanılarak birçok madde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu komplekslerden N3 olarak da bilenen boya "*cis*-(SCN)₂bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat)rutenyum(II)" literatürde diğerlerine göre üstün özellikler göstermiştir. Geniş absorpsiyona sahip olması, IPCE spektrumunun 800 nm'ye kadar uzanması ve yarıiletkenin yüzeyine kuvvetli adsorpsiyon yapması (dört tane karboksil grubu içermesi) gibi özellikleri diğer Ru komplekslerine göre avantaj sağlamıştır. Sonuç olarak, N3 olarak bilenen rutenyum boyası kullanılarak ilk kez %10 civarında bir verime ulaşılmıştır.

Rutenyum komplekslerindeki ligandlar değiştirilerek boyanın özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. DSSC hücrelerinde verimi daha da geliştirmek için tasarlanan boyanın IR bölgesine kadar absorpsiyon yapması istenmektedir. Bu nedenle, yine Gratzel ve arkadaşları literatürde "siyah boya" olarak bilenen N749 Ru kompleksini sentezlemişlerdir. Boyanın yapısında Rutenyum metaline bağlı terpiridin ligandı üzerinde üç karboksil (her bir benzen halkasında 1 tane olacak şekilde) ve üç tane izosiyanat ligandı vardır (Gratzel et al., 1997). Bu gruplar, boyanın IPCE değerini 920 nm ye kadar uzatmış ve bütün

görünür bölgeyi kapsar hale getirmiştir. Bu boya kullanılarak yapılan DSSC hücresinin verimi %10,4 olarak bulunmuştur (Hagfeldt et al., 2010).

4.2.6 Ftalosiyanin türevi boyalar

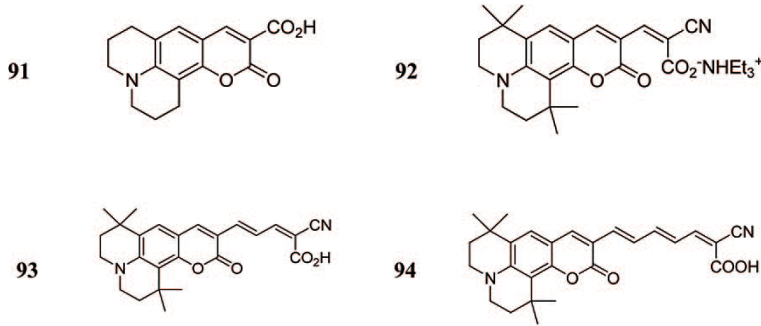
Ftalosiyaninler, çok geniş bir alanda absorpsiyon yapmalarının yanı sıra elektrokimyasal, fotokimyasal ve termal kararlılığa sahip metal içeren komplekslerdir. Bu kompleksler DSSC hücreleri için IR bölgesinde kullanılabilmesi nedeniyle uygun fotosensörler olarak görülmektedirler. Bu boyaların çözünürlükleri genelde çok azdır. DSSC uygulamaları için ftalosiyaninlerin yapılarının geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu boyaların diğer bir problemi ise yarıiletken yüzeyinde kümelenmeleridir. Bu problemi ortadan kaldırmak için yarıiletken yüzeyine yardımcı-adsorblayıcı kullanılmaktadır. Şimdiye kadar, güneş hücreleri uygulamaları için çok sayıda ftalosiyanin bileşiği sentezlenmiş ve uygulamaları yapılmıştır (Hagfeldt et al., 2010; O'Regan et al., 2008; Nazeeruddin et al., 1998; Gratzel et al., 1999; Grennberg et al., 2001; Sun et al., 2002; Amao et al., 2002; Amao et al., 2003; Torres et al., 2009; Durrant et al., 2004; Giribabu et al., 2007; McDonagh et al., 2009).

Bu alanda öncü çalışmaları yine Gratzel ve arkadaşları başlatmıştır. Bu grup rutenyum metalini kullanarak bir ftalosiyanin sentezlemişler ve DSSC uygulaması yapmışlardır (Nazeeruddin et al., 1998). Sentezlenen boya ile %60'ı aşan bir IPCE elde etmişlerdir. Bu sonuç ile birlikte ftalosiyanin sentezleri için önemli bir adım atılmıştır. DSSC hücreleri için IR bölgesinde absorpsiyon yapan boyaların geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu kapsamda çinko içeren ftalosiyanin boyaları sentezlenmiş ve etkili bir şekilde uygulanmıştır. Literatürde sentezlenen ftalosiyaninlerin verimi %1-11 arasında değişmektedir (Hagfeldt et al., 2010).

4.2.7 Kumarin türevi boyalar

Arakawa, Hara, Wang ve çalışma arkadaşları tarafından ilk kez setezlenenmiştir (Hara et al., 2005; Arakawa et al., 2003; Hagfeldt et al., 2010; Arakawa et al., 2001; Wang et al., 2005; Wang et al., 2007). Organik bileşik

sınıfına giren bu boyanın kumarin bölümü, elektron veren kısmı oluşturmaktadır. Orijinal olarak tasarlanan Dye-91 bileşiğinin çok etkili bir elektron iletimi sağladığı görülmüştür. Ancak DSSC hücrelerinde kullanılan bu boyanın hem absorpsiyonunun hem de veriminin rutenyum komplekslerine göre daha düşük olduğu bulunmuştur (Gratzel et al., 1996). Kumarin boyasının konjugasyonun artırılması ile Dye-92, Dye-93 ve Dye-94 boyaları sentezlenmiştir. Bu boyaların, absorpsiyon spektrumları genişlemiş ve hücre verimleri ilk sentezlenen kumarin boyasına göre arttığı tespit edilmiştir. Farklı gruplar bağlanarak sentezlenen kumarin boyalarının verimi rutenyum komplekslerine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir (Hagfeldt et al., 2010).

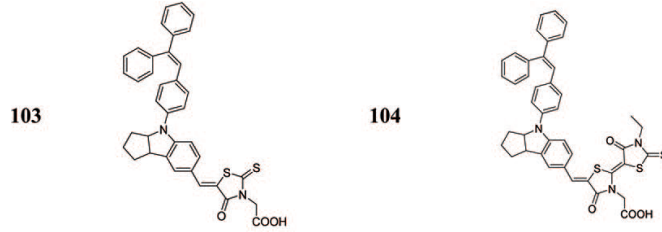


Şekil 4.6 Kumarin boyaları (Dye 91, 92, 93 ve 94).

4.2.8 Indolin türevi boyalar

Horiuchi, Uchida ve çalışma arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenmiştir. 2003 yılında ucuz ve basit sentez yöntemleri kullanılarak elde edilen molekül ile yapılan güneş hücresinin verimi %6,1 olarak bulunmuştur (Horiuchi et al., 2003). Bu boyalar ile yapılan güneş hücrelerinin verimini daha da artırmak için rodanin (*rhodanine*) eklenerek bir seri indolin boyası sentezlenmiştir (Uchida et al., 2004). Burada rodanin, konjugasyonu artırarak boya absorpsiyonunun IR bölgesine kaydırmak için kullanılmıştır. Sentezlenen indolin boyaları arasında, Dye-104 ile en iyi hücre verime ulaşılmıştır (%8). Bu zamana kadar birçok indolin boyası sentezlenmiş ve uygulaması yapılmıştır (Ito et al., 2008; Horiuchi et al., 2004; Schmidt-Mende et al., 2005; Gratzel et al., 2006; Gratzel et al., 2008; Tanaka et al., 2009; Hagfeldt et al., 2010). Bunlardan bir tanesi Gratzel ve arkadaşları TiO₂'nin kalınlığını değiştirerek Dye-104'ün verimini %9'a kadar

çıkarmışlardır (Ito et al., 2008). Bu alanda da birçok organik boya sentezlenerek DSSC hücrelerinde kullanılmıştır. Fakat elde edilen verimler rutenyum komplekslerine göre düşük kalmıştır (Hagfeldt et al., 2010).

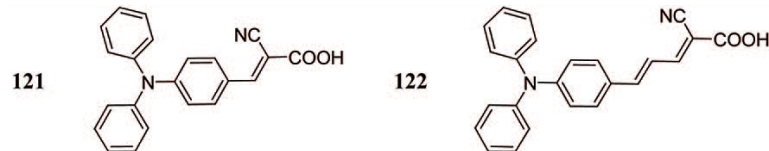


Şekil 4.7 İndolin boyaları (Dye 103 ve Dye 104).

4.2.9 Triarilamin türevi boyalar

Triarilaminlerin boşluk iletim özellikleri ve elektron verme yatkınlıkları diğer moleküllere göre çok iyi olmasından dolayı organik boyalar alanında oldukça yoğun çalışılmış ve bu alanda birçok yayın yapılmıştır. Bu zamana kadar birçok triarilamin boyası sentezlenmiş ve bunlardan bazıları DSSC hücrelerinde çok iyi sonuçlar vermiştir (Wang et al., 2009; Hagfeldt et al., 2008; Yanigada et al., 2004; Ho et al., 2005; Nazeeruddin et al., 2008; Sun et al., 2008; Hagfeldt et al., 2010). Yanagida ve çalışma arkadaşları triarilaminleri organik boyalarda ilk kez elektron donör olarak kullanmışlardır. Bu amaçla uygun organik boyaları (Dye-121 ve Dye-122) sentezlemişler ve DSSC hücresi uygulamalarında kullanmışlardır. Yapılan hücrelerin verimi %3,3 ve %5,3 tespit edilmiş, DSSC çalışmaları için standart boya olarak kabul edilenlerden olan N719 ile ise %7,7 verime ulaşılmıştır (Yanigada et al., 2004).

Bilim insanları tarafından organik boyalar alanında en çok çalışılan grup triarilaminler olmasına rağmen verimleri rutenyum boyalarına göre düşük kalmıştır. Bu alanda halen birçok çalışmanın devam ettiği bilinmektedir (Hagfeldt et al., 2010).



4.2.10 Karbazol türevi boyalar

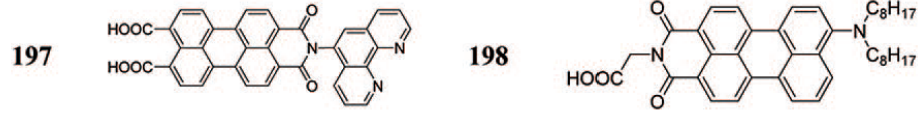
Etkili karbazol türevleri, DSSC hücrelerinde ilk kez, Koumura ve çalışma arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Koumura et al., 2008). DSSC hücrelerinin performansını geliştirme üzerine sentezlenen karbazol türevlerinin konjugasyonu sistematik bir şekilde arttırılmıştır (Hara et al., 2008; Hagfeldt et al., 2010). Bu çeşit hücreler için farklı bilim insanları tarafından çok sayıda karbazol türevi içeren organik boya sentezlenmiştir. Ancak bu amaçla sentezlenen karbazol türevi boyaların da verimleri rutenyum boyalarından düşük olmuştur. Hala yüksek verim elde edilmesine yönelik olarak tasarlanan ve sentezlenen karbazol türevi organik boyalarla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir.

4.2.11 Perilen türevi boyalar

Perilen türevleri, hem mükemmel kimyasal kararlılığa hem de ışığa karşı ilgilerinin çok yüksek olmaları nedeniyle, ticari olarak pigmentlerin ve organik boyaların sentezlerinde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Dahası, bu tür boyalar, görünür bölgede çok yüksek molar soğurma katsayısına ($\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sahiptirler (Gregg et al., 1997). Bu gibi özellikler, DSSC hücrelerinde kullanılabilmesi için çok büyük avantajlar sağlamaktadır. DSSC hücrelerinde kullanılmak üzere perilen ile herhangi bir primer amin bileşiği tepkimeye sokularak farklı yapılara sahip perilen boyaları sentezlenmiştir (Gregg et al., 1997; Ferrere et al., 2001; Ferrere et al., 2002; Edvinsson et al., 2007; İcli et al., 2007; Nazeeruddin et al., 2008).

Gregg ve Ferrere perilen türevlerini DSSC hücrelerinin yapımında kullanarak elde ettikleri sonuçları rapor etmişlerdir (Gregg et al., 1997; Ferrere et al., 2001; Ferrere et al., 2002). Perilen ile yapılan ilk güneş hücresi uygulamasında, TiO_2 'e kıyasla daha düşük iletkenlik bandına sahip SnO_2 kullanılmıştır. Perilen-197 boyası kullanılarak yapılan güneş hücresinin verimi %0,89 olarak bulunmuştur (Gregg et al., 1997). Günümüze kadar perilen

boyaları üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen istenilen verimlere ulaşılamamıştır (Hagfeldt et al., 2010).



Şekil 4.9 Perilen boyaları (Dye 197 ve Dye 198).

4.3 Tezin Amacı ve Kapsamı II (DSSC)

DSSC hücrelerinin teknolojik uygulamaları tartışılmaz bir öneme sahiptir. 1991 yılında Michael Gratzel tarafından organik fotosensör molekülerin sentezlenmesi sonrasında bu boyalar kullanılarak güneş ışığından elektrik elde edilmiş ve bu konuda önemli mesafeler kaydedilmiştir. DSSC hücreleri, ticari olarak piyasada olan silikon tabanlı ve diğer ince film (CIGS) güneş hücrelerine göre pek yaygın olarak kullanılamamaktadır. Ancak yeni boyaların sentezlenmesi ve bunların DSSC hücrelerinde yüksek verime ulaşılmasıyla birçok alanda kullanılabilme potansiyelleri gün geçtikçe artmaktadır. DSSC’de istenilen elektriksel verimlere ulaşabilmek için birçok problem hala çözüm beklemektedir.

Bu tezin amaçlarından birisi DSSC üretiminde elektron donör madde olarak kullanılabilecek ve aromatik yapıya sahip yeni tür siyanoakrilik asit türevi organik boyar maddelerin sentezlenmesi ve bunlardan hazırlanan DSSC hücrelerinin performanslarının belirlenmesi olarak planlanmıştır.

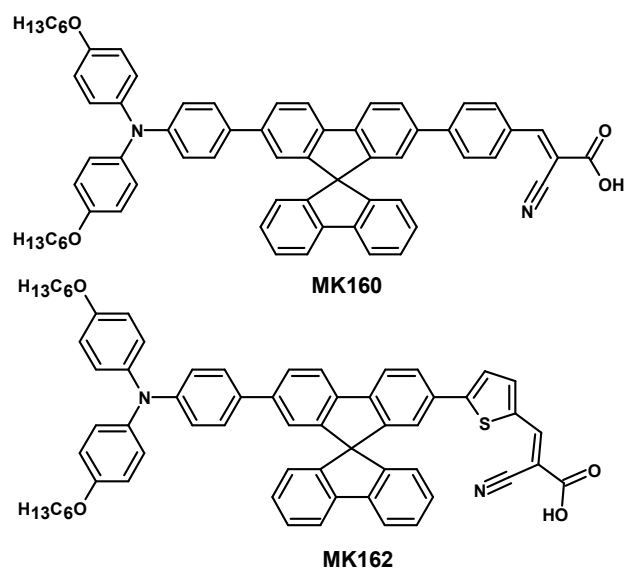
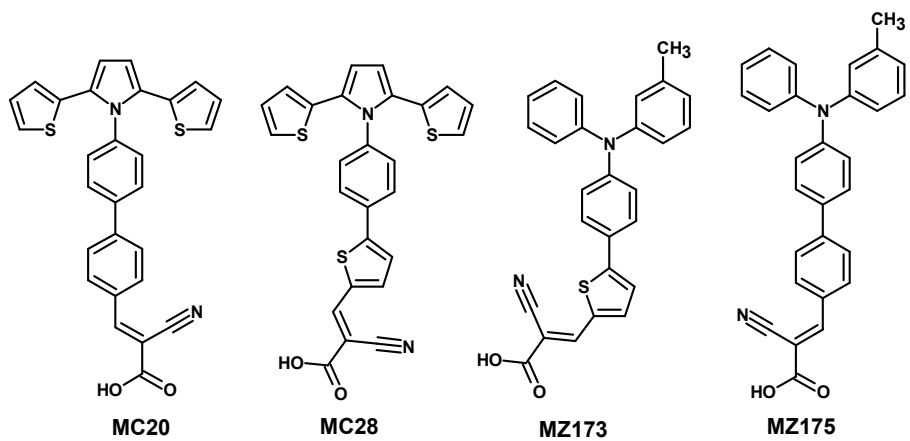
Bu bağlamda farklı moleküler yapıya sahip altı (6) tane elektron donör özelliğe sahip olan bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin moleküller yapıları elektron donör olarak davranmaya uygun olmaları nedeniyle, güneş ışığı ile uyarıldıklarında kovalent bağ ile bağlandıkları yarıiletken (TiO₂) etkin bir şekilde elektron transferi yapabileceklerdir. Bu varsayım gerçekleştiğinde verimli olarak çalışan DSSC hücreleri hazırlamak mümkün olacaktır. Bileşiklerin UV-Vis, döngüsel voltammetri ve akım-gerilim (I-V) ölçümleri yapılmıştır.

5. DENEYSEL KISIM II (DSSC)

5.1 Sentezlenen Bileşikler

Tezin amacına uygun olarak altı (6) tane elektron donör olarak davranabilecek bileşik sentezlenmiştir. Her bir bileşiğin sentezi en az üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden MC-20, MC-28, MK-160 ve MK-162 yeni moleküllerdir. MZ-173 ve MZ-175 ise literatürde bulunan benzer moleküllerin modifiye edilmiş halleridir.

- (2E)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il]akrilik asit (MC-20)
- (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil}akrilik asit (MC-28)
- (2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyano akrilik asit (MK-160)
- (2E)-3-{5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil}-2-siyano akrilik asit (MK-162)
- (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il}akrilik asit (MZ-175)
- (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit (MZ-173)



5.2 Sentez Yöntemi

Bromlu triarilamin ve SNS tepkimelerinin sentezine ilişkin gerekli bilgiler bölüm 2.2 ve 2.3’de detaylıca verildi. İlk aşamada donör (bromlu triarilamin ve SNS) grubunun sentezi yapıldı. Bir sonraki aşamada literatürde *Suzuki Coupling* olarak bilenen tepkime kullanılarak sentezlenen bromlu bileşiklere aldehit grubu içeren boronik asit türevlerinin bağlanması sağlandı. Son aşamada ise *Knoevenagel* tepkimesi kullanılarak akseptör (siyanoasetik asit) grubunun sentezi gerçekleştirildi.

Suzuki Coupling tepkimesi yapılırken bromlu bileşik ve boronik asit DME (dimetoksietan) içine konuldu. Bileşiklerin çözünmesi gerçekleştikten sonra ortama sırasıyla baz ve katalizör eklendi. Bu tepkimede katalizör ekleme işlemi çok hızlı gerçekleştirildi. Daha sonra sıcaklık 90 °C’ye getirildi ve belirli zamanlarda ince tabaka kromatografisi yapılarak tepkime takip edildi. Tepkime karışımı birgün boyunca bu sıcaklıkta bırakıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çeşitli çözücü ve su karışımı ile birkaç kez yıkandı. Daha sonra kromatografik tekniklerle saflaştırıldı.

Knoevenagel tepkimesi yapılırken aldehit grubu içeren bileşik ve siyanoasetik asit susuz asetonitril içine konuldu. Bileşiklerin çözünmesi gerçekleştikten sonra ortama baz (genellikle piperidin) eklendi. Sıcaklık 90 °C’ye getirildi ve belirli zamanlarda ince tabaka kromatografisi yapılarak tepkime takip edildi. Tepkime karışımı yaklaşık 10-14 saat süreyle bu sıcaklıkta tutuldu ve sonrasında oda sıcaklığına soğutuldu. Çeşitli çözücü ve su karışımı ile elde edilen tepkime karışımı birkaç kez ekstrakte edildi. Elde edilen ham ürün daha sonra kromatografik tekniklerle saflaştırıldı.

5.3 Sentezlenen Bileşiklerin Tepkime Koşulları

5.3.1 (2E)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il]akrilik asit sentezi (MC-20)

Birinci Aşama: 1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion sentezi (MZ-14)

AlCl₃ (16 g; 0,12 mol), 50 ml CH₂Cl₂ içerisine, argon atmosferi altında ilave edildi ve ortam sıcaklığı 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra tiyofen (9,61 ml; 0,12 mol), ve süksinil diklorür bileşiğinin (5,51 ml; 0,05 mol) 15 ml CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisi damla damla ortama ilave edildi. Ortamın renginin kırmızıya döndüğü gözlemlendi ve bu karışım 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre bitiminde tepkime karışımı 5 ml HCl içeren 100 ml buzlu suya döküldü ve 2 saat daha karıştırıldı (bu sırada çözelti renginin yeşile döndüğü gözlemlendi). Sırasıyla 2 M HCl, su ve NaHCO₃ ile yıkanan tepkime karışımı MgSO₄ ile kurutuldu. CH₂Cl₂ uzaklaştırılması ile yeşil renkte elde edilen ham ürün EtOH ile kristallendirilerek saflaştırıldı (beyaz renkli ürün).

1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion; [MZ-14], ¹H NMR (CDCl₃): 7.80 (dd, 2H), 7.63 (dd, 2H), 7.13 (dd, 2H), 3.38 (s, 4H)

İkinci Aşama: 1-(4-Bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol sentezi

Tek boyunlu bir balonda, 1,4-di-2-tiyenilbütan-1,4-dion (0,5 g; 2 mmol), *p*-bromoanilin (0,82 g; 2,2 mmol) ve *p*-toluensülfonik asit (6,8 mg; 0,4 mmol) 60 ml kuru toluen içerisinde "Dean Stark" tuzağı kullanılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. TLC yöntemi ile takip edilen tepkime, ortamda çıkış bileşikler tükenene kadar devam ettirildi. Tepkime sonunda toluen vakum altında ortamdan uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (açık sarı katı madde).

1-(4-Bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol, ¹H NMR (CDCl₃): 7.57 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.58 (d, 2H), 6.55 (s, 2H).

Üçüncü Aşama: 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine 1-(4-bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol (78 mg; 0,2 mmol), (4-formilfenil)boronik asit (30 mg; 0,2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (16 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde tepkime ortamına 2 mL K₂CO₃ (1 M) eklendi ve karışım 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (25 ml) ve CH₂Cl₂ (25 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel; CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (sarı katı madde).

4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbaldehit, ¹H NMR (CDCl₃): 10.10 (s, 1H), 8.01 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.10 (d, 2H), 6.86 (t, 2H) 6.61 (d, 2H), 6.58 (s, 2H).

Dördüncü Aşama: (2*E*)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbaldehit (83 mg; 0,2 mmol) ve siyanoasetik asit (17 mg; 0,2 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca 90 °C'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımına saf su (40 mL) ilave edildi ve CHCl₃ (40 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Elde edilen organik faz kuru MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, CH₂Cl₂:MeOH, 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (kırmızımsı katı madde).

(2*E*)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit, ¹H NMR (DMSO): 8.11 (s, 1H), 8.04 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 6.89 (t, 2H) 6.72 (d, 2H), 6.59 (s, 2H); FT-IR (KBr,

cm⁻¹): $-OH$, 3442; ($C\equiv N$, nitril), 2337; $C=O$, 1622; $C=C-H$, 3040; $-C=C-$, 1600; ($C=C$, Ph) 1506 ve 1496.

5.3.2 (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil}akrilik asit sentezi (MC-28)

MC-28'in sentezinde kullanılan 1-(4-Bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol bilşiği MC-20'nin sentezinde detaylıca anlatılmıştır.

Üçüncü Aşama: 5-[4-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]tiyofen-2-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (10 ml) içine 1-(4-bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol (78 mg; 0,2 mmol), (5-formil-2-tiyenil)boronik asit (32 mg; 0,2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (16 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde tepkime ortamına 2 mL K₂CO₃ (1 M) eklendi ve karışım 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (20 ml) ve CH₂Cl₂ (20 ml) eklenerek bir kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel; CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (sarı katı madde).

5-[4-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]tiyofen-2-karbaldehit, ¹H NMR (CDCl₃): 9.93 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.75 (d, 2H), 7.48 (d, 1H), 7.38 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.87 (t, 2H) 6.61 (d, 2H), 6.56 (s, 2H).

Dördüncü Aşama: (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil}akrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]tiyofen-2-karbaldehit (84 mg; 0,2 mmol) ve siyanoasetik asit (17 mg; 0,2 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca 90 °C'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım saf su (30 mL) ilave edildi ve CHCl₃ (30 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Kuru MgSO₄ üzerinde

kurutuldu. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, CH₂Cl₂:MeOH, 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (kırmızımsı katı madde).

(2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil}akrilik asit sentezi, ¹H NMR (DMSO): 8.20 (s, 1H), 7.88 (d, 2H), 7.81 (dd, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 6.90 (t, 2H) 6.74 (d, 2H), 6.59 (s, 2H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): -OH, 3420; (C≡N, nitril), 2336 C=O, 1692; C=C-H, 3040; -C=C-, 1627; (C=C, Ph) 1592 ve 1450.

5.3.3 (2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}enil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil]-2-siyanoakrilik asit sentezi(MK-160)

MK-160 ve MK-162'nin sentezlerinde kullanılan (4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]-amino}fenil)boronik asit OLED bölümünde MK-116 sentezinde detaylıca anlatılmıştır.

Dörüncü Aşama: 4-(7-Bromo-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-N,N-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (14 ml) içine 2,7-dibromo-9,9'-spirobi[fluorene] (190 mg; 0,4 mmol), (4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]-amino}fenil)boronik asit (190 mg; 0,4 mmol), Pd(PPh₃)₄ (33 mg; 0,026 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde 4 mL K₂CO₃ (1 M) eklenerek 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (25 ml) ve CH₂Cl₂ (25 ml) eklenerek üç kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel; CH₂Cl₂:hekzan, 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu.

Beşinci Aşama: 4-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]benzaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine 4-(7-bromo-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il)-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin (167 mg; 0,2 mmol), (4-formilfenil) boronik asit (30 mg; 0,2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (16 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde 2 mL K₂CO₃ (1M) eklenerek 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (20 ml) ve CH₂Cl₂ (20 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (sarımsı katı madde).

4-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]benzaldehit; ¹H NMR (CDCl₃): 9.96 (s, 1H), 7.90 (m, 6H), 7.79 (d, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.66 (m, 2H), 7.57 (d, 3H), 7.37 (m, 3H), 7.11 (t, 3H), 6.97 (d, 2H), 6.81 (m, 8H), 3.97 (t, 4H), 1.75 (t, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.31 (m, 8H), 0.90 (t, 6H).

Altıncı Aşama: (2*E*)-3-{4-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 4-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]benzaldehit (87 mg; 0,1 mmol) ve siyanoasetik asit (8,5 mg; 0,1 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca 90 °C'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye saf su (40 mL) ilave edildi ve CHCl₃ (40 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, CH₂Cl₂:MeOH 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (kırımsımsı katı madde).

(2*E*)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit; ¹H NMR (CDCl₃): 8.18 (s, 1H), 7.88 (t, 6H), 7.59 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.36 (t, 2H), 7.23 (t, 2H), 7.09 (t, 2H), 6.99 (d, 5H), 6.86 (t, 4H), 6.78 (m, 5H), 3.90 (t, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.33 (m, 8H), 0.90 (t, 6H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): -OH, 3459; (C≡N, nitril), 2338, C=O, 1717; (C-H, alifatik), 2921; C=C-H, 3040; -C=C-, 1593; (C=C, Ph) 1505 ve 1480; C-O, 1239.

5.3.4 (2E)-3-{5-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit sentezi (MK-162)

MK-162 bileşiğinin sentezine ilişkin ilk dört aşama MK-160 bileşiğinin sentez yönteminde detaylıca verilmiştir.

Beşinci Aşama: 5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]thiyofen-2-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (15 ml) içine 4-(7-bromo-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl)-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin (167 mg; 0,2 mmol), (5-formil-2-tiyenil)boronik asit (32 mg; 0,2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (16 mg; 0,013 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve 50 °C'ye geldiğinde 2 mL K₂CO₃ (1M) eklenerek 30 saat 90 °C'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (20 ml) ve CH₂Cl₂ (20 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH₂Cl₂:hekzan 1:1) vakumlu etüvde (50 °C) kurutuldu (koyu sarımsı katı madde).

5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]thiyofen-2-karbaldehit; ¹H NMR (CDCl₃): 9.75 (s, 1H), 7.86 (dd, 4H), 7.66 (d, 1H), 7.57 (m, 3H), 7.36 (t, 3H), 7.20 (d, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.09 (t, 2H), 6.98 (d, 5H), 6.87 (s, 1H), 6.84 (d, 2H), 6.76 (m, 6H), 3.89 (t, 4H), 1.74 (t, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.34 (m, 8H), 0.90 (t, 6H).

Altıncı Aşama: (2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 5-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]thiyofen-2-karbaldehit (88 mg; 0.1 mmol) ve siyanoasetik asit (8.6 mg; 0.1 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca 90 °C'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan

çözeltiyi saf su (45 mL) ilave edildi ve CHCl_3 (45 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (koyu kırmızımsı madde).

(2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit; ^1H NMR (CDCl_3): 8.16 (s, 1H), 7.86 (m, 4H), 7.70 (m, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.38 (t, 2H), 7.21 (dd, 2H), 7.11 (m, 3H), 6.99 (d, 5H), 6.84 (d, 4H), 6.78 (dd, 5H), 3.90 (t, 4H), 1.75 (m, 4H), 1.44 (m, 4H), 1.33 (m, 8H), 0.90 (t, 6H); FT-IR (KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3450; ($\text{C}\equiv\text{N}$, nitril), 2400, $\text{C}=\text{O}$, 1627; ($\text{C}-\text{H}$, alifatik), 2923 ve 2845; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3040; $-\text{C}=\text{C}-$, 1600; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1507 ve 1454; $\text{C}-\text{O}$, 1236.

5.3.5 (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il}akrilik asit sentezi (MZ-175)

Birinci Aşama: (4-bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin sentezi

CuI (0,57 g; 3 mmol) ve 1,10-fenantrolin (0,54 g; 3 mmol) iki boyunlu balona kondu ve vakum altında 120°C sıcaklıkta 1 saat kurutuldu. Daha sonra balona sırasıyla 3-MeDPA (5,5 g, 30 mmol), 1-BrIB (10,18 g, 36 mmol) ve kuru p-ksilen (50 mL) eklenerek tepkime karışımının sıcaklığı 150°C oluncaya kadar yağ banyosunda ısıtıldı. Bu sıcaklığa ulaşılmca balona KOH tozu (7,3 g, 130 mmol) eklenerek ve ardından 20 saat geri soğutma yapıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve üzerine glasiyel asetik asit (30 mL) eklendi. Elde edilen karışım toluen (3x40 mL) ile ekstrakte edildi, organik fazlar birleştirildi. Bu faz önce doy. NaHCO_3 (50 mL) ve ardından tuzlu su (50 mL) ile yıkandı. Ayrılan organik fazın çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi sıvı ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2:n$ -hekzan (2:1) çözücü karışımı ile kısa silika jel kolondan geçirilerek ön saflaştırmaya tabi tutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kazanılan ham ürün çok az miktarda CH_2Cl_2 ile çözüldü ve metanol ilavesi ile çöktürülerek saf madde elde edildi (beyaz katı madde).

(4-Bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin; ^1H NMR (CHCl_3): 8.56 (s, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.22 (t, 2H), 7.12 (t, 1H), 7.05 (d, 2H), 6.99 (t, 1H), 6.93 (dd, 2H), 6.87 (m, 2H), 2.26 (s, 3H).

İkinci Aşama: 4'-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine (4-bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin (136 mg; 0,4 mmol), (4-formilfenil) boronik asit (61 mg; 0,4 mmol), $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ (32 mg; 0,026 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 4 mL K_2CO_3 (1M) eklenerek 30 saat $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (25 ml) ve CH_2Cl_2 (25 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH_2Cl_2 :hekzan 1:1) vakumlu etüvde ($50\text{ }^\circ\text{C}$) kurutuldu (sarımsı katı madde).

4'-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karbaldehit; ^1H NMR (CHCl_3): 10.02 (s, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.29 (dd, 2H), 7.12 (m, 5H), 7.07 (t, 1H), 6.95 (m, 3H), 2.28 (s, 3H).

Üçüncü Aşama: (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-yl}akrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karbaldehit (146 mg, 0,4 mmol) ve siyanoasetik asit (35 mg, 0,4 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye saf su (40 mL) ilave edildi ve CHCl_3 (40 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Kuru MgSO_4 üzerinde kurutuldu. Organik çözücü uçurulduktan sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, CH_2Cl_2 :MeOH 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (kırmızımsı katı madde).

(2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il}akrilik asit; ^1H NMR (DMSO): 8.02 (s, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.31 (t, 2H), 7.21 (t, 1H), 7.06 (m, 5H), 6.89 (t, 2H), 6.83 (d, 1H), 3.49 (s, 3H); FT-IR

(KBr, cm^{-1}): $-\text{OH}$, 3423; ($\text{C}\equiv\text{N}$, nitril), 2215, $\text{C}=\text{O}$, 1590; ($\text{C}-\text{H}$, alifatik), 2935; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 3030; $-\text{C}=\text{C}-$, 1523; ($\text{C}=\text{C}$, Ph) 1495.

5.3.6 (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit sentezi (MZ-173)

İkinci Aşama: 5-{4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]fenil}tiyofen-2-karbaldehit sentezi

İki boyunlu balondaki susuz DME (12 ml) içine (4-bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin (136 mg, 0,4 mmol), (5-formil-2-tiyenil)boronik asit (63 mg, 0,4 mmol), $\text{Pd}(\text{PPH}_3)_4$ (32 mg, 0,026 mmol) eklendi. Tepkime sıcaklığı kademeli olarak artırıldı ve $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye geldiğinde 4 mL K_2CO_3 (1M) eklenerek 30 saat $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karıştırıldı. İşlem sonunda, oda sıcaklığına soğutulan tepkime karışımına su (25 ml) ve CH_2Cl_2 (25 ml) eklenerek iki kez ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek organik çözücü uçuruldu. Kolon kromatografisi ile saflaştırılan ürün (silika jel, CH_2Cl_2 :hekzan 1:1) vakumlu etüvde ($50\text{ }^\circ\text{C}$) kurutuldu (koyu sarımsı katı madde).

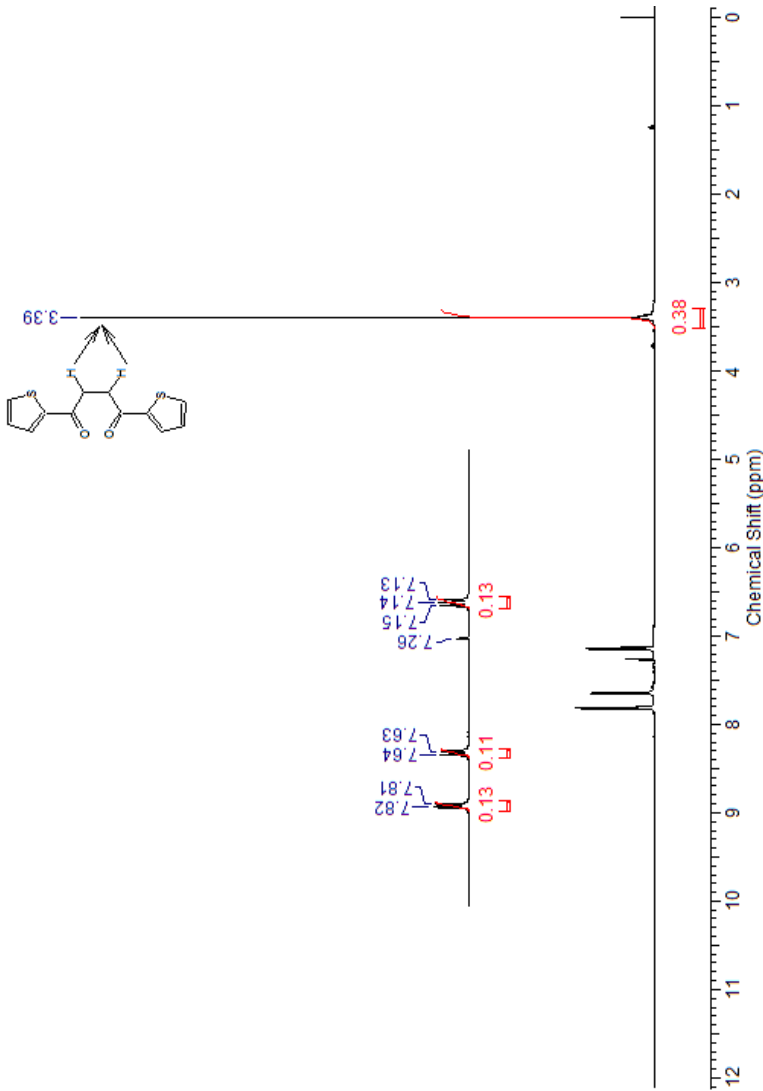
5-{4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]fenil}tiyofen-2-karbaldehit; ^1H NMR (CHCl_3): 9.85 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.52 (dd, 2H), 7.31 (m, 3H), 7.13 (t, 1H), 7.14 (dd, 2H), 7.10 (dd, 1H), 7.06 (dd, 2H), 6.96 (dd, 3H), 2.28 (s, 3H).

Üçüncü Aşama: (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit sentezi

Asetonitril içerisindeki 5-{4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]fenil}tiyofen-2-karbaldehit (148 mg; 0,4 mmol) ve siyanoasetik asit (35 mg; 0,4 mmol) çözeltisine katalitik miktarda piperidin eklendi. Tepkime karışımı 28 saat boyunca $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye saf su (45 mL) ilave edildi ve CHCl_3 (45 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Birleştirilen organik fazlar tekrar saf ve tuzlu su çözeltisi ile yıkandı. Organik çözücü uçurulduktan

sonra elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silika jel, CH₂Cl₂:MeOH 3:1) yöntemi ile saflaştırıldı (kırmızı katı madde).

(2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit; ¹H NMR (DMSO): 8.19 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.63 (d, 2H), 7.49 (d, 1H), 7.33 (t, 2H), 7.22 (t, 1H), 7.09 (m, 3H), 6.95 (t, 3H), 6.84 (t, 2H), 3.49 (s, 3H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): -OH, 3455; (C≡N, nitril), 2363; C=O, 1583; (C-H, alifatik), 2927; C=C-H, 3040; -C=C-, 1490; (C=C, Ph) 1440 ve 1380.



Şekil 5.1 1,4-Di-2-tiyenilbütan-1,4-dion bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu.

DSSC hücrelerinin yapımında kullanılan diğer organik bileşiklerin yapısal karakterizasyonuna ait spektral veriler ekte sunulmuştur.

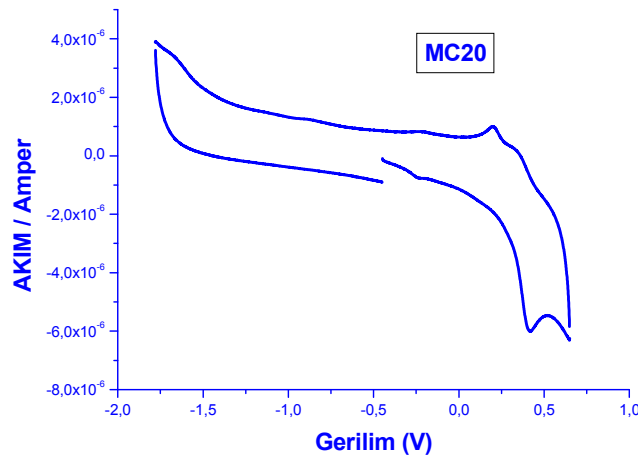
6. VERİLER VE SONUÇLAR II (DSSC)

Tezin amaçlarından biri, DSSC hücreleri için uygun HOMO-LUMO enerji düzeylerine sahip yeni tür bileşikler sentezlemek ve boya duyarlı güneş hücrelerinde uygulamalarını yaparak literatürdeki boyalar ile karşılaştırmaktır. Sentezlenen bileşiklerin hepsi kendiliğinden kimyasal bağ yaparak TiO_2 yüzeyine bağlanmaktadır. Bileşiklerin maksimum absorpsiyon dalga boylarını (λ_{max}) belirlemek için UV-Vis ölçümleri yapılmıştır. Diğer taraftan yükseltgenen boyanın rejenerasyonunu sağlayacak uygun redoks çifti ve uyarılan elektronun transfer olacağı uygun metal oksit tabakanın seçilebilmesi için boyanın HOMO-LUMO enerji seviyeleri döngüsel voltammetri yönteminde yararlanılarak hesaplanmıştır.

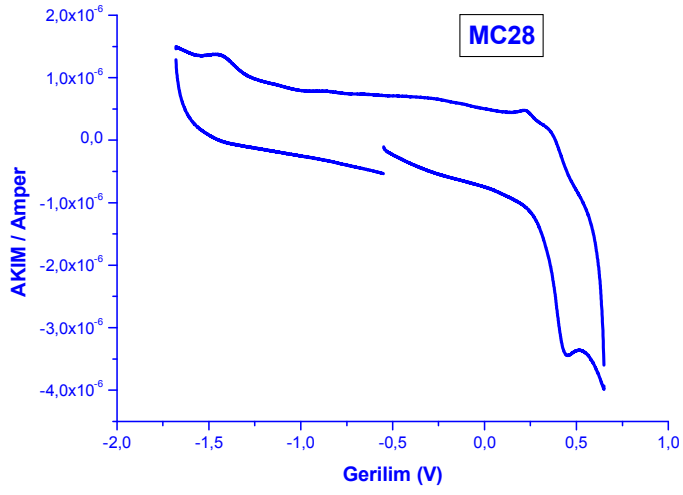
Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ve HOMO-LUMO değerlerinin bulunmasından sonra DSSC hücreleri yapılmıştır.

6.1 Sentezlenen Bileşiklerin CV Çalışmaları

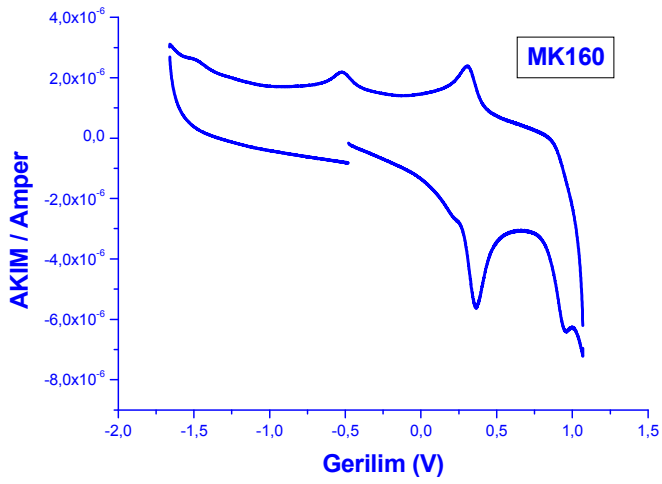
Bu çalışmalar sırasında kullanılan materyal, cihaz ve diğer hususlar OLED uygulaması bölümünde (3. 1) detaylı olarak verilmiştir. Voltammogramlar, Origin programı yardımıyla ortamdaki standart ferrosenin çıkarılması ile yeniden çizilmiştir.



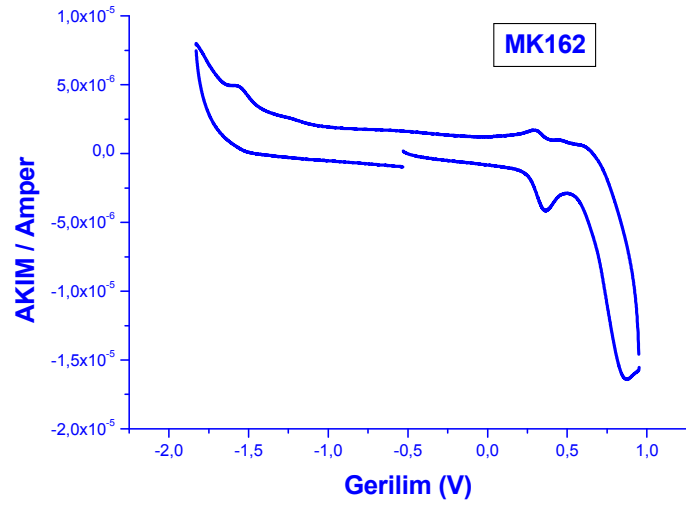
Şekil 6.1 DMF’te çözünmüş MC20’in döngüsel voltammogramı.



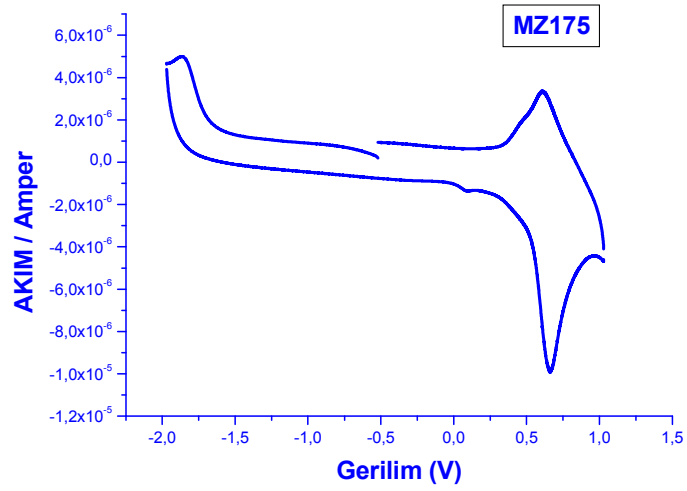
Şekil 6.2 DMF’te çözünmüş MC28’in döngüsel voltammogramı.



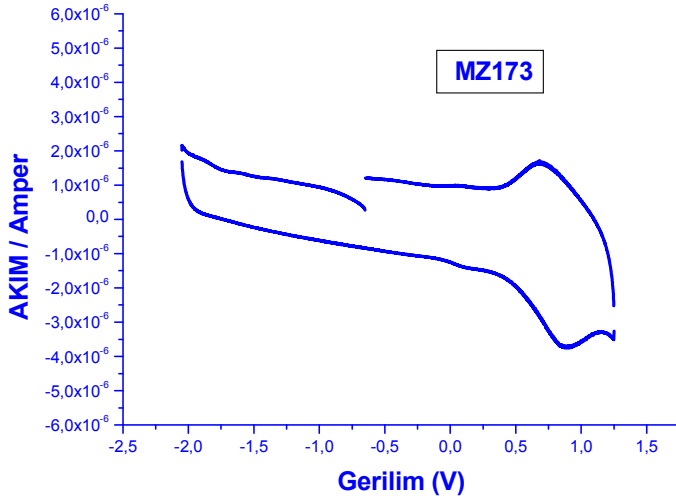
Şekil 6.3 CH_2Cl_2 ’da çözünmüş MK160’ın döngüsel voltammogramı.



Şekil 6.4 CH_2Cl_2 'da çözünmüş MK162'in döngüsel voltammogramı.



Şekil 6.5 CHCl_3 'da çözünmüş MZ175'in döngüsel voltammogramı.



Şekil 6.6 CHCl_3 'da çözünmüş MZ173'ün döngüsel voltammogramı.

MC-20 ve MC-28, literatürde SNS (tiyofen-pirol-tiyofen) olarak bilinen ve donör özellik gösteren bir malzeme kullanılarak sentezlenmiştir. Donör yapı göz önünde bulundurulduğunda bir pirol ve iki tiyofen halkasından oluşmaktadır. Bu bileşiklere ait voltammograma bakıldığında, SNS halkasından bir tersinir yükseltgenme ve siyanoasetikasitten kaynaklanan bir tersinmez indirgenme gözlenmektedir.

MK-160 ve MK-162, uzun alkil zinciri olarak hekziloksi grubu içeren triarilaminden çıkılarak sentezlenmiştir. Donör yapı göz önünde bulundurulduğunda, bileşik sadece bir triarilaminden oluşmaktadır. Triarilamin halkasına hekziloksi grubunun bağlanması, amin üzerinde elektron yoğunluğunu oldukça arttırmaktadır. Bu bileşiklere ait voltammograma bakıldığında triarilamin yapısından iki tane tersinir yükseltgenme ve siyanoasetikasitten bir tersinmez indirgenme gözlenmektedir.

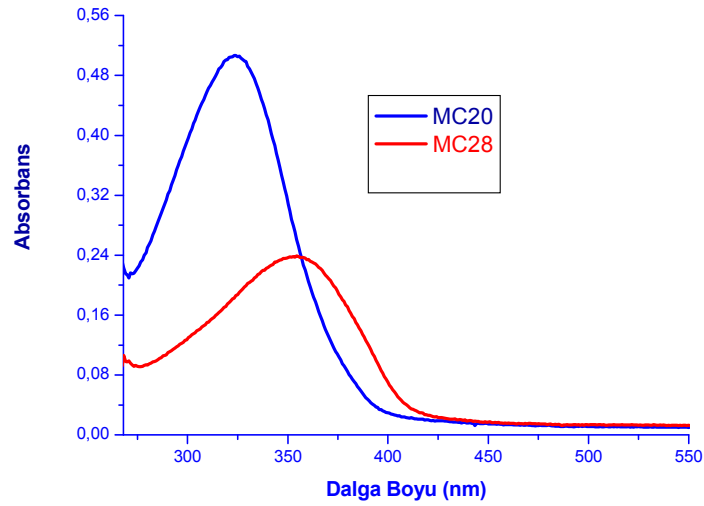
MZ-173 ve MZ-175, donör yapı olarak triarilaminden çıkılarak sentezlenmiştir. Bu triarilamin bileşiğinin yapısında bir tane triarilamin grubu vardır ve bir fenil halkası üzerinde de metil grubu bulunmaktadır. MZ-173 ve MZ-175 bileşiklerine ait voltammograma bakıldığında triarilamin yapısından bir tane tersinir yükseltgenme ve siyanoasetikasitten kaynaklanan bir tersinmez indirgenme gözlenmektedir.

Çizelge 6. 1 Sentezlenen bileşiklerin HOMO-LUMO değerleri (ferrosen referansına göre).

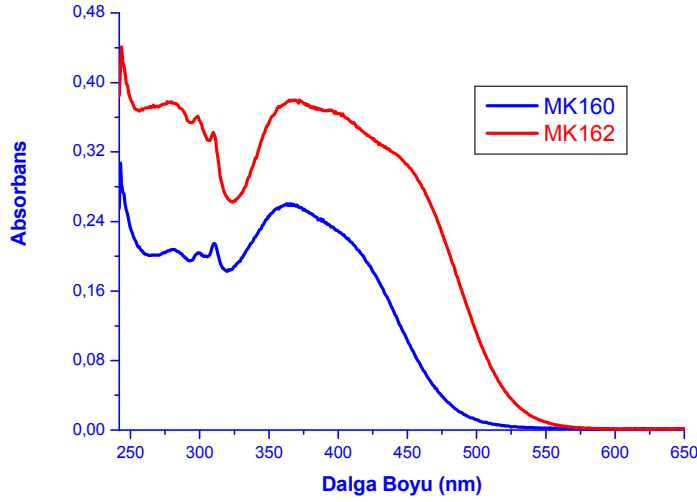
Madde	E_{HOMO} (V, vs Fc)	E_{LUMO} (V, vs Fc)
MC20	0,31	-1,64
MC28	0,33	-1,44
MK160	0,33	-1,49
MK162	0,32	-1,55
MZ175	0,64	-1,85
MZ173	0,73	-1,86

6.2 Sentezlenen Bileşiklere Ait Spektral Veriler

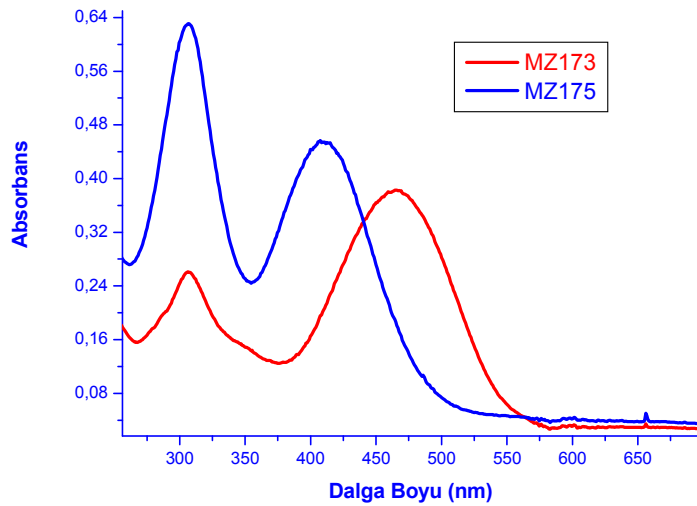
Sentezlenen bileşikler donör-akseptör tarzında olup, DSSC hücrelerinde fotosensör olarak kullanılmıştır. Güneş spektrumunun en yoğun olduğu bölge 500-1200 nm arasındır. Bu yüzden son yıllarda sentezlenen organik boyaların yakın IR bölgesinde absorpsiyon yapacak şekilde olması istenmektedir.



Şekil 6.7 DMSO'da çözünmüş MC20 ve MC28 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.8 CHCl_3 'da çözünmüş MK160 ve MK162 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.



Şekil 6.9 CHCl_3 'da çözünmüş MZ173 ve MZ175 bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.

MC-20 ve MC-28 bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında λ_{max} değerleri arasında yaklaşık olarak 30 nm'lik bir fark gözlenmektedir. Bu fark tiyofen halkası üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişi yapmasından kaynaklanmaktadır.

MK-160 ve MK-162 bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında maksimum absorpsiyon tepe noktaları hemen hemen aynı olmasına

rağmen, tiyofen halkası üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişi omuz pikini verdiği düşünülmektedir. Bu iki omuz arasındaki kayma değeri yaklaşık 37 nm dir.

MZ-173 ve MZ-175 bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında yaklaşık 55 nm’lik bir fark gözlenmektedir. Bu fark yukarıda da bahsettiğimiz gibi tiyofen halkası üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronların $n-\pi^*$ geçişi yapmasından kaynaklanmaktadır.

Aynı donör birime sahip fenil ve tiyofen içeren donör-akseptor tipi organik boyalarda tiyofen içeren molekülün maksimum absorpsiyon dalga boyu, fenil grubununkinden daima daha yüksektir. Yani bir bileşikteki fenil grubu tiyofen ile yer değiştirildiğinde absorpsiyonun kırmızıya kaydığı bilinmektedir.

Çizelge 6. 2 Sentezlenen bileşiklerin Max. absorpsiyon değerleri.

Madde	$\lambda_{\max}$ (nm)
MC-20	354
MC-28	324
MK-160	364
MK-162	368
MZ-175	410
MZ-173	466

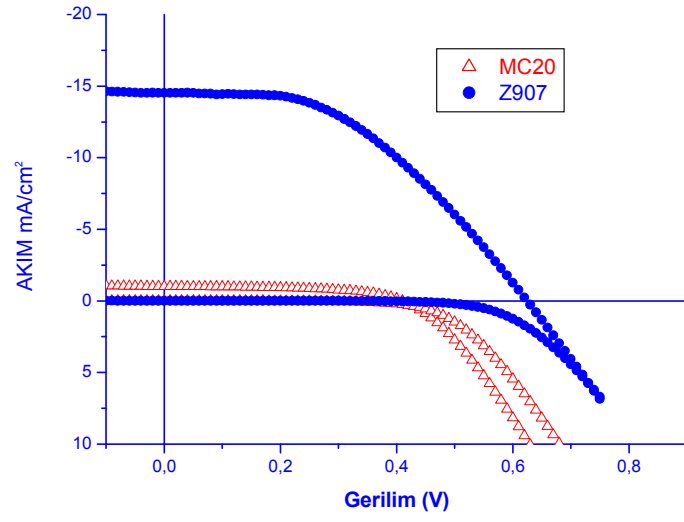
6.3 Sentezlenen Bileşikler ile Yapılan DSSC Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonları

Güneş hücresinin üretiminde, flor katkılanmış iletken oksit kaplı saydam cam elektrotlar (Pilkington TEC-15; $R_{\text{yüzey}}$: $15\Omega/\square$) kullanıldı. Boyayla duyarlaştırılmış mezoporoz yapılı TiO_2 elektrot çalışma elektrotu; platin katalizörü kaplı elektrot ise sayıcı elektrot olarak seçildi. Çalışma elektrotunun yüzeyi sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş olan TiO_2 pasta ile “*screen printing*” tekniği kullanılarak kaplandı (Zafer et al., 2010). Kaplanmış olan elektrot, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 450 °C’de sinterlendi. TiO_2 film kalınlığının

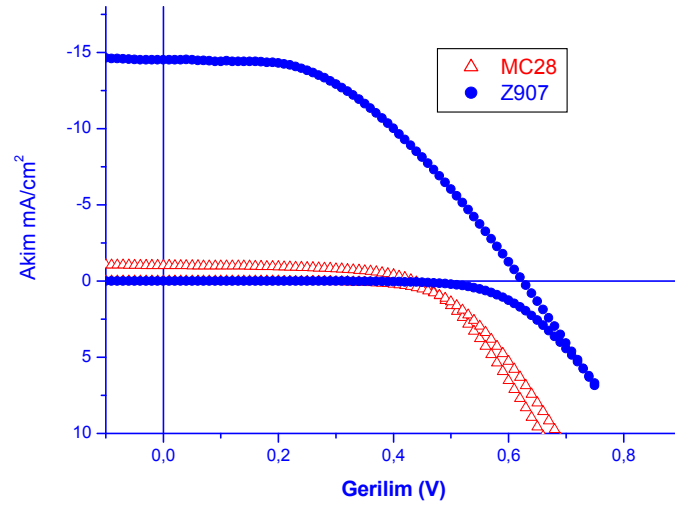
ortalama 10,3 μm olduğu yapılan ölçüm ile saptandı (Tencor Alpha Step 500 profilometre). TiO_2 kaplı elektrotlar 5×10^{-4} M derişimde hazırlanmış olan MC-20 ve MC-28 çözeltisi (DMF), MK-160, MK-162, MZ-173 ve MZ-175 çözeltileri (kloroform) ve standart Z907 çözeltisine (asetonitril:*tert*-bütanol; 1:1) daldırılarak boyaların gece boyunca yarıiletken malzeme üzerine adsorplanması sağlandı. Elektrotlar boya çözeltisinden çıkarıldıktan sonra 70 °C’de vakum altında bekletilerek kurutuldu. Sayıcı elektrotun yüzeyi ise 2-propanol içinde hazırlanmış %1’lik heksakloroplatinik asit çözeltisi ile kaplandı. Elektrot kurutulduktan sonra 400 °C ’de sinterlendi. Güneş hücresi sandviç şeklinde olup elektrotları bir arada tutmak ve elektrolit için gerekli boşluğu sağlamak amacıyla 50 μm kalınlığında termoplastik bir polimer olan “*surlyn*” kullanıldı. Elektrolit, sayıcı elektrotun üzerinde daha önceden açılmış olan delik aracılığıyla vakum altında hücreye dolduruldu. Elektrolit, 3-metoksipropiyonitril içinde hazırlanmış 0,6 M *N*-metil-*N*-butil imidazolyum iyodür (BMII) + 0,1 M LiI + 0,05 M I_2 + 0,5 M 4-*t*-butil piridin (TBP) şeklinde hazırlanmıştır. Yüzeydeki delik ise yine *surlyn* polimer kullanılarak kapatıldı. Üretilen güneş hücrelerinin aktif alanı 0,81 cm^2 olarak belirlendi.

Güneş hücrelerinin performans analizi, Keithley 2400 Source-Meter cihazı kullanılarak yapıldı. Ölçüm AM1.5 standardında (750 W gücünde Xe lamba ile 1,5 hava kütlesi ve 100 mW/cm^2) gerçekleştirildi (Zafer, 2006; Zafer et al., 2010).

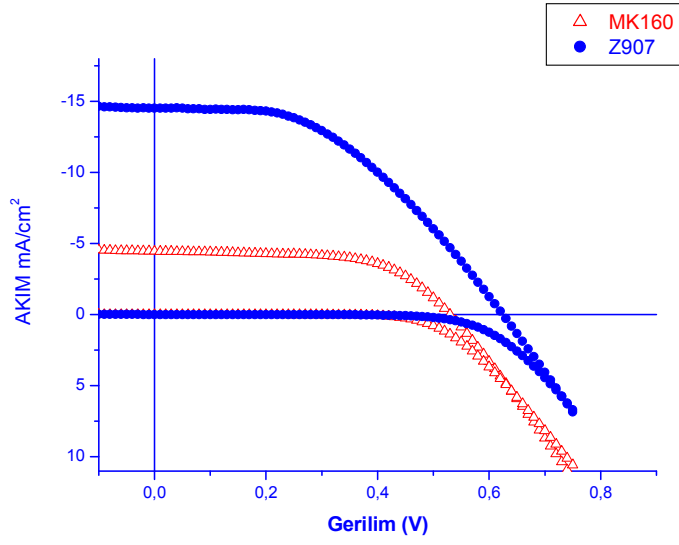
Sentezlenen bileşikler ile üretilen DSSC hücrelerinin I-V eğrilerinin elde edilmesinde Keithley 2400 aygıtı kullanıldı. Yapılan DSSC hücrelerinin J_{sc} , V_{oc} , FF, Max. Power Point, J_{mpp} , V_{mpp} , ve %Verim gibi parametreleri Labview’da yazılan bir program kullanılarak hesaplandı.



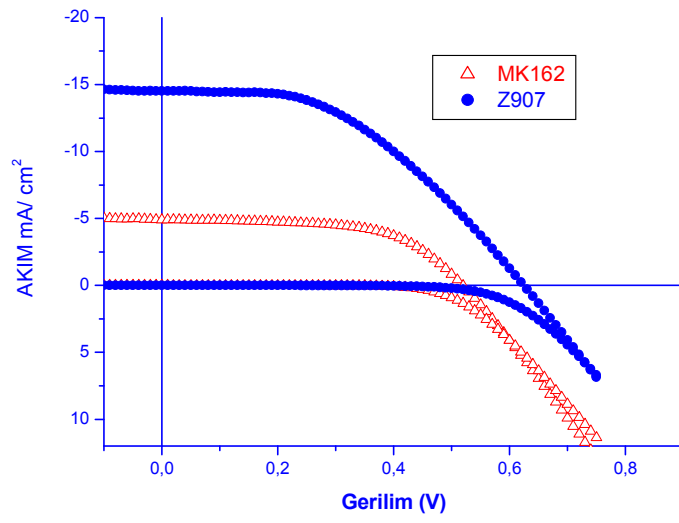
Şekil 6.10 MC-20 bileşiğinin I-V grafiği.



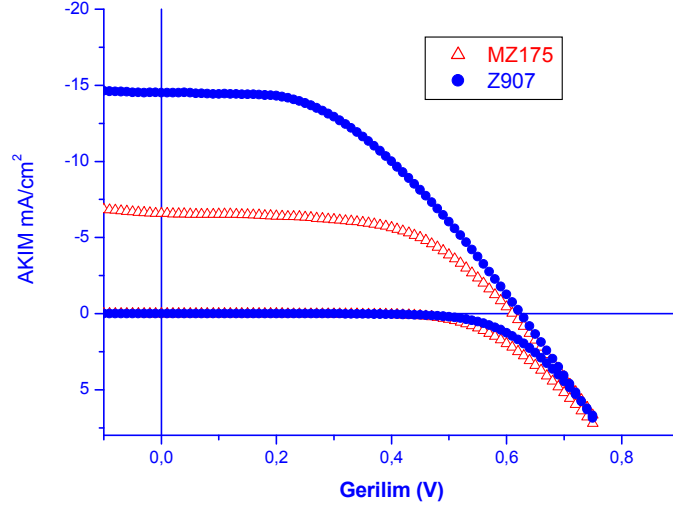
Şekil 6.11 MC-28 bileşiğinin I-V grafiği.



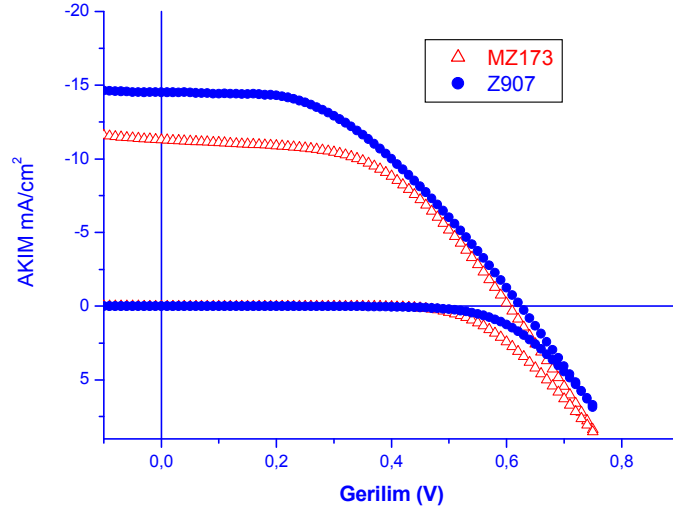
Şekil 6.12 MK-160 bileşiğinin I-V grafiği.



Şekil 6.13 MK-162 bileşiğinin I-V grafiği.



Şekil 6.14 MZ-175 bileşiğinin I-V grafiği.



Şekil 6.15 MK-173 bileşiğinin I-V grafiği.

MC-20 ve MC-28 bileşiklerine ait I-V grafiklerine bakıldığında verimler sırasıyla %0,23 ve %0,25 olarak ölçüldü. SNS grubu iyi bir donör özellik göstermesine rağmen MC-20 ve MC-28 bileşiklerinden elde edilen verim çok düşük kaldı. Bunun sebebi görünür bölge absorpsiyonlarının çok az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan her iki molekül ile yapılan hücrelerin verimleri bir birine çok yakındır. Fakat aradaki küçük fark şu şekilde

açıklanabilir: MC-28 üzerindeki tiyofenin hem iyi bir elektron aktarıcısı olması hem de absorpsiyonunu kırmızı bölgeye kaydırmasıdır.

MK-160 ve MK-162 bileşiklerinin I-V grafiklerine bakıldığında verimler sırasıyla %1,45 ve %1,52 olarak belirlendi. Yukarıda açıklandığı gibi tiyofen birimi MK-162 bileşiğinin hem görünür bölgedeki absorpsiyonunun kırmızıya kaymasına, hem de hücre veriminin MK-160 bileşiğinkine göre daha yüksek çıkmasına (elektron iletim hızının yüksek olmasından dolayı) sebep olduğu değerlendirildi.

MZ-175 ve MZ-173 bileşiklerine ait I-V grafiklerine bakıldığında verimler sırasıyla %2,28 ve %3,54 olarak belirlendi. Karlsson'nun doktora tezinde L1 olarak adlandırılmış bileşiğine benzer olan MZ-173, hücre performansı açısından en iyi sonucu verdi (Karlsson, 2011). Yukarıda açıklandığı gibi MZ-173 bileşiğinin yapısında bulunan tiyofen, bu bileşiğin hem absorpsiyon spektrumunun kırmızı bölgeye kaymasına hem de elektron iletim hızının yükselmesine neden olduğu için hücre verimi MZ-175'e göre daha yüksek bulundu.

Çizelge 6. 3 Sentezlenen bileşiklerin fotovoltaiik performans parametreleri.

Madde	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	M. Power (mW/cm ²)	J_{mpp} (mA/cm ²)	V_{mpp} (mV)	Verim (%)
MC-20	1,01	410	0,56	0,23	300	0,77	0,23
MC-28	1,02	440	0.55	0,25	320	0,76	0,25
MK-160	4,46	530	0.62	1.45	390	3.71	1.45
MK-162	4,92	520	0.59	1,52	380	3.99	1.52
MZ-175	6.59	610	0.57	2.29	420	5.43	2.28
MZ-173	11.30	600	0.53	3.54	390	9.08	3.54
Z907	14.51	620	0.45	4.08	360	11.34	4.08

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Organik Işık Yayan Diyotlar

OLED uygulamalarında, SAM yapabilen bileşikler ITO üzerine kaplandığında elektrotun (anot) iş fonksiyonu uyumlu hale getirebilmektedir. Bu sayede SAM ile modifiye edilen ITO'nun ve üzerine kaplanan organik maddelerin (HTM) enerji düzeyleri uyumlu hale getirilebilmektedir. Bunun yanında, ITO yüzeyi pürüzlü bir yapıya sahiptir. ITO yüzeyi SAM molekülleri ile kaplandığında, oluşan ince film oldukça düzgün ve sıkı paketli olmaktadır. Böylece, SAM ile ITO yüzeyindeki mevcut pürüzlülük hali ve organik malzeme/metal arayüzeyinde oluşabilecek iğne deliği (*pin-hole*) biçimindeki morfolojik kusurlar giderilir ve böylece aygıtta kısa devre oluşması engellenir. Hidrofilik özellikteki ITO katmanı ile üzerine kaplanan hidrofobik özellikteki organik malzemelerin arayüzeyinde karşılaşılan morfolojik problemler SAM tekniği ile giderilmektedir. ITO yüzeyinin SAM ile kaplanması, aynı zamanda, metal elektrottan organik katmana geçen boşluk yük taşıyıcılarının karşılaştıkları E_g değerini azaltmaktadır. Bunun yanında, SAM ile kaplama işlemi, organik yarıiletkenlerden metal elektrota geçebilecek ve üretilen aygıtın performansını olumsuz olarak etkileyecek boşluk yük taşıyıcıların geçişini bloke etmektedir. ITO yüzeyinin SAM molekülleri ile modifiye edilmesi, onun yüzeydeki fiziksel özelliklerini değiştirmesinin yanında, kimyasal etkileşimler yaparak ITO-organik yarıiletken malzeme (HTM) arayüzeyinde karşılaşılan uyumsuzlukları da en aza indirmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, SAM tekniğinin materyal katmanları (metal elektrot-organik yarıiletken malzeme) arasında yük taşınımını arttırdığı saptanmıştır. SAM tekniği organik tabanlı OLED, transistör ve güneş hücresi çalışmalarında yoğun şekilde uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, OLED aygıtlarında kullanmak üzere SAM yapabilen karboksilik asit ya da asitler içeren organik yapıya sahip yeni onüç (13) bileşik tasarlanıp sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerden altı tanesi TÜBİTAK 108T718 numaralı proje kapsamında İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü'nde (Hasan Aydın ve Nesli Yağmurcukardeş) ve Güneş Enerjisi Enstitüsü'nde (Ali Kemal Havare) farklı amaçlar için kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları

¹H NMR ve FT-IR spektrum verileriyle aydınlatıldı. Elde edilen spektral sonuçlara göre bileşiklerin saf bir şekilde elde edildiği belirlendi.

PEDOT:PSS yerine sentezlenen SAM molekülleri kullanılarak ITO yüzeyi modifiye edilmiş ve bu ITO altlıklar kullanılarak OLED aygıtları üretildi. Modifiye ITO cam altlıktan hazırlanan OLED aygıtlarının optik ve elektriksel performansının arttığı tespit edildi. SAM molekülleri kullanılarak yapılan işlemin ITO yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, PEDOT:PSS kullanımına benzer şekilde, değiştirdiği; yani hidrofilik ITO ile hidrofobik boşluk iletim materyali arayüzeyindeki uyumsuzluğu ortadan kaldırdığı ve sentezlenen bu bileşiklerin PEDOT:PSS'e alternatif olabilecekleri değerlendirildi.

Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV yöntemi ile (her madde için 2 kez tekrarlanarak) belirlendi. Yapılan CV ölçümleri kullanılarak bu bileşiklerin hem çözelti hem de katı fazda (modifiye edilmiş ITO yüzeyine kaplanmış olarak) oksidasyon potansiyelleri yani HOMO enerji seviyeleri hesaplandı. Sentezlenen bileşiklerinin HOMO enerji düzeyleri çözelti ortamında 5,16-5,46 eV ve katı fazda 4,94-5,33 eV olarak bulundu. Sentezlenen bütün bileşiklerin iki ölçüm arasındaki oksidasyon farkı, bize elektrottan organik moleküle aktarılan boşluk yük taşıyıcılarının geçişlerinde karşılaştıkları enerji engel yüksekliğini (E_g) azalttığı ve yapılan OLED aygıt performansının olumlu şekilde etkilendiği gözlemlendi. Dolayısıyla SAM yapıcı moleküllerin varlığının ITO katmanının çalışma potansiyelini arttırdığı tespit edildi. OLED aygıtlarında HTM olarak TPD kullanıldı. MZ-187 bileşiğinin TPD molekülüne kimyasal açıdan benzemesi nedeni ile en iyi sonuç bu maddenin kullanıldığı OLED aygıtından elde edildi.

ITO yüzeyine SAM tekniği kullanılarak kaplanan bileşiklerin elektrokimyasal kararlılıkları, CV tekniği kullanılarak (30–50 tarama ile) belirlendi. Bu taramalar sırasında ITO yüzeyindeki bileşiklerin yükseltgenmelerinde herhangi bir değişikliğin gözlenmediği ve yeni sinyal/pik oluşumunun tespit edilmediği belirlendi.

Sentezlenen SAM bileşiklerinin spektral özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelendi. Absorpsiyon ölçümleri sonucunda bütün

bileşiklerin UV bölgede (260-420 nm arası) absorplama yaptıkları görüldü. MZ-187 ve MK-116 bileşiklerinin absorplama spektrumlarının çok az miktarda kırmızı bölgeye kaydığı, diğerlerinin ise hemen hemen benzer spektrumlar verdikleri gözlemlendi.

Sentezlenen bileşikler kullanarak modifiye edilmiş ITO yüzeyi AFM ile incelendi. Bu ölçümler yapılırken PEDOT:PSS kaplı ITO, SAM modifiye edilmiş ITO ve modifiye edilmemiş ITO (yalın ITO) şeklinde kullanıldı. Temizlenmiş ITO kaplı cam altlıkların, SAM yapabilen bileşiklerden hazırlanan çözeltileri ($\sim 10^{-5}$ M) içerisinde 3 ve 26 saat bekletildikten sonra, yüzey analizleri yapıldı. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal olarak (ITO ile bileşiğin karboksilik asit grubu arasında kovalent bağ oluşturarak) çok hızlı bir şekilde ITO yüzeyine bağlandığı belirlendi. Dolayısıyla yüzeyi pürüzlü ve iğne şeklinde yükselttiler olan ITO yüzeyinin (yalın ITO) sentezlen bileşik molekülleri ile, tıpkı PEDOT:PSS kaplamasında olduğu gibi, modifiye edildiği AFM görüntülerinden gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin OLED aygıtlarının performansı üzerine olan etkileri (elektriksel ve optik özellikleri) incelendi. Bu özelliklerin belirlenmesinde modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO ile hazırlanmış OLED aygıtları kullanıldı.

ITO/TPD/Alq₃/LiF/Al ve ITO/SAM/TPD/Alq₃/LiF/Al konfigürasyonlarına sahip OLED aygıtları hazırlandı. Burada sırasıyla MZ-31, MZ-183, MK-120, MZ-85, MK-116, MK-118 ve MZ-187 SAM bileşikler olarak kullanıldı. Hazırlanan OLED aygıtlarının EL spektrumlarına bakıldığında, SAM bileşiklerinin kullanıldığı OLED aygıtlarının daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. TPD yapısına çok benzer olan MZ-187 ile hazırlanmış OLED aygıtının performansının diğerlerinden daha iyi olduğu tespit edildi.

7.2 Boyar Maddeli Fotovoltaik Hücreler

DSSC hücrelerinin teknolojik uygulamaları tartışılmaz bir öneme sahiptir. 1991 yılında Michael Gratzel tarafından organik fotosensör molekülerin sentezlenmesi sonrasında bu boyalar kullanılarak güneş ışığından elektrik elde edilmiş ve bu konuda önemli mesafeler kaydedilmiştir. DSSC hücreleri, ticari olarak piyasada olan silikon tabanlı ve diğer ince film (CIGS) güneş hücrelerine göre pek yaygın olarak kullanılamamaktadır. Ancak yeni boyaların sentezlenmesi ve bunların DSSC hücrelerinde yüksek verime ulaşılmasıyla birçok alanda kullanılabilme potansiyelleri gün geçtikçe artmaktadır. DSSC’de istenilen elektriksel verimlere ulaşabilmek için birçok problem hala çözüm beklemektedir.

Bu çalışmada, DSSC hücrelerinin hazırlanmasında kullanılacak farklı donör grup içeren organik yarıiletken boyar maddeler sentezlendi. MZ-173 ve MZ-175’e benzer yapılar bulunmasına rağmen MC-20, MC-28, MK-160 ve MK-162 yeni moleküllerdir. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapıları ^1H NMR ve FT-IR spektrum verileriyle aydınlatıldı. Bu spektrumların sonuçlarına göre bileşiklerin saf bir şekilde elde edildiği belirlendi.

Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV yöntemi kullanılarak belirlendi. Yapılan CV ölçümleri ile moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeyleri hesaplandı. HOMO enerji seviyeleri 0,31-0,73 V aralığında değişirken, LUMO enerji düzeyleri $-1,44 / -1,86$ V arasında değiştiği gözlemlendi.

Bileşiklerin absorpsiyon özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelendi. Absorpsiyon ölçümleri sonucunda bileşiklerin 324-466 nm arasında maksimum absorpsiyona sahip olduğu belirlendi. Genel olarak sentezlenen bileşiklerin görünür bölgede soğurma dalga boyu aralığının çok dar olması nedeniyle, yüksek soğurma katsayılarına sahip olmalarına rağmen, güneş hücresi elektriksel dönüşüm verimlerinin düşük olduğu tespit edildi.

Sentezlenen bileşiklerin fotosensör olarak kullanıldığı DSSC hücrelerinin fotovoltaik performansları I-V ölçümleri kullanılarak belirlendi. En yüksek verim

MZ-173 bileşiğine ait iken en düşük verimin MC-20 bileşiğinde gerçekleşti. MK-160 ve MK-162 bileşiklerinde elektron donör olarak kullanılan heksiloksi içeren triarilamin grubunun bulunmasına rağmen, elektron iletim malzemesi olarak kullanılan *spiro* grubunun yetersiz elektron iletimi nedeni ile verimleri MZ türevlerine göre daha düşük olarak tespit edildi. SNS'lerin donör özellikleri iyi olmasına rağmen, MC türevlerinin görünür bölgedeki absorpsiyonları çok sınırlıdır. Bu nedenle verimleri diğer türevlere göre çok düşük kaldığı belirlendi. Fakat SNS fonksiyonel grubunun DSSC hücrelerinde elektron donör olarak kullanıldığı ilk örnek moleküller MC-20 ve MC-28'dir. Bu nedenle molekül üzerinde absorpsiyon spektrumunu görünür bölgeye kaydırarak yeni moleküler yapı tasarımlarının sentezi ve uygulamaları, fotovoltaiik sistemlerde daha yüksek dönüşüm verimlerinin eldesini mümkün olabileceği değerlendirildi. Ayrıca bu tez kapsamında sentezlenen ve DSSC hücreleri üzerinde uygulamaları yapılan duyarlaştırıcı boyaların, göstermiş oldukları fotovoltaiik performans sorunlarının aydınlatılması için elektron aktarım mekanizmalarının incelenmesi gerekmektedir. Bu tez kapsamında mekanistik bir inceleme amaçlanmadığından belirtilen çalışmalara yer verilmedi.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adachi C., Baldo M. A., Forrest S. R. and Thompson M. E.,** 2000, High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 904p
- Adachi C., Baldo M. A., Thompson M. E. and Forrest S. R.,** 2001, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device, *J. Appl. Phys.*, 90, 5048p
- Adachi C., Kwong R. C., Djurovich P., Adamovich V., Baldo M. A., Thompson M. E. and Forrest S. R.,** 2001, Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082p
- Adachi C., Tutsui T. and Saito S.,** 1990, Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 531p
- Aleshin N., Williams S. R. and Heeger A. J.,** 1998, Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate), *Synth. Metal*, 94, 173p
- Andrews E. A.,** 1879, *A Latin Dictionary*, Clarendon Press Oxford, 845p
- Aranyos V., Hjelm J., Hagfeldt A. and Grennberg H.,** 2001, Free-base tetra-arylphthalocyanines for dye-sensitised nanostructured solar cell applications, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5, 609p
- Ardo S. and Meyer G. J.,** 2009, Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 115p
- Aswal D. K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi J. V. and Vuillaume D.,** 2006, Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics, *Analytica Chimica Acta*, 568, 84p
- Audubert R. and Stora C.,** 1932, Propriétés photovoltaïques du sulfure de cadmium, *Compt. Rend.*, 194, 1124p
- Bay L., West K., Winther-Jensen B. and Jacobsen T.,** 2006, Electrochemical reaction rates in a dye-sensitised solar cell the iodide/tri-iodide redox system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90, 34p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bequerel E.**, 1839, C. R. Acad. Sci., 9, 145p
- Berman E.**, 1973 “Sunlight Converted to Electricity”, Sunday Globe, Boston
- Bessho T., Zakeeruddin S. M., Yeh C. Y., Diao E. W. G. and Grätzel M.**, 2010, Highly Efficient Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor–Acceptor-Substituted Porphyrins, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 6646p
- Binnig G., Quate C. F. and Gerber C.**, 1986, Atomic force microscope, *Physical Review Letters*, 56, 930p
- British Petrol**, 2008, Statistical Review of World Energy June 2008
- Brown T. M., Kim J. S., Friend R. H., Cacialli F., Daik R. and Feast W. J.**, 1999, Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1679p
- Brütting W.**, 2005, *Physics of organic Semiconductors*, Wiley, 58p
- Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L. and Holmes A. B.**, 1990, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347, 539p
- Cao Y., G. Yu, Zhang C., Menon R. and Heeger A. J.**, 1997, Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode, *Synth. Metal*, 87, 171p
- Chapin D.**, 1954, Construction of Power Photocells, 1-26-54 & 2-23-54, Book 29349, Loc. 124-11-02, AT&T Archives, Warren, NJ.
- Chen C. Y. Lu H. C., Wu, C. G., Chen J. G. and Ho K. C.**, 2007, New Ruthenium Complexes Containing Oligoalkylthiophene-Substituted 1,10-Phenanthroline for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 29p
- Chérubin Noumissing Sao**, 2009, *Dye-sensitized Solar Cells Based on Perylene Derivatives*, Doktora Tezi
- Chiang C. K., Fincher C. R., Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C. and MacDiarmid Alan G.**, 1977, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N. and Han L.,** 2006, Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett. Express Lett., 45, 638p
- Cho T. Y., Lin C. L., and Wu C. C.,** 2006, Microcavity two-unit tandem organic light-emitting devices having a high efficiency, Appl. Phys. Lett., 88, 111106p
- Choudhury, B.,** Organic light emitting devices (OLEDs) and Structurally integrated photoluminescence based chemical and biological sensors excited by OLEDs, Doktora Tezi, 2005
- Copeland A. W., Black O. D. and Garrett A. B.,** 1942, The Photovoltaic Effect, Chem. Rev., 31, 177p
- Desilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J. and Augustynski J.,** 1985, Highly efficient sensitization of titanium dioxide, J. Am. Chem. Soc., 107, 2988p
- Dresner J. and Goodman A. M.,** 1970, Proc. IEEE, 1868 p
- Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., and Eklund P. C.,** 1996, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Application (Kitap)
- Edvinsson T., Li C., Pschirer N., Schoneboom J., Eickemeyer F., Sens R., Boschloo G., Herrmann A., Mullen K. and Hagfeldt A.,** 2007, Intramolecular Charge-Transfer Tuning of Perylenes: Spectroscopic Features and Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 11, 15137p
- Edvinsson T., Li C., Pschirer N., Schoneboom J., Eickemeyer F., Sens R., Boschloo G., Herrmann A., Mullen K. and Hagfeldt A.,** 2007, Intramolecular Charge-Transfer Tuning of Perylenes: Spectroscopic Features and Performance in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Phys. Chem. C, 111, 15137p
- Einstein A.,** 1905, Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light, Ann. Phys., 17, 132p
- Elschner A., Bruder F., Heuer H. W., Jonas F., Karbach A., Kirchmeyer S., Thurm S. and Wehrmann R.,** 2000, PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes, Synth. Metal., 111-112, 139p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elschner A., Jonas F., Kirchmeyer S., Loevenich W., Koch N., Fehse K., Pfeiffer M., Walzer K. and Leo K.,** 2006, High-conductive PEDOT/PSS for ITO-substitution in OLEDs, Proceedings of the 13th International Display Workshop, Otsu, Japan, December 6 - 8
- Energy Information Administration,** 2008, International Energy Outlook September 2008, (www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html).
- Ferrere S. and Gregg B. A.,** 2001, Large Increases in Photocurrents and Solar Conversion Efficiencies by UV Illumination of Dye Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 105, 7602p
- Ferrere S. and Gregg B. A.,** 2002, New perylenes for dye sensitization of TiO₂, *New J. Chem.*, 26, 1155p
- Ferrere S., Zaban A. and Gregg B. A.,** 1997, Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4490p
- Frohne H., McNeill C. R., Wallace G. G. and Dastoor P. C.,** 2004, Enhancement of polymer electronics via surface states on highly doped polymeric anodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 165p
- Frohne H., Müller D.C. and Meerholz K.,** 2002, Continuously Variable Hole Injection in Organic Light Emitting Diodes, *ChemPhysChem.*, 3, 707p
- Frohne H., Shaheen S. E., Brabec C. J., Müller D. C. and Sariciftci N. S., Meerholz K.,** 2002, Influence of the Anodic Work Function on the Performance of Organic Solar Cells, *Chem. Phys. Chem.*, 9, 795p
- Fuller C.,** 1953, boron for p-type silicon for photovoltaic cells, 10-7-53, Book 24863, Loc. 123-09-01, AT&T Archives, Warren, NJ
- Galoppini E.,** 2004, Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 1283p
- Gerischer H., Michel-Beyerle M. E., Rebentrost F. and Tributsch H.,** 1968, Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap *Electrochim. Acta*, 13, 1509p
- Giebeler C., Antoniadis H., Bradley D. D. C. and Shirota Y.,** 1998, Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2448p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Giebeler C., Antoniadis H., Bradley D. D. C. and Shirota Y.,** 1999, Influence of the hole transport layer on the performance of organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.*, 85. 608p
- Giribabu L., Kumar C. V., Reddy V. G., Reddy P. Y., Rao C. S., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin M. K. and Gratzel M.,** 2007, Unsymmetrical alkoxy zinc phthalocyanine for sensitization of nanocrystalline TiO₂ films *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1611p
- Goldmann A. and Brodsky J.,** 1914, Zur Theorie des Becquereleffektes, *Ann. Phys.*, 44, 849p
- Grätzel M.,** 2001, Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 338p
- Grätzel M.,** 2009, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.*, 42, 1788p
- Ha Y. H., Nikolov N., Pollack S. K., Mastrangelo J., Martin B. D. and Shashidhar R.,** 2004, Towards a Transparent, Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Adv. Func. Mater.*, 14, 615p
- Hagberg D.,** 2009, Synthesis of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells, *Doktora Tezi*
- Hagberg D. P., Yum J. H., Lee H., De Angelis F., Marinado T., Karlsson K. M., Humphry-Baker R., Sun L., Hagfeldt A., Gratzel M. and Nazeeruddin M. K.,** 2008, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6259p
- Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. and Pettersson H.,** 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 110, 6595p
- Hamann T. W., Jensen R. A., Martinson A. B. F., Van Ryswyk H. and Hupp J. T.,** 2008, Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 1, 66p
- Haque S. A., Palomares E., Cho B. M., Green A. N. M., Hirata N., Klug D. R. and Durrant J. R.,** 2005, Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: the Minimization of Kinetic Redundancy, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 3456p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hara K., Dan-Oh Y., Kasada C., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K. and Arakawa H.,** 2004, Effect of Additives on the Photovoltaic Performance of Coumarin-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells, *Langmuir*, 20, 4205p
- Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Sugihara H. and Arakawa H.,** 2003, Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 107, 597p
- Hara K., Sayama K., Ohga Y., Shinpo A., Suga S. and Arakawa H.,** 2001, A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6% *Chem. Commun.*, 569p
- Hara K., Wang Z. S., Sato T., Furube A., Katoh R., Sugihara H., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A. and Suga S.,** 2005, Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15476p
- Hara K., Wang Z. S., Sato T., Furube A., Katoh R., Sugihara H., Dan Oh Y., Kasada C., Shinpo A. and Suga S.,** 2005, Oligothiophene-Containing Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 109, 15476p
- Havare, A. K.,** 2011, Kendiliğinden Organize Tek Katman Tekniği (KOT) Kullanılarak Organik LED (OLED) Verimin Artırılması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi
- He J., Benko G., Korodi F., Polivka T., Lomoth R., Akermark B., Sun L., Hagfeldt A. and Sundstrom V.,** 2002, Modified Phthalocyanines for Efficient Near-IR Sensitization of Nanostructured TiO₂ Electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4922p
- Helfrich W. and Schneider W. G.,** 1965 Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 229p
- Helfrich W. and Schneider W. G.,** 1966, Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene, *J. Chem. Phys.*, 44, 2902p
- Heywang G. and Jonas F.,** 1992, Poly(alkylenedioxythiophene)s-new, very stable conducting polymer, *Adv. Mater.*, 4, 116p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Horiuchi T., Miura H., Sumioka K. and Uchida S.,** 2004, High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 12218p
- Horiuchi T., Miura H. and Uchida S.,** 2003, Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 3036p
- Horiuchi T., Miura H. and Uchida S.,** 2004, Highly efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A*, 164, 29p
- Huang J., Miller P. F., Wilson J. S., de Mello A. J., de Mello J. C. and Bradley D.D. C.,** 2005, Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films, *Adv. Funct. Mater.* 15, 290p
- Hwang J., Amy F. and Kahn A.,** 2006, Spectroscopic study on sputtered PEDOT/PSS: Role of surface PSS layer, *Organic Electronics*, 7, 387p
- Ito S., Miura H., Uchida S., Takata M., Sumioka K., Liska P., Comte P., Pechy P. and Gratzel M.,** 2008, High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye, *Chem. Commun.*, 5194p
- Ito S., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Liska P., Charvet R., Comte P., Nazeeruddin M. K., Pechy P., Takata M., Miura H., Uchida S. and Gratzel M.,** 2006, High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness, *Adv. Mater.*, 18, 1202p
- Jansson E.,** 2007, Electronic characterization of molecules with application to organic light emitting diodes, *Doktora tezi*
- Jonsson S. K. M., Birgeronson J., Crispin X., Greczynski G., Dsikoicz W., Denier van der Gon A. W., Salaneck W. R. and Fahlman M.,** 2003 The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films, *Synth. Met.*, 139, 1p
- Jose R., Thavasi V. and Ramakrishna S.,** 2009, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 289p
- Karlsson K. M.,** 2011, Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells, *Doktora Tezi*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karthikeyan C. S., Wietasch H. and Thelakkat M.,** 2007, Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Donor-Antenna Dyes Capable of Multistep Charge-Transfer Cascades, *Adv. Mater.*, 19, 1091p
- Kay A. and Grätzel M.,** 1996, Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44, 99p
- Kim J. Y., Jung J. H., Lee D. E. and Joo J.,** 2002, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synth. Met.*, 126, 311p
- Kim J.Y., Jung J.H., Lee D.E. and Joo J.,** 2002, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synth. Met.* 126, 311p
- Kim S., Lee J. K., Kang S. O., Ko J., Yum J. H., Fantacci S., De Angelis F., Di Censo D., Nazeeruddin M. K. and Grätzel M.,** 2006, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16701p
- Kirchmeyer S. and Reuter K.,** 2005, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mat. Chem.*, 15, 2077
- Kitamura T., Ikeda M., Shigaki K., Inoue T., Anderson N. A., Ai X., Lian T. Q. and Yanagida S.,** 2004, Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells, *Chem. Mater.*, 16, 1806p
- Koch N., Kahn A., Ghijsen J., Pireaux J. J., Schwartz J., Johnson R. L. and Elschner A.,** 2003, Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism, *Appl. Phys. Lett.* 82, 70p
- Koch N. and Vollmer A.,** 2006, Electrode-molecular semiconductor contacts: Work-function-dependent hole injection barriers versus Fermi-level pinning, *Appl. Phys. Lett.* 89, 162107p
- Komori T. and Amao Y.,** 2002, Near-infrared sensitization solar cell with the electrode of aluminium phthalocyanine adsorbed on nanocrystalline titanium dioxide film, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 6, 211p
- Komori T. and Amao Y.,** 2003, Dye-sensitized solar cell with the near-infrared sensitization of aluminum phthalocyanine, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 7, 131p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Koumura N., Wang Z. S., Mori S., Miyashita M., Suzuki E. and Hara K.,** 2008, Alkyl-Functionalized Organic Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4202p
- Kuang D. B., Klein C., Ito S., Moser J. E., Humphry-Baker R., Evans N., Duriaux F., Gratzel C., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2007, High-Efficiency and Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer and Nonvolatile Electrolyte, *Adv. Mater.*, 19, 1133p
- Kuang D., Ito S., Wenger B., Klein C., Moser J.-E., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2006, High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4146p
- Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2008, Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline Sensitizers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 1923p
- Kuma H., Jinde Y., Kawamura M., Yamamoto H., Arakane T., Fukuoka K. and Hosokawa C.,** 2007 SID Int. Symp. Digest Tech. Papers 38, 1504p
- Li C., Yum J. H., Moon S. J., Herrmann A., Eickemeyer F., Pschirer N. G., Erk P., Schoeboom J., Mullen K., Grätzel M. and Nazeeruddin M. K.,** 2008, An Improved Perylene Sensitizer for Solar Cell Applications, *ChemSusChem*, 1, 615p
- Liao L. S., Klubek K. P., and Tang C. W.,** 2006, High-efficiency tandem organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 167p
- Lin Y. J., Chang H. C. and Liu Y. B.,** 2007, Effects of $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -x treatment on electrical properties of indium tin oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate), *Appl. Phys. Lett.*, 90, 112112p
- Lin Y. J., Yang F. M., Huang C. Y., Chou W. Y., Chang J. and Lien Y. C.,** 2007, Increasing the work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) by ultraviolet irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 91, 092127 p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lu H. P., Tsai C. Y., Yen W. N., Hsieh C. P., Lee C. W., Yeh C. Y. and Diau E. W. G.,** 2009, Control of Dye Aggregation and Electron Injection for Highly Efficient Porphyrin Sensitizers Adsorbed on Semiconductor Films with Varying Ratios of Coadsorbate, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20990p
- Lupton J. M., Samuel I. D. W., Beavington R., Frampton M. J., Burn P. L., and Bassler H.,** 2001, Control of mobility in molecular organic semiconductors by dendrimer generation, *Phys. Rev. B*, 63, 155206p
- MacDiarmid A. G. and Epstein A. J.,** 1995, Polyanilines: From solitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology, *Synth. Met.*, 69, 179p
- Maglione M. G., Minarini C., Miscioscia R., Nenna G., Romanelli E. and Tassini P.,** 2007, Efficiency and Aging Comparison Between N,N0-Bis(3-methylphenyl)-N,N0-diphenylbenzidine (TPD) and N,N0-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N0-diphenyl]-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPD) Based OLED Devices, *Macromol. Symp.*, 247, 311p
- Marinado T., Hagberg D. P., Hedlund M., Edvinsson T., Johansson E. M. J., Boschloo G., Rensmo H., Brinck T., Sun L. and Hagfeldt A.,** 2009, Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells : spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 133p
- Matsumoto T., Nakada T., Endo J., K Mori., Kawamura N., Yokoi A. and Kido J.,** 2003, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, 34, 979p
- McNamara W. R., Milot R. L., Song H-eun., Snoeberger III R. C., Batista V. S., Schmittenmaer C. A., Brudvig G. W. and Crabtree R. H.,** 2010, Water-stable, hydroxamate anchors for functionalization of TiO₂ surfaces with ultrafast interfacial electron transfer, *Energy Environ. Sci.*, 3, 917p
- Meerheim R., Walzer K., Pfeiffer M. and Leo K.,** 2006, Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers, *Applied Physics Letters*, 89, 061111p
- Minami T., Miyata T., Toda H. and Suzuki S.,** 2000, In₂O₃ based multicomponent oxide transparent conducting films prepared by r.f. magnetron sputtering, *MRS Bull.*, 623, 211p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mishra A., Fischer M. K. R. and Bäuerle P.**, 2009, Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2474p
- Naarmann H.**, 1990, The development of electrically Conducting Polymers, *Adv. Mater.*, 2, 345p
- Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Gratzel M., Wohrle D., Schnurpfeil G., Schneider G., Hirth A. and Trombach N.**, 1999, Efficient near-IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by zinc and aluminum phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 3, 230p
- Nazeeruddin M. K., De Angelis, F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B. and Gratzel M.**, 2005, Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16835
- Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Grätzel M. and Murrer B. A.**, 1998, Efficient near IR sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by ruthenium phthalocyanines, *Chem. Commun.*, 719p
- Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Muller E., Liska P., Vlachopoulos N. and Grätzel M.**, 1993, Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382p
- Nazeeruddin M. K., Klein C., Liska P. and Gratzel M.**, 2005, Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells, *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1460p
- Nazeeruddin M. K., Pechy P. and Grätzel M.**, 1997, Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex, *Chem. Commun.*, 18, 1705p
- Nazeeruddin M. K., Pechy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A. and Grätzel M.**, 2001, Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1613p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Nazeeruddin M. K., Pechy P. and Gratzel M.**, 1997, Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on atrithiocyanato–ruthenium complex, *Chem. Commun.*, 1705p
- Nazeeruddin M. K., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Jirousek M., Liska P., Vlachopoulos N., Shklover V., Fischer C. H. and Grätzel M.**, 1999, Acid–Base Equilibria of (2,2′-Bipyridyl-4,4′-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania, *Inorg. Chem.*, 38 6298p
- O’Brien D. F., Baldo M. A., Thompson M. E. and Forrest S. R.**, 1999, Improved energy transfer in electrophosphorescent devices, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 442p
- O’Brien D. F., Burrows P. E., Forrest S. R., Koene B. E., Loy D. E. and Thompson M. E.**, 1998, Hole Transporting Materials with High Glass Transition Temperatures for Use in Organic Light-Emitting Devices *Adv. Mater.*, 10, 1108p
- O’Regan B. C., Lopez-Duarte I., Martinez-Diaz M. V., Forneli A., Albero J., Morandeira A., Palomares E., Torres T. and Durrant J. R.**, 2008, Catalysis of Recombination and Its Limitation on Open Circuit Voltage for Dye Sensitized Photovoltaic Cells Using Phthalocyanine Dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2906p
- O'Brien D., Bleyer A., Lidzey D. G., Bradley D. D. C. and Tsutsui T.**, 1997 Efficient multilayer electroluminescence devices with poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene) as the emissive layer, *Appl. Phys.*, 82, 2662 p
- Ooyama Y. and Harima Y.**, 2009, Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Eur. J. Org. Chem.*, 18, 2903p
- O'Regan B. and Gratzel M.**, 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737p
- Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R. and Loddo V.**, 2009, Nanochemistry aspects of titania in dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2, 838p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Palomares E., Martinez-Diaz M. V., Haque S. A., Torres T. and Durrant J. R.,** 2004, State selective electron injection in non-aggregated titanium phthalocyanine sensitised nanocrystalline TiO₂ films Chem. Commun., 2112p
- Petr A., Zhang F., Peisert H., Knupfer M. and Dunsch L.,** 2004, Electrochemical adjustment of the work function of a conducting polymer, Chem Phys. Lett., 385, 140p
- Pettersson H., Gruszecki T., Bernhard R., Haggman L., Gorlov M., Boschloo G., Edvinsson T., Kloo L. and Hagfeldt A.,** 2007, The monolithic multicell: a tool for testing material components in dye-sensitized solar cells, Progress in Photovoltaics, 15, 113p
- Planck M.,** 1901, On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum, Ann. Phys., 4, 553p
- Pogantsch A., Wenzl F. P., List E. J. W., Leising G., Grimsdale A. C. and Müllen K.,** 2002, Polyfluorenes with Dendron Side Chains as the Active Materials for Polymer Light-Emitting Devices, Adv. Mater., 14, 1061p
- Rawling T., Austin C., Buchholz F., Colbran S. B. and McDonagh A. M.,** 2009, Ruthenium Phthalocyanine-Bipyridyl Dyads as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Dye Coverage versus Molecular Efficiency Inorg. Chem., 48, 3215p
- Rehm J. M., McLendon G. L., Nagasawa Y., Yoshihara K., Moser J. and Gratzel M.,** 1996, Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye-Semiconductor (TiO₂) Interface, J. Phys. Chem., 100, 9577
- Robertson N.,** 2006, Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2338p
- Saito Y., Kitamura T., Wada Y. and Yanagida S.,** 2002, Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells Chem. Lett., 10, 1060p
- Saragi T. P. I., Lieker T. F. and Salbeck J.,** 2006, Comparison of Charge-Carrier Transport in Thin Films of Spiro-Linked Compounds and Their Corresponding Parent Compounds, Adv. Funct. Mater., 16, 966p
- Schmidt-Mende L., Bach U., Humphry-Baker R., Horiuchi T., Miura H., Ito S., Uchida S. and Gratzel M.,** 2005, Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, Adv. Mater., 17, 813p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Schmidt-Mende L., Kroeze J. E., Durrant J. R., Nazeeruddin M. K. and Gratzel M.**, 2005, Effect of Hydrocarbon Chain Length of Amphiphilic Ruthenium Dyes on Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics, *Nano Lett.*, 5, 1315p
- Schottky W.**, 1930, *Physik. Z.*, 31, 913p
- Schwob H. P., Fuenfschilling J. and Zschokke-Gränacher I.**, 1970, Recombination Radiation and Fluorescence in Doped Anthracene Crystal *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 10, 39p
- Seigo. I., Miura, H., Uchida S., Takata M., Sumioka K., Liska P., Comte P., Pechy P. and Gratzel M.**, 2008, High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye, *Chem. Commun.*, 41, 5194p
- Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. and Heeger A. J.**, 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16, 578p
- Shirota Y.**, 2000, Organic materials for electronic and optoelectronic devices, *J. Mater. Chem.*, 10, 1p
- Shirota Y., Kuwabara Y., Inada H., Wakimoto T., Nakada H., Yonemoto Y., Kawami S. and Imai K.**, 1994, Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material, *Appl. Phys. Lett.*, 65, 807p
- Shirota Y., Kuwabara Y., Okuda D., Okuda R., Ogawa H., Inada H., Wakimoto T., Nakada H., Yonemoto Y., Kawami S. and Imai K.**, 1997, Starburst molecules based on π -electron systems as materials for organic electroluminescent devices, *J. Lumin.*, 72-74, 985p
- Siemens W.**, 1885, On the Electromotive Action of Illuminated Selenium Discovered by Mr. Fritts, of New York. *Van Nostrand's Eng. Mag.*, 32, 392p
- Silvestri F., Garcia-Iglesias M., Yum J. H., Vazquez P., Martinez-Diaz M. V., Gratzel M., Nazeeruddin M. K. and Torres T.**, 2009, Carboxy-1,4-phenylenevinylene- and carboxy-2, 6-naphthylene-vinylene unsymmetrical substituted zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 13, 369p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Snaith H. J., Kenrick H., Chiesa M. and Friend R. H.**, 2005, Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS', *Polymer*, 46, 2573p
- Tamoto N., Adachi C. and Nagai K.**, 1997, Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole and Triphenylamine-Containing Molecules as an Emitter in Organic Multilayer Light Emitting Diodes Display Imaging, 9, 1077p
- Tanaka H., Takeichi A., Higuchi K., Motohiro T., Takata M., Hirota N., Nakajima J. and Toyoda T.**, 2009, Long term durability and degradation mechanism of dye-sensitized solar cells sensitized with indoline dyes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1143p
- Tang C. W. and VanSlyke S. A.**, 1987, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913p
- Tang C. W., VanSlyke S. A. and Chen C. H.**, 1989, Electroluminescence of doped organic thin films, *J. Appl. Phys.*, 65, 3610p
- Tekoğlu S.**, 2008, Güneş Pili Uygulamaları için Görünür Bölgede Absorpsiyon Yapan Yeni Organik Boyar Maddelerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi
- Thomas K. R. J., Lin J. T., Hsu Y. C. and Ho K. C.**, 2005, Organic dyes containing thienylfluorene conjugation for solar cells, *Chem. Commun.*, 4098p
- Tian H. N., Yang X. C., Pan J. X., Chen R. K., Liu M., Zhang Q. Y., Hagfeldt A. and Sun L.**, 2008, A Triphenylamine Dye Model for the Study of Intramolecular Energy Transfer and Charge Transfer in Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3461p
- Tomita Y.**, 2008, Alternative transparent electrodes for organic light emitting diodes, Doktora tezi
- Tsubomura H., Matsumura M., Nomura Y. and Amamiya T.**, 1976, Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell, *Nature*, 261, 402p
- Unno M., Kakiage K., Yamamura M., Kogure T., Kyomen T. and Hanaya M.**, 2010, Silanol dyes for solar cells: higher efficiency and significant durability, *Appl. Organomet. Chem.*, 24, 247p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Van Slyke S. A., Chen C. H. and Tang C. W.,** 1996, Organic electroluminescent devices with improved stability, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2160p
- Vincentt P. S., Barlow W. A., Hann R. A. and Roberts G. G.,** 1982, Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films, *Thin Solid Films*, 94, 171p
- Walzer K., Maennig B., Pfeiffer M. and Leo K.,** 2007, Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers, *Chem. Rev.*, 107, 1233p
- Wang P. W., Lui Y. J., Devadoss C., Bharathi P. and Moore J. S.,** 1996, Electroluminescent diodes from a single component emitting layer of dendritic macromolecules, *Adv. Mater.*, 8, 237p
- Wang P., Klein C., Humphry-Baker R., Zakeeruddin S. M. and Gratzel M.,** 2005, A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 808p
- Wang P., Klein C., Moser J. E., Humphry-Baker R., Cevey-Ha N. L., Charvet R., Comte P., Zakeeruddin S. M. and Grätzel M.,** 2004, Amphiphilic Ruthenium Sensitizer with 4,4'-Diphosphonic Acid-2,2'-bipyridine as Anchoring Ligand for Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 108, 17553p
- Wang Z. S., Cui Y., Dan Oh Y., Kasada C., Shinpo A. and Hara K.,** 2007 Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells:Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid, *J. Phys. Chem. C*, 111, 7224p
- Wang Z. S., Hara K., Dan Oh Y., Kasada C., Shinpo A., Suga S., Arakawa H. and Sugihara H.,** 2005, Photophysical and (Photo)electrochemical Properties of a Coumarin Dye, *J. Phys. Chem. B*, 109, 3907p
- Wang Z. S., Koumura N., Cui Y., Takahashi M., Sekiguchi H., Mori A., Kubo T., Furube A. and Hara K.,** 2008, Hexylthiophene-Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification, *Chem. Mater.*, 20, 3993p
- Yu D., Yang Y., Durstock M., Baek J. B. and Dai L.,** 2010, Soluble P₃HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices, *ACS Nano*, 4, 10, 5633p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zafer C.**, 2006, Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi, Doktora Tezi
- Zafer C., Gultekin B., Ozsoy C., Tozlu C., Aydın B. and Icli S.**, 2010, Carbazole-based organic dye sensitizers for efficient molecular photovoltaics, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 655p
- Zafer C., Kus M., Turkmen G., Dincalp H., Demic S., Kuban B., Teoman Y. and Icli S.**, 2007, New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 427p
- Zeng W., Cao Y., Bai Y., Wang Y., Shi Y., Zhang M., Wang F., Pan C. and Wang P.**, 2010, Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks, Chem. Mater., 22, 1915p
- Zhang G. L., Bala H., Cheng Y. M., Shi D., Lv X. J., Yu Q. J. and Wang P.**, 2009, High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary p-conjugated spacer Chem. Commun., 2198p
- Zhang Q., Dandeneau C. S., Zhou X. and Cao G.**, 2009, ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells, Adv. Mater., 21, 4087p
- Zou L., Savvateev V., Booher J., Kim C. H. and Shinar J.**, 2001, Combinatorial fabrication and studies of intense efficient ultraviolet-violet organic light-emitting device arrays, Appl. Phys. Lett. 79, 2282p

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans: Ege Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2005.

Yüksek Lisans: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2008

Doktora: Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Anabilim Dalı, 2012.

YAYINLARI

1. 2011, Ali Kemal Havare, **Mustafa Can**, Serafettin Demic and Sıddık İçli “The performance of OLEDs based on sorbitol doped PEDOT:PSS” Synthetic Metal, 161, 2734-2738.
2. 2011, O. Hakli Birel, C Zafer, H Dincalp, B Aydın, **M Can**, “Highly Soluble Polyoxyethylene-Perylene diimide: Optical, Electrochemical and Photovoltaic Studies” JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY OF PAKISTAN, 33, 4, 562-569.
3. 2011, Ali Kemal Havare, **Mustafa Can**, Serafettin Demic, Salih Okur, Mahmut Kus, Hasan Aydın, Nesli Yagmurcukardes, Suleyman Tari, Modification of ITO surface using aromatic small molecules with carboxylic acid groups for OLED applications, Synthetic Metals, 161, 2397-2404.
4. 2011, Sermet Koyuncu, Ozlem Usluer, **Mustafa Can**, Serafettin Demic, Siddik Icli, Niyazi Serdar Sariciftci, “Electrochromic and electroluminescent devices based on a novel branched quasi-dendritic fluorene-carbazole-2,5-bis(2-thienyl)-1H-pyrrole system” Journal of Materials Chemistry, 21, 8, 2684-2693.

5. 2010, Sule Erten-Ela, Magdalena Marszalek, Serpil Tekoglu, **Mustafa Can**, Siddik Icli, "Synthesis, Characterization and Photovoltaic Properties of Novel Molecules Based on Triarylamine Dyes" Current Applied Physics, 10, 3, 749-756.
6. 2009, Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Fatma Baycan Koyuncu, Banu Aydin, **Mustafa Can**, Emre Sefer, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, "A New Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group: Synthesis, Electrochemical and Photovoltaic Properties" Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 47, 6280-6291.
7. 2009, Sermet Koyuncu, Burak Gultekin, Ceylan Zafer, Hakan Bilgili, **Mustafa Can**, Serafettin Demic, İsmet Kaya, Siddik Icli "Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism" Electrochimica Acta, 54, 5694-5702

KATILMIŞ OLDUĞU ULUSAL VE ULUSLARARASI KONGRELER

1. 2011, S. Demic, A. K. Havare, **M. Can**, N. Yagmurcukardes, H. Aydın, M. Seker, M. Kus, F. Ozel, S. Okur "Improving charge transport with aromatic carboxylic acid by self-assembled monolayers in organic light-emitting diodes" 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE11) 10-13 July 2011 "Ioannis Vellidis" Congress Center, Thessaloniki, Greece (poster).
2. 2010, S. Okur, A. K. Havare, O. Mermer, S. Demic, **M. Can**, H. Aydın, N. Yagmurcukardes "Modification of an ITO anode surface by SAM technique to enhance OLED device characteristics" The 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR6) June 15-18, Izmir Türkiye (poster)
3. 2010, Sermet Koyuncu, Ozlem Usluer, **Mustafa Can**, Serafettin Demic, Siddik Icli, Niyazi Serdar Sariciftci, "A Novel Fluorene-Carbazole-2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) Hybrid Dendron for Electrochromic Device and

Organic Light Emitting Diode Applications” 6. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Tema F: Organik ve Hibrit elektronikler: OLEDs, OTFTs, OSCs, DSSCs, İYTE, İzmir

4. 2010, A. K. Havare, S. Okur, N. Yagmurcukardes, H. Aydın, **M. Can** and S. Demic “Effect of the SAM layer on the Electrical Characteristics and Interface Properties of the ITO/SAM/TPD/Al Schottky Diode” The 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (**NanoTR6**) June15-18, İzmir Türkiye (oral)
5. 2010, A. K. Havare, **M. Can**, S. Okur, S. Demic, H. Aydın, N. Yağmurcukardeş, M. Kuş , “Modification of ITO Surface with Self-Assembled Monolayers (SAMs) Technique for OLED Applications ” LOPE-C 2010 Large-area, Organic and Printed Electronics Convention May 31 – June 2, Germany (oral)
6. 2009, Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Fatma Baycan Koyuncu, Banu Aydın, **Mustafa Can**, Emre Sefer, Eyup Ozdemir, Siddik Icli, “Photovoltaic properties of novel soluble Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group” NanoTR 2009 conference, Eskisehir.
7. 2009, Erten-Ela S., Tekoglu S., **Can M.**, Icli S., Novel Triarylamine Based Dyes by Altering Donor Unit for Efficient Dye Sensitized Solar Cells”, symposium A : Organic and dye sensitized solar cells of the E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 June
8. 2008, Şule Erten Ela, **Mustafa Can**, Sıddık İçli, “Dye Sensitized Solar Cells Based on a New Naphthalene Dye” NANOMAT International Workshop on Advanced Materials and devices for Photovoltaic Application, 24-25 Nisan 2008, ODTÜ, Ankara
9. 2008, Serpil Tekoğlu, Sadık Çoğal, **Mustafa Can**, Şule Erten Ela, Sıddık İçli, “Triarylamine-Based Dyes on ZnO and TiO₂ Film Surface as Dye–

Sensitized Solar Cell” NanoTR-IV Konferansı, 9-13 Haziran 2008, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul

10. 2008, **Mustafa Can**, Şule Erten Ela, Sıddık İçli, “Hole Transport Materials for Solid State Dye Sensitized Solar Cells ” NANOMAT International Workshop on Advanced Materials and devices for Photovoltaic Application, 24-25 Nisan 2008, ODTÜ, Ankara
11. 2008, Cihan Ozsoy, **Mustafa Can**, Burak Gultekin, Ceylan Zafer, Sıddık İçli, “Synthesis and Characterisation of CuInS₂ and CuInSe₂ Quantum Dots for Photovoltaic Application” NANOMAT International Workshop on Advanced Materials and devices for Photovoltaic Application, 24-25 Nisan 2008, ODTÜ, Ankara
12. 2007, **Mustafa Can**, Şule Erten, Sıddık İçli, “Triarilaminlerin Sentezleri, Fotofiziksel-Elektrokimyasal Özellikleri ve Teknolojik Uygulamaları” XXI. Ulusal kimya kongresi, 23-27 Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya-Türkiye
13. 2006, **Mustafa CAN**, Şule ERTEN, Sıddık İÇLİ, “Polar Çözgenlerde Yeni Fotosensörlerin Kullanılması ile Fotooksidasyon Kuantum Verimlerinin Hesaplanması”, 4-8 Eylül, 2006 Kayseri – TÜRKİYE

GÖREV ALDIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

- Kendiliğinden Organize Tekkatman Kaplama Tekniği ile ITO Yüzeyinin İyileştirilmesi ve OLED Veriminin Artırılması (108T718 nolu TÜBİTAK projesi 2009-2012).
- Triarilamin Türevlerinin Sentezleri ve Fotofiziksel-Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (E.Ü.Bilimsel Araştırma Projesi).

KAZANDIĞI BURSLAR

- **ESF**(European Science Foundation): Prof. Dr. Michael Gratzel (3 Ay) İsviçre/Lozan 2007
- **ESF**(European Science Foundation): Prof. Dr. Silviu Balaban (3 Ay) Fransa/Marsilya 2010
- **TUBİTAK**: Prof. Dr. Emilio Palomares (6 ay) İspanya/Tarragona 2011-2012

EKLER

- Ek 1 a-) MPPBA bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MPPBA bileşığının FT-IR spektrumu.
- Ek 2 a-) 5-MePIFA bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) 5-MePIFA bileşığının FT-IR spektrumu.
- Ek 3 a-) 5-DPIFA bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) 5-DPIFA bileşığının FT-IR spektrumu.
- Ek 4 MZ-14 bileşığının ¹H NMR spektrumu.
- Ek 5 MZ-19 bileşığının ¹H NMR spektrumu.
- Ek 6 a-) MZ-25 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MZ-25 bileşığının FT-IR spektrumu.
- Ek 7 MZ-29 bileşığının ¹H NMR spektrumu.
- Ek 8 MZ-31 bileşığının ¹H NMR spektrumu.
- Ek 9 a-) MZ-39 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MZ-39 bileşığının FT-IR spektrumu.
- Ek 10 (4-Bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 11 a-) MZ-85 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MZ-85 bileşığının FT-IR spektrumu
- Ek 12 Metil 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 13 a-) MK-120 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MK-120 bileşığının FT-IR spektrumu
- Ek 14 1-(Hekziloksi)-4-iyodobenzen bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 15 4-Bromo-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 16 (4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)boronik asit bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 17 Metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilat bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 18 a-) MK-116 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MK-116 bileşığının FT-IR spektrumu
- Ek 19 Dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilat bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 20 a-) MK-118 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MK-118 bileşığının FT-IR spektrumu
- Ek 21 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1H-pirol-1-yl)bifenil-4-karbonitril bileşığının ¹H NMR spektrumu
- Ek 22 a-) MZ-183 bileşığının ¹H NMR spektrumu b-) MZ-183 bileşığının FT-IR spektrumu

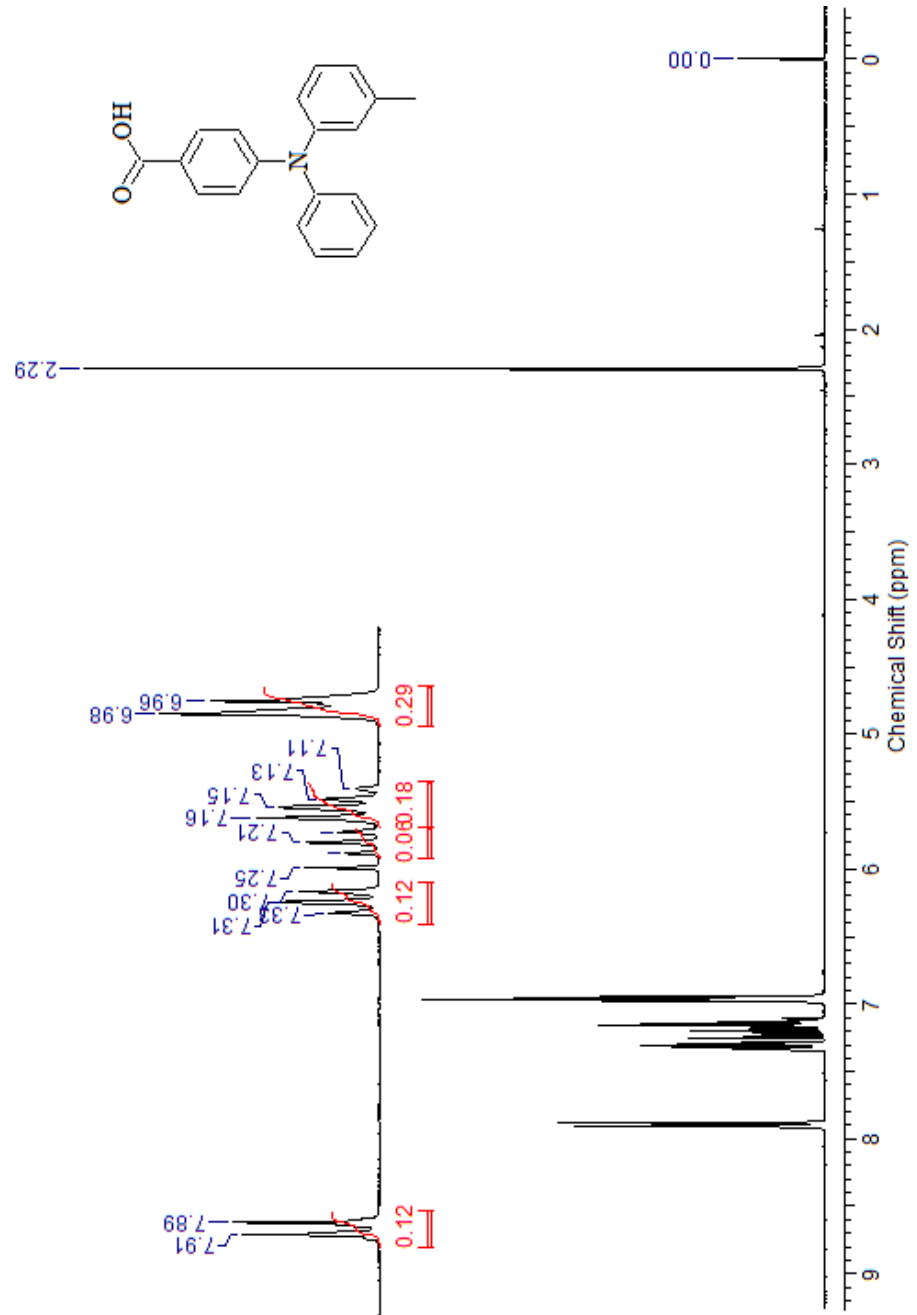
EKLER (devam)

- Ek 23 Dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 24 a-) MZ-187 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) MZ-187 bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 25 1-(4-Bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-*1H*-pirol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 26 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 27 a-) (2*E*)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) (2*E*)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 28 5-[4-(2,5-Di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)fenil]tiyofen-2-karbaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 29 a-) (2*E*)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil} akrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) (2*E*)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-*1H*-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil} akrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 30 4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]benzaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 31 a-) (2*E*)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) (2*E*)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 32 5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]thiyofen-2-karbaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 33 a-) (2*E*)-3-{5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) (2*E*)-3-{5-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 34 4'-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karbaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 35 a-) (2*E*)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il} akrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu b-) (2*E*)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il} akrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu
- Ek 36 5-{4-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]fenil}tiyofen-2-karbaldehit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu
- Ek 37 a-) (2*E*)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

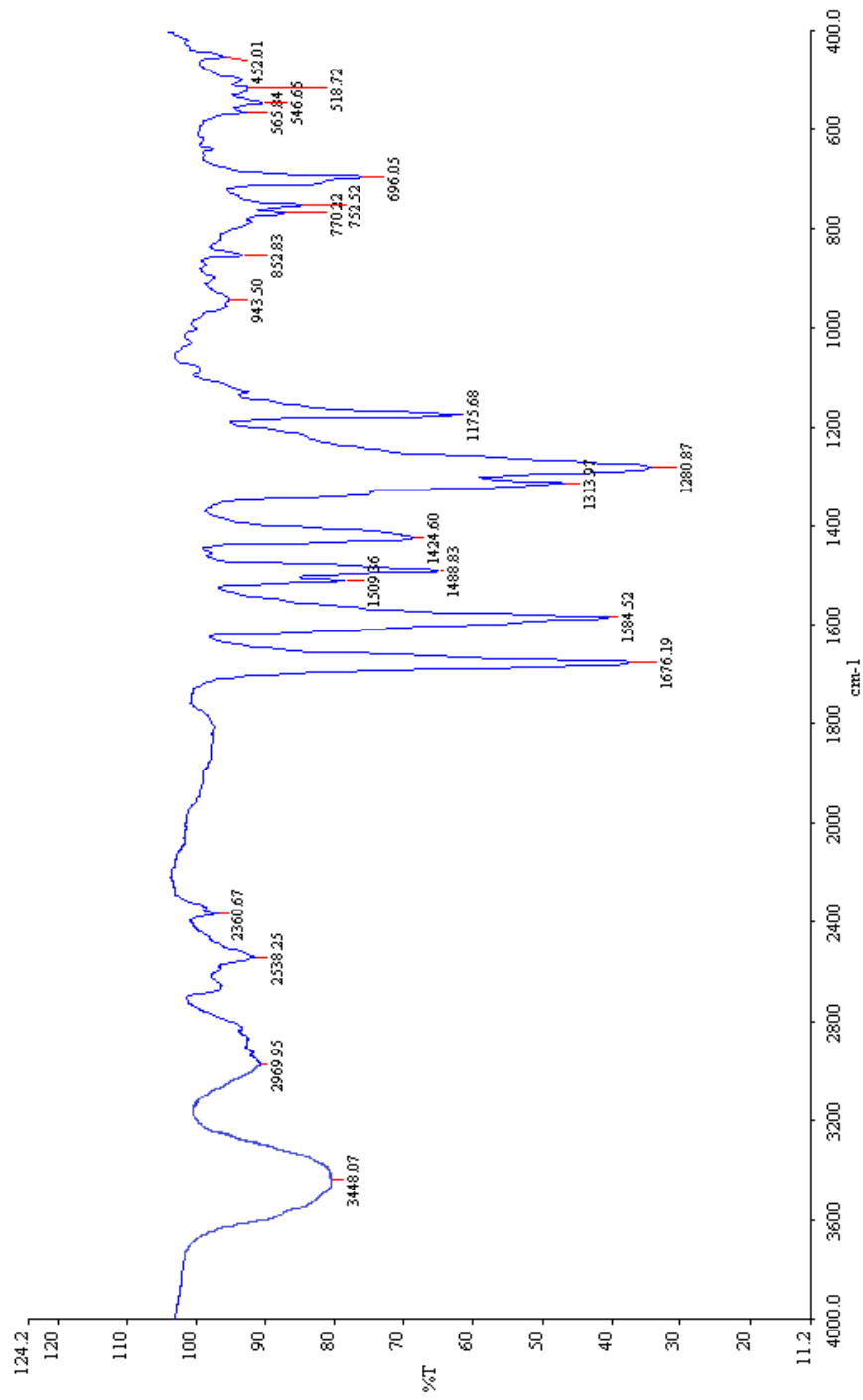
EKLER (devam)

b-) (2*E*)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit bileşiğinin FT-IR spektrumu

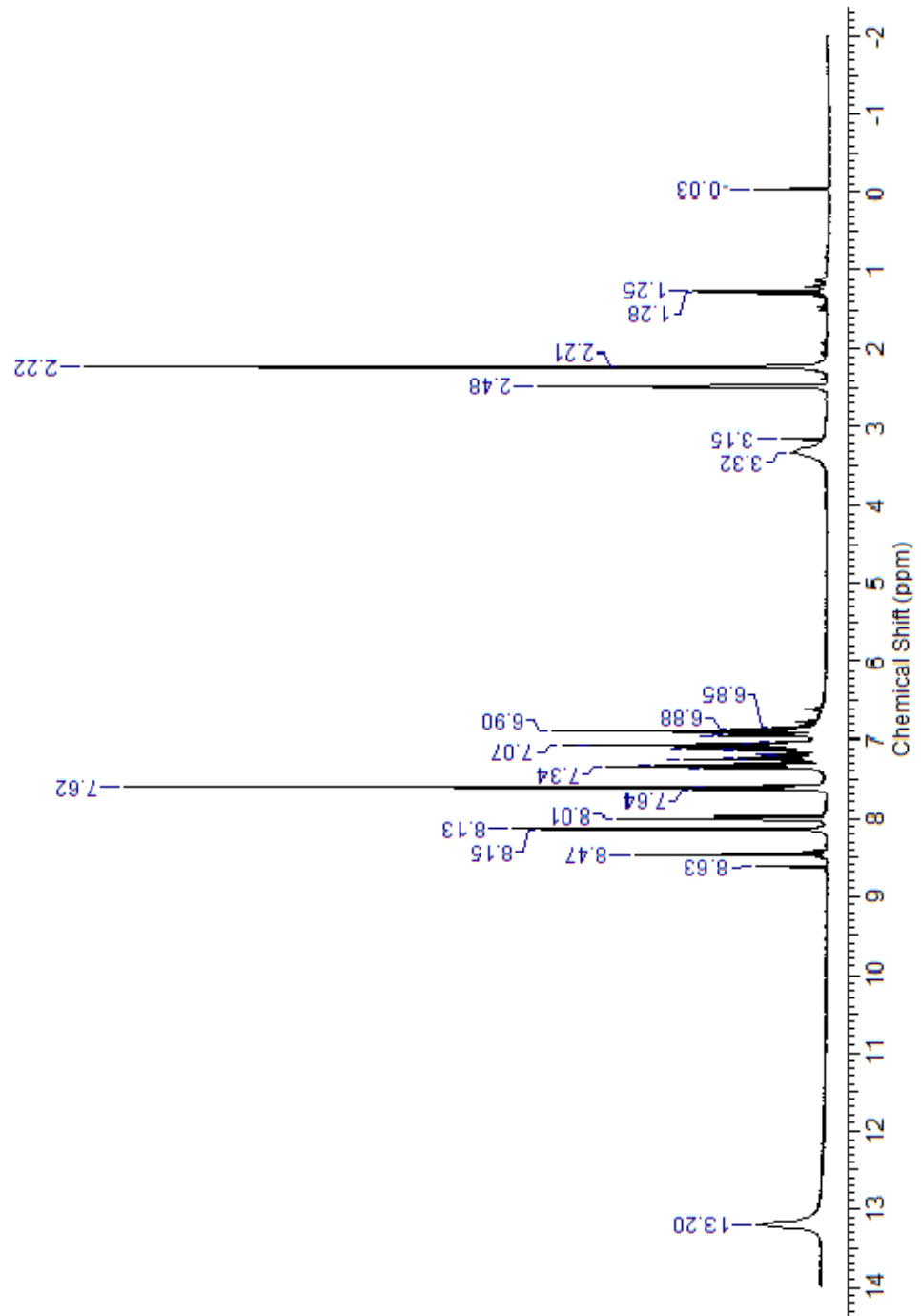
Ek 1 a-) MPPBA bileşiminin ^1H NMR spektrumu



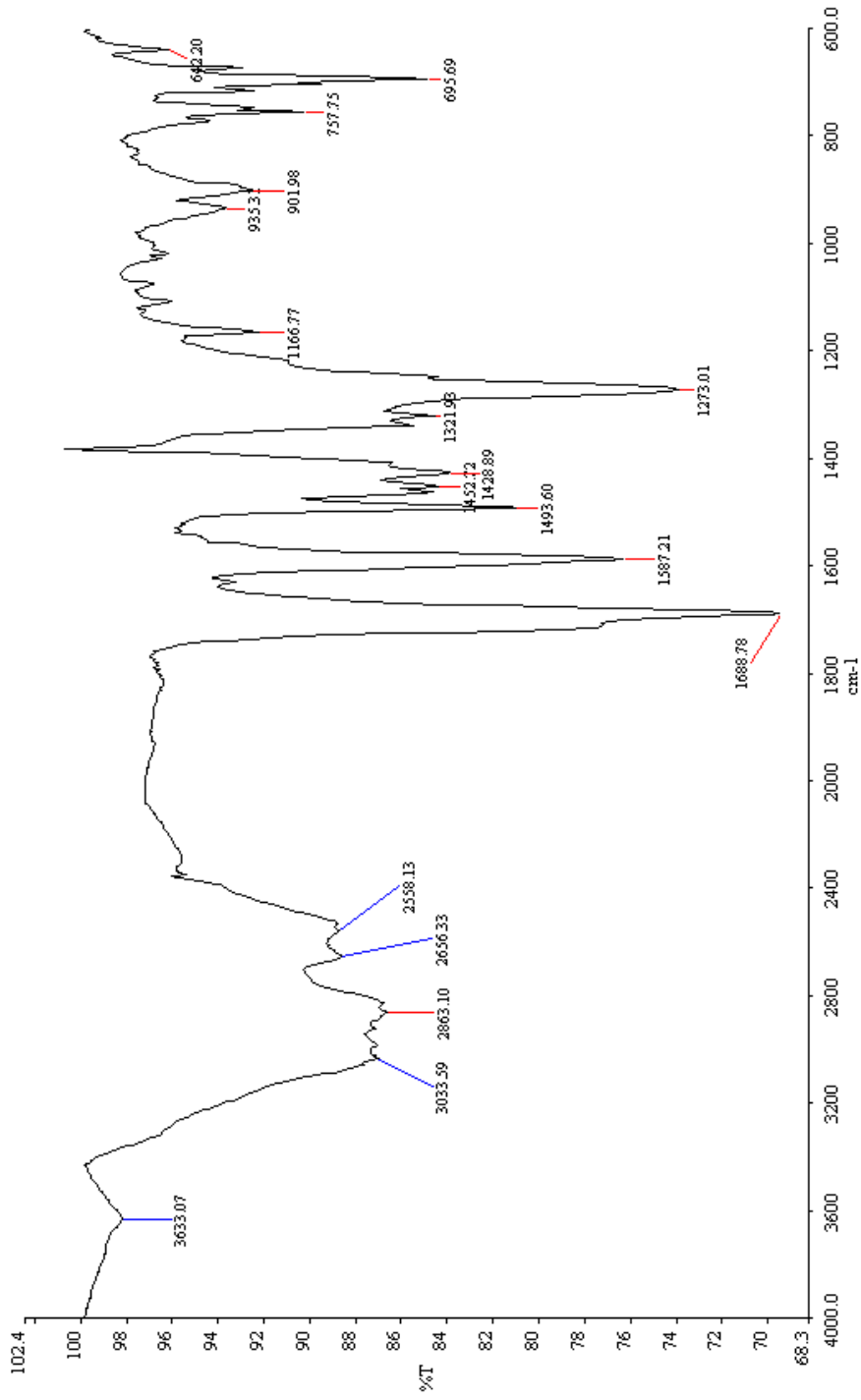
Ek 1 b-) MPPBA bileşığının FT-IR spektrumu



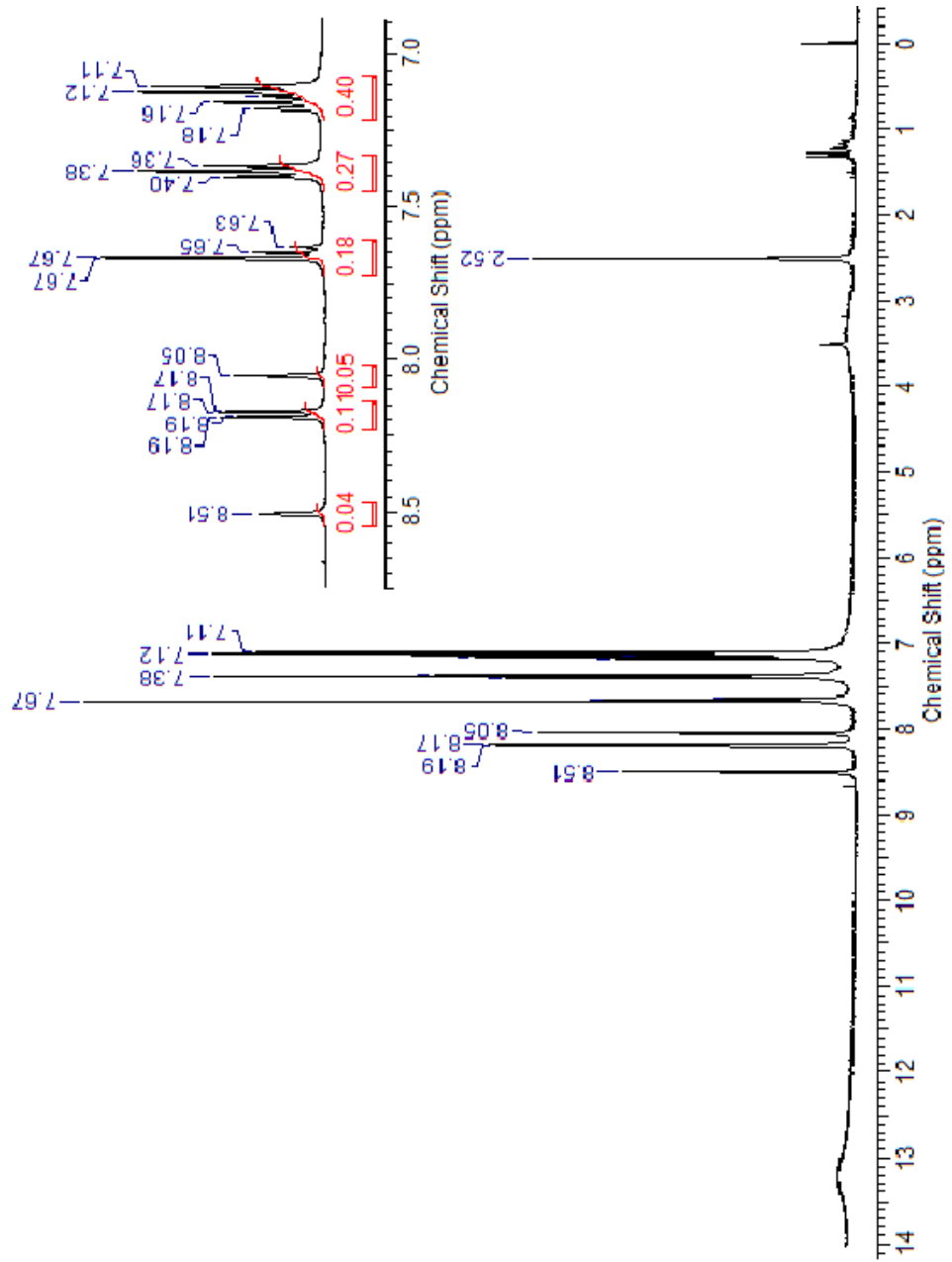
Ek 2 a-) 5-MePIFA bileşğinin ^1H NMR spektrumu



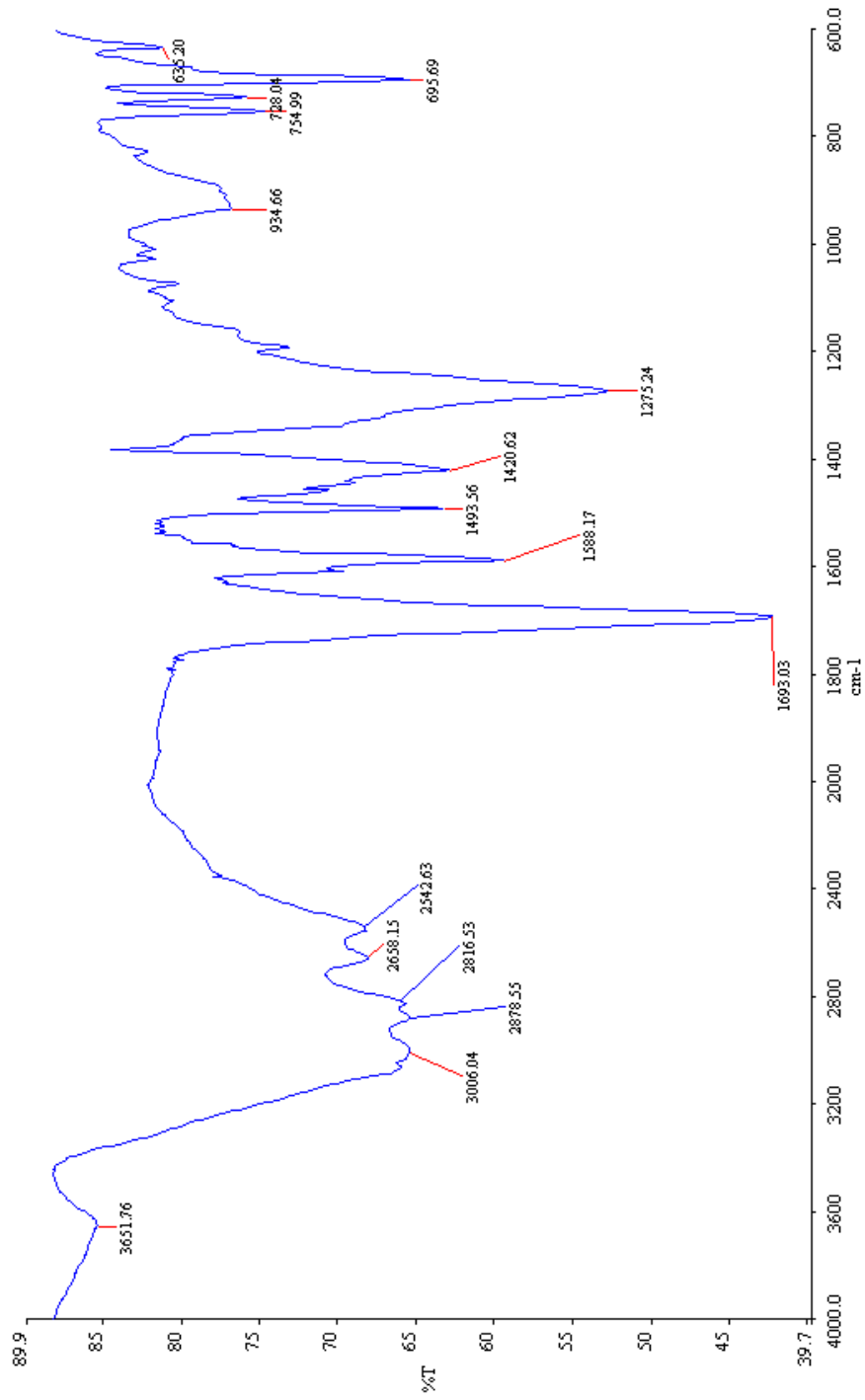
Ek 2 b-) 5-MePIFA bileşığının FT-IR spektrumu



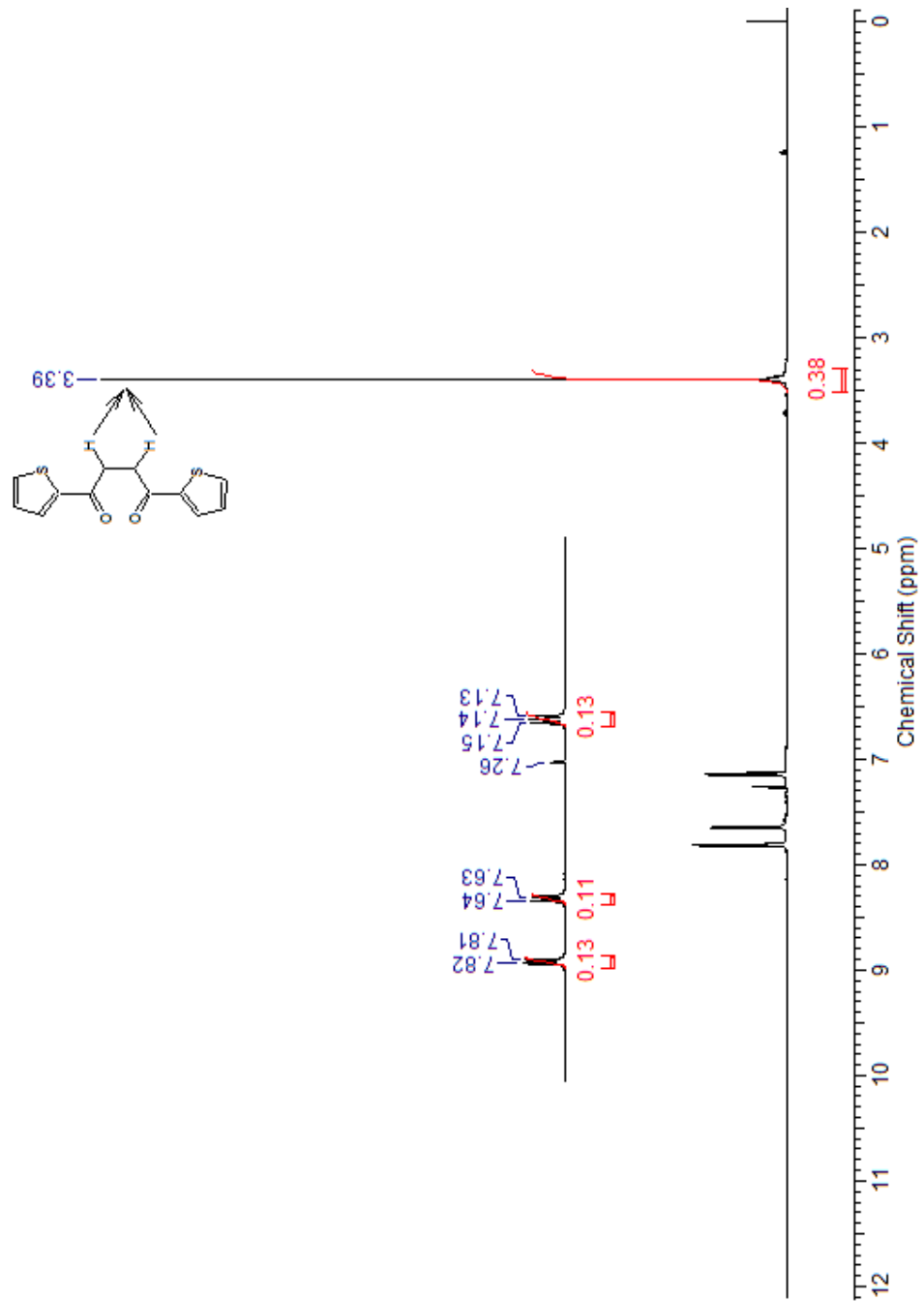
Ek 3 a-) 5-DPIFA bileşığının ^1H NMR spektrumu



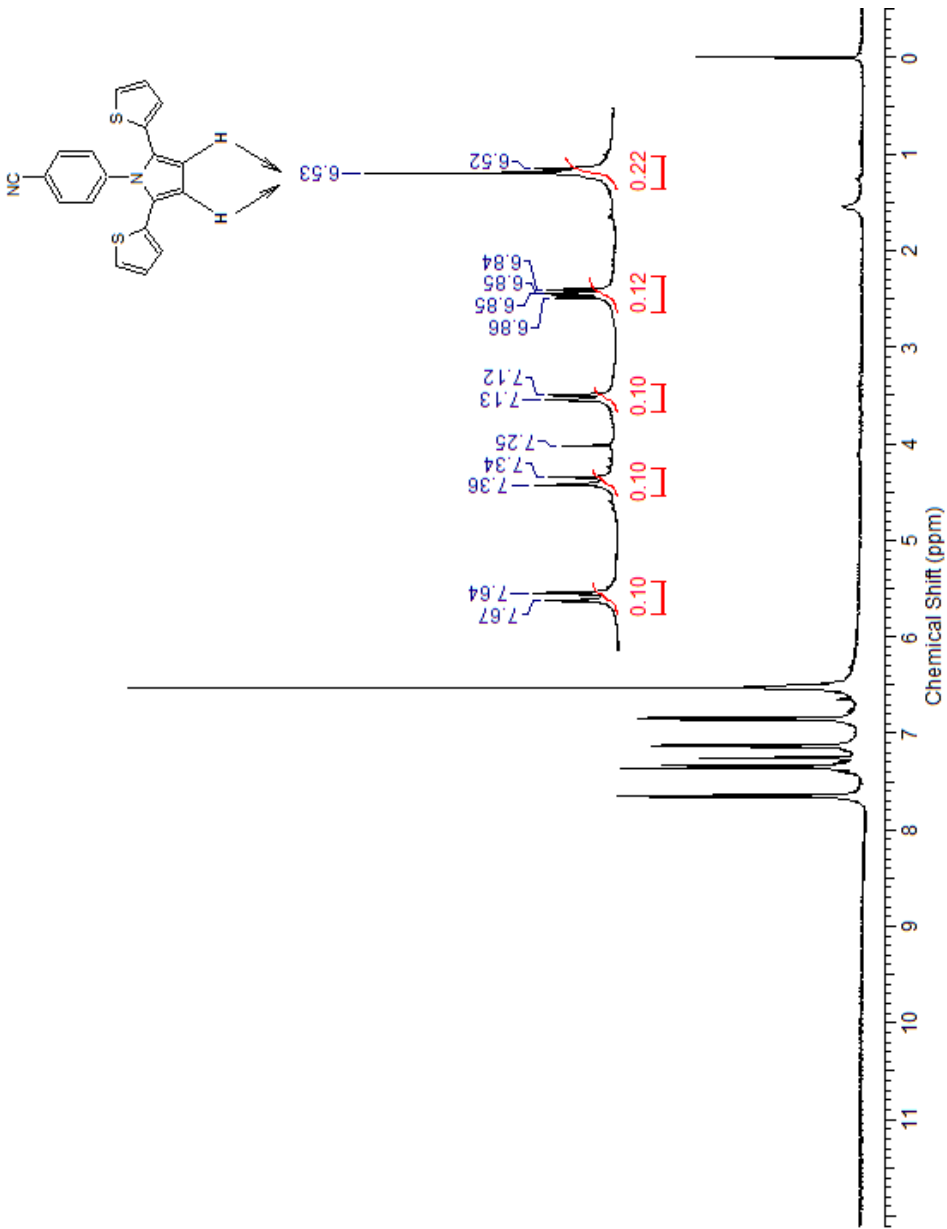
Ek 3 b-) 5-DPIFA bileşiminin FT-IR spektrumu



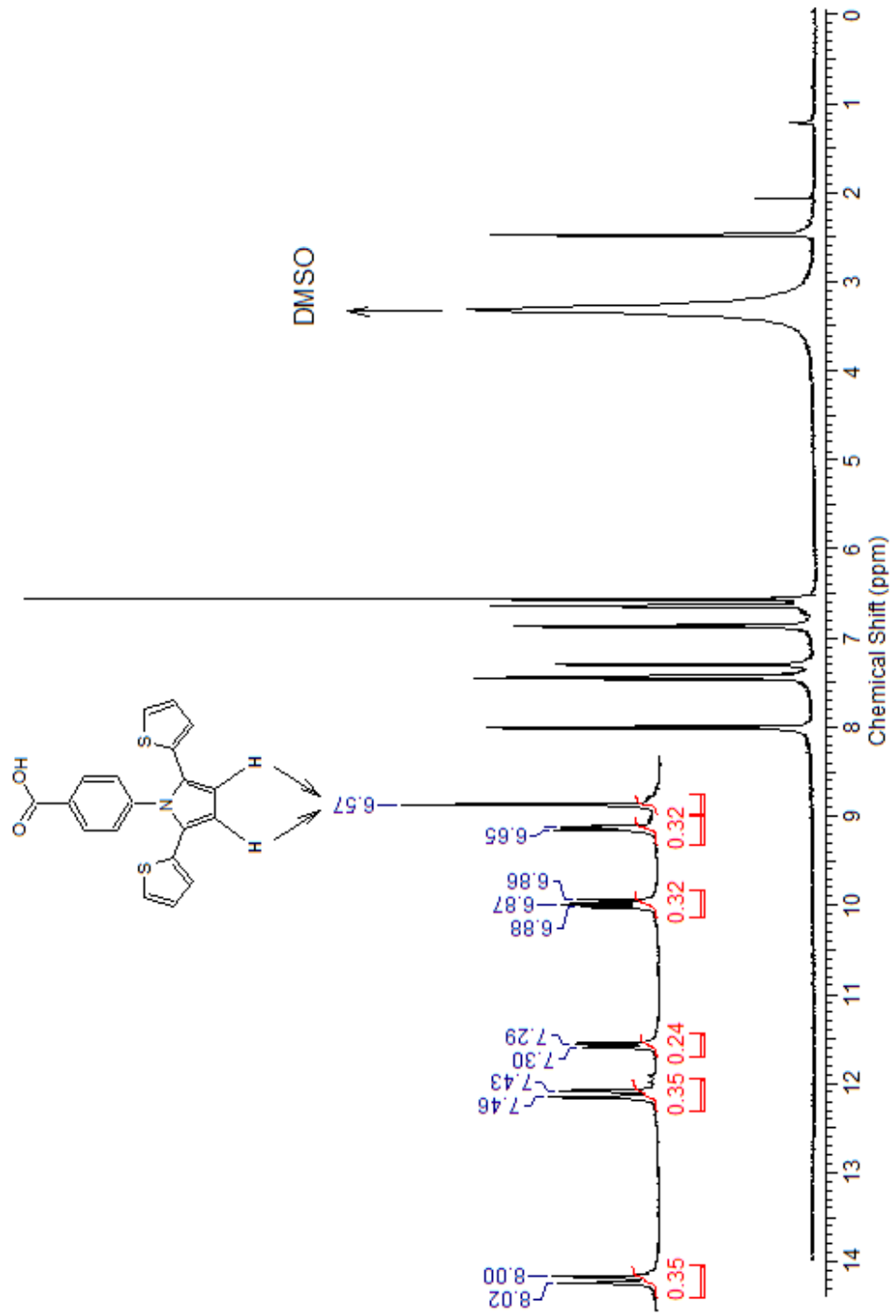
Ek 4 MZ-14 bileşğinin ^1H NMR spektrumu



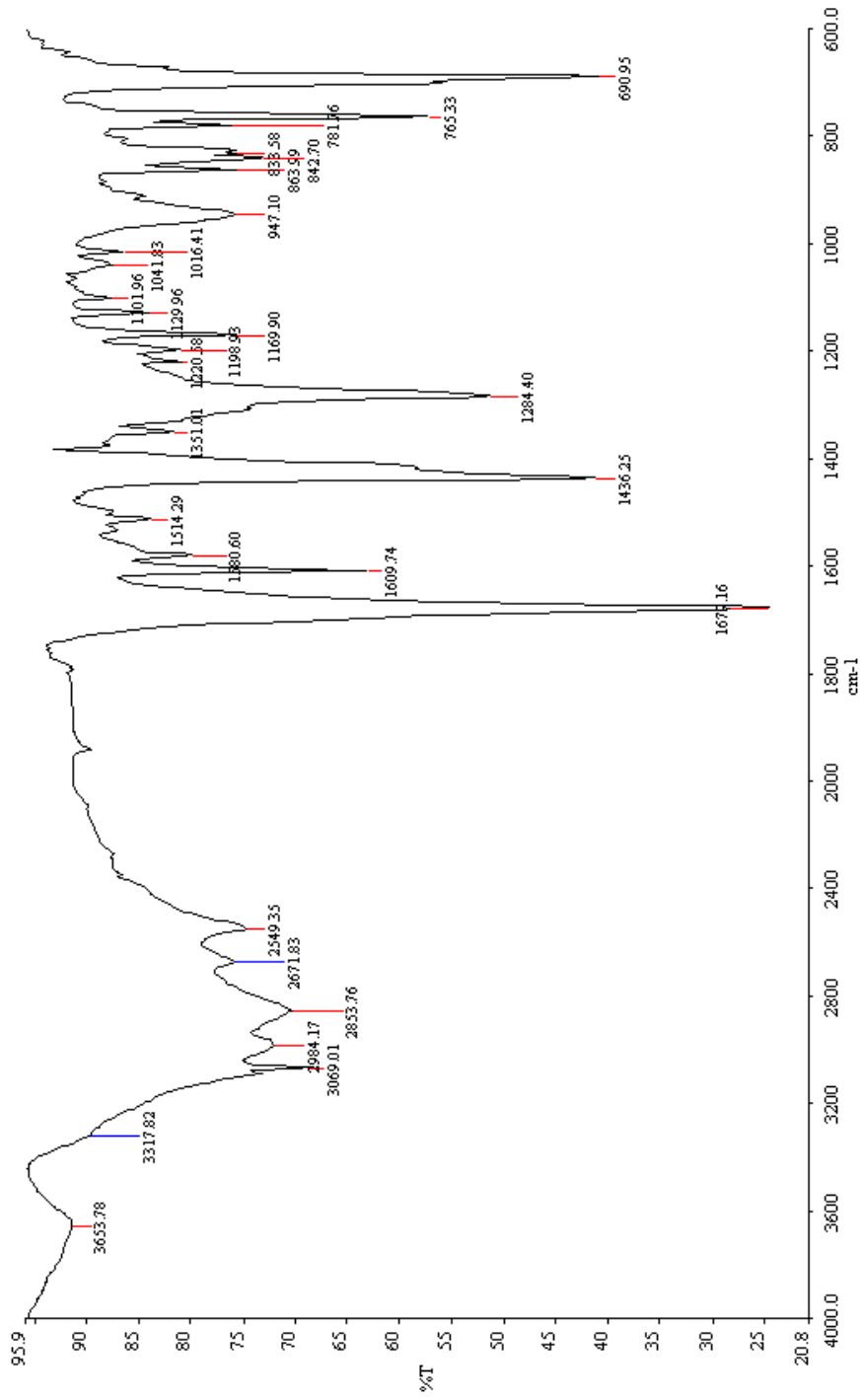
Ek 5 MZ-19 bileşğinin ¹H NMR spektrumu



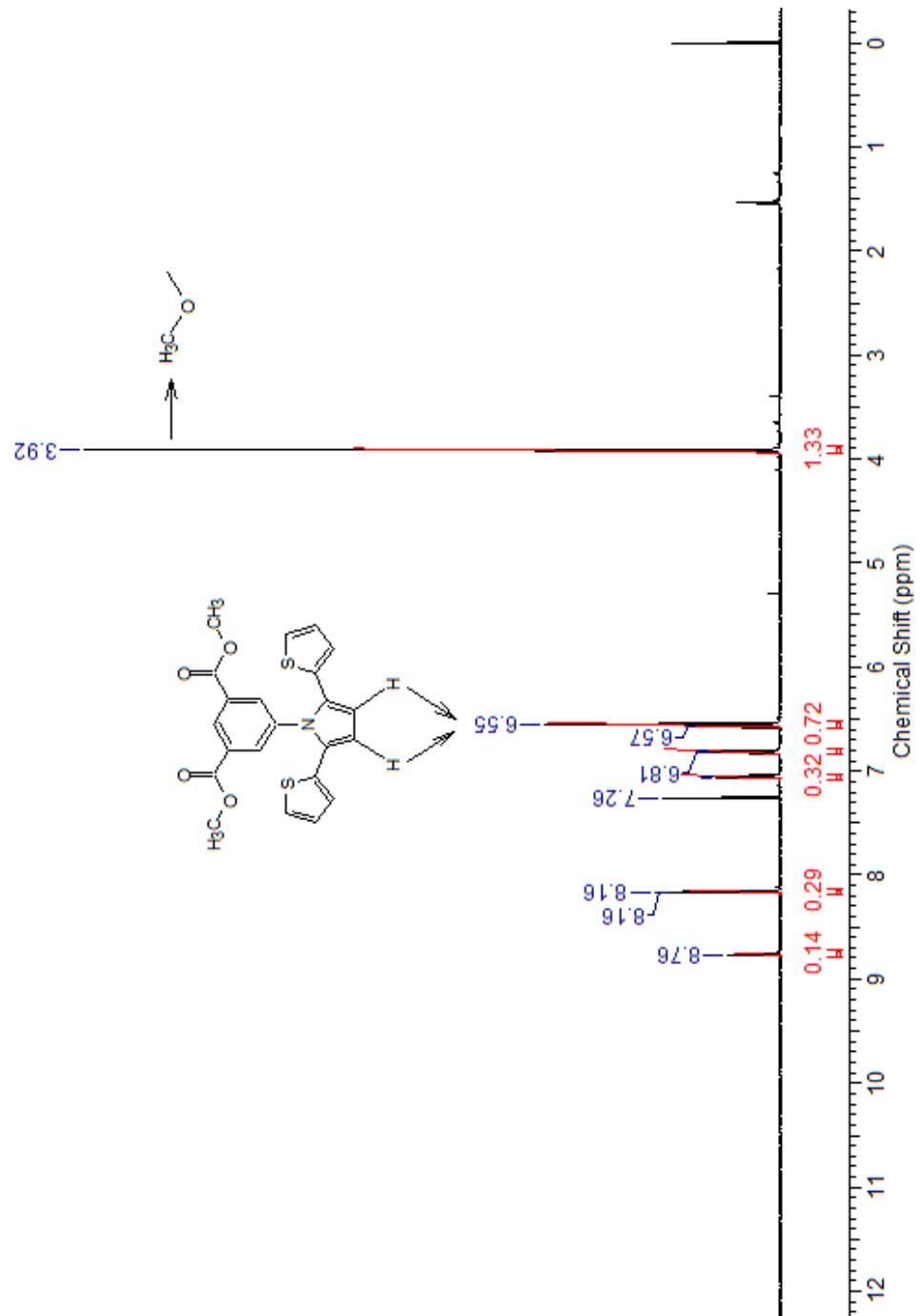
Ek 6 a-) MZ-25 bileşiginin ^1H NMR spektrumu



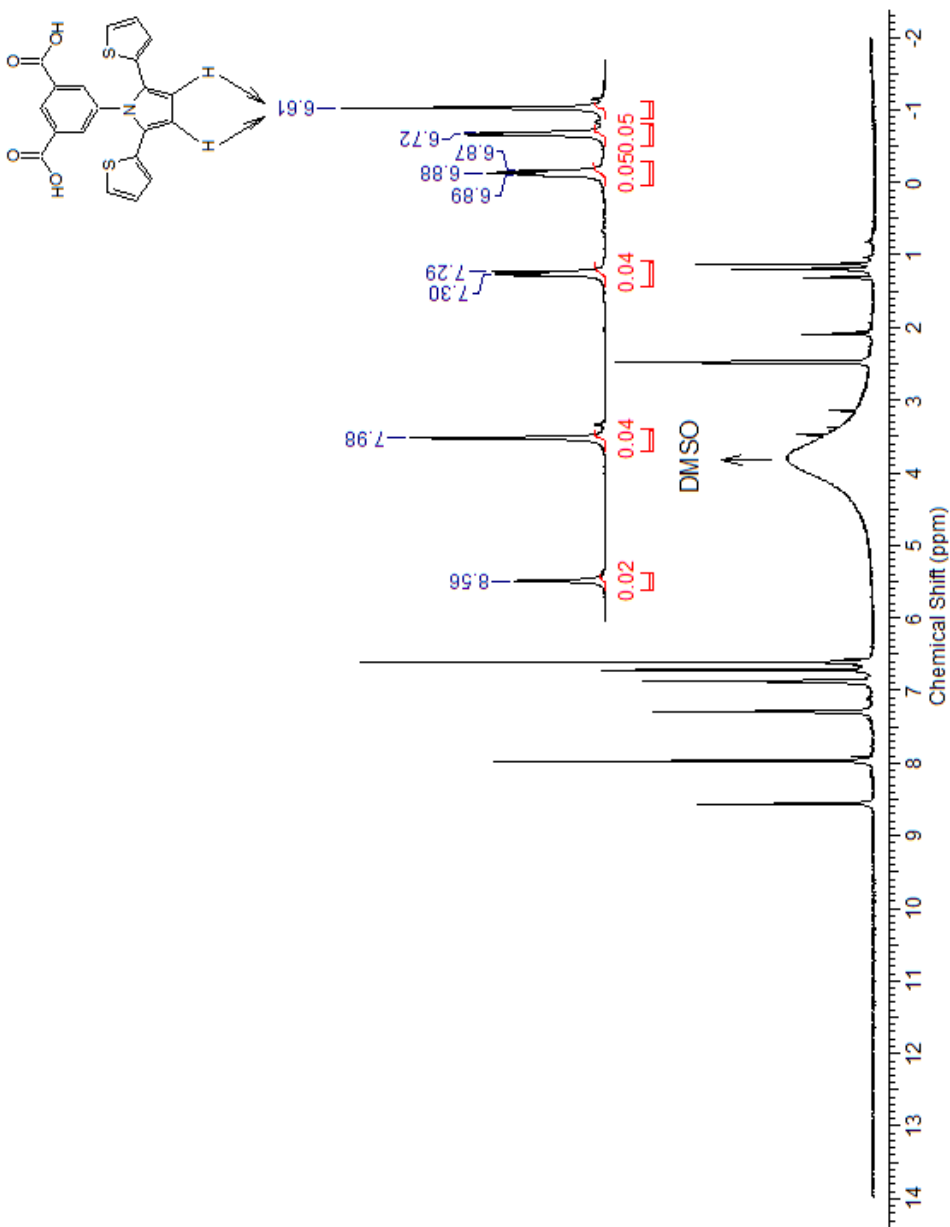
Ek 6 b-) MZ-25 bileşğinin FT-IR spektrumu



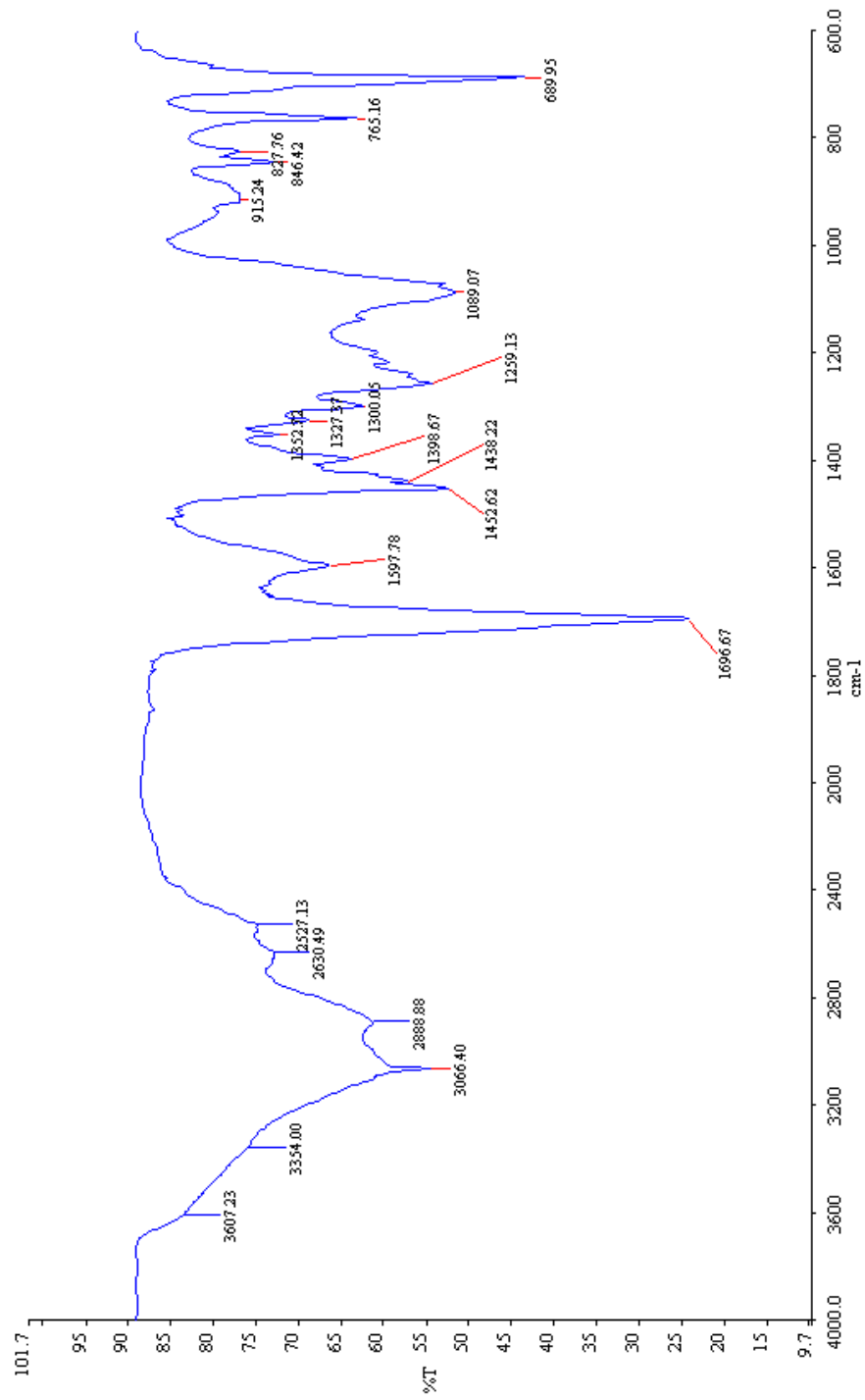
Ek 7 MZ-29 bileşğinin ^1H NMR spektrumu



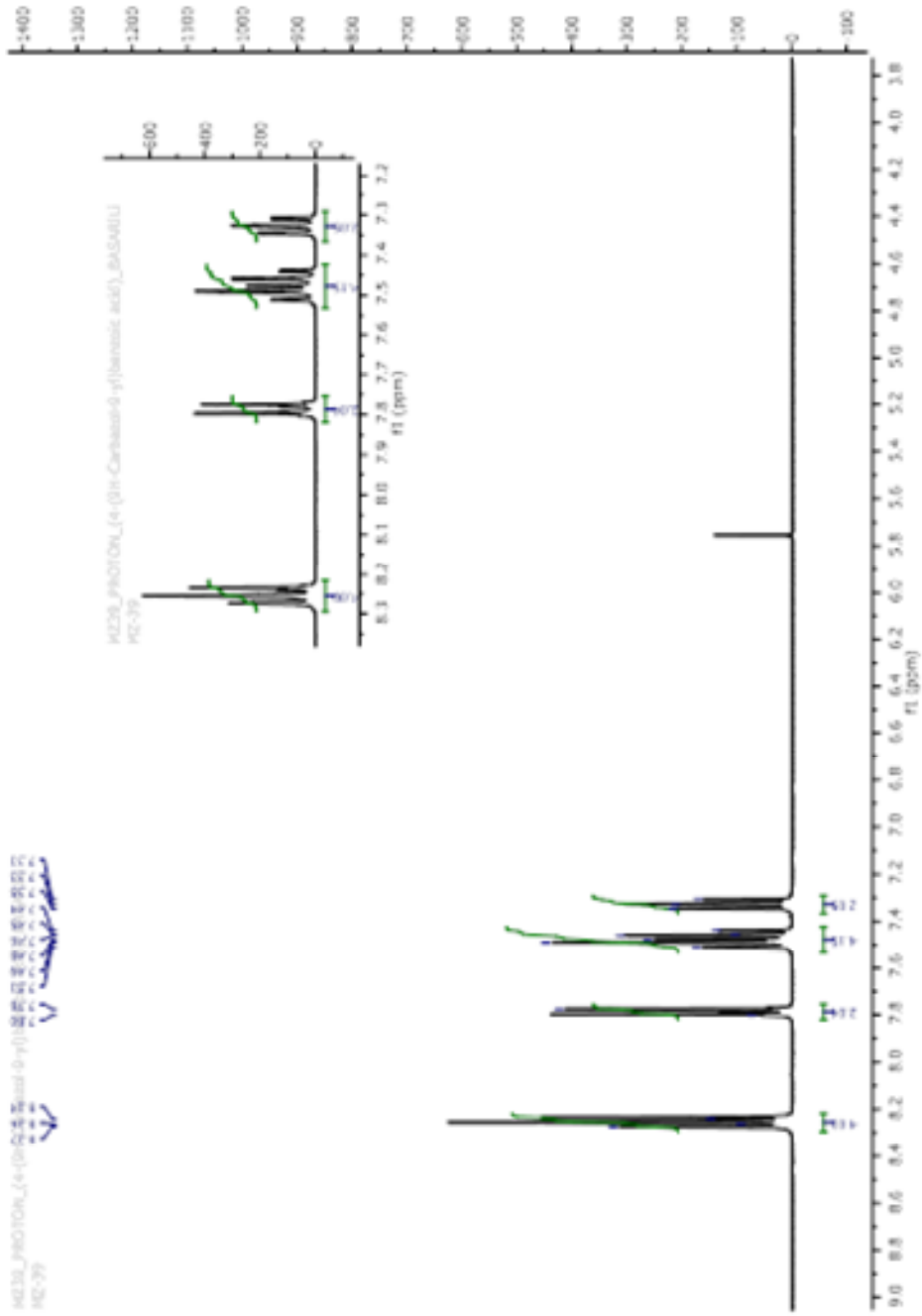
Ek 8 a-) MZ-31 bileşğinin ¹H NMR spektrumu



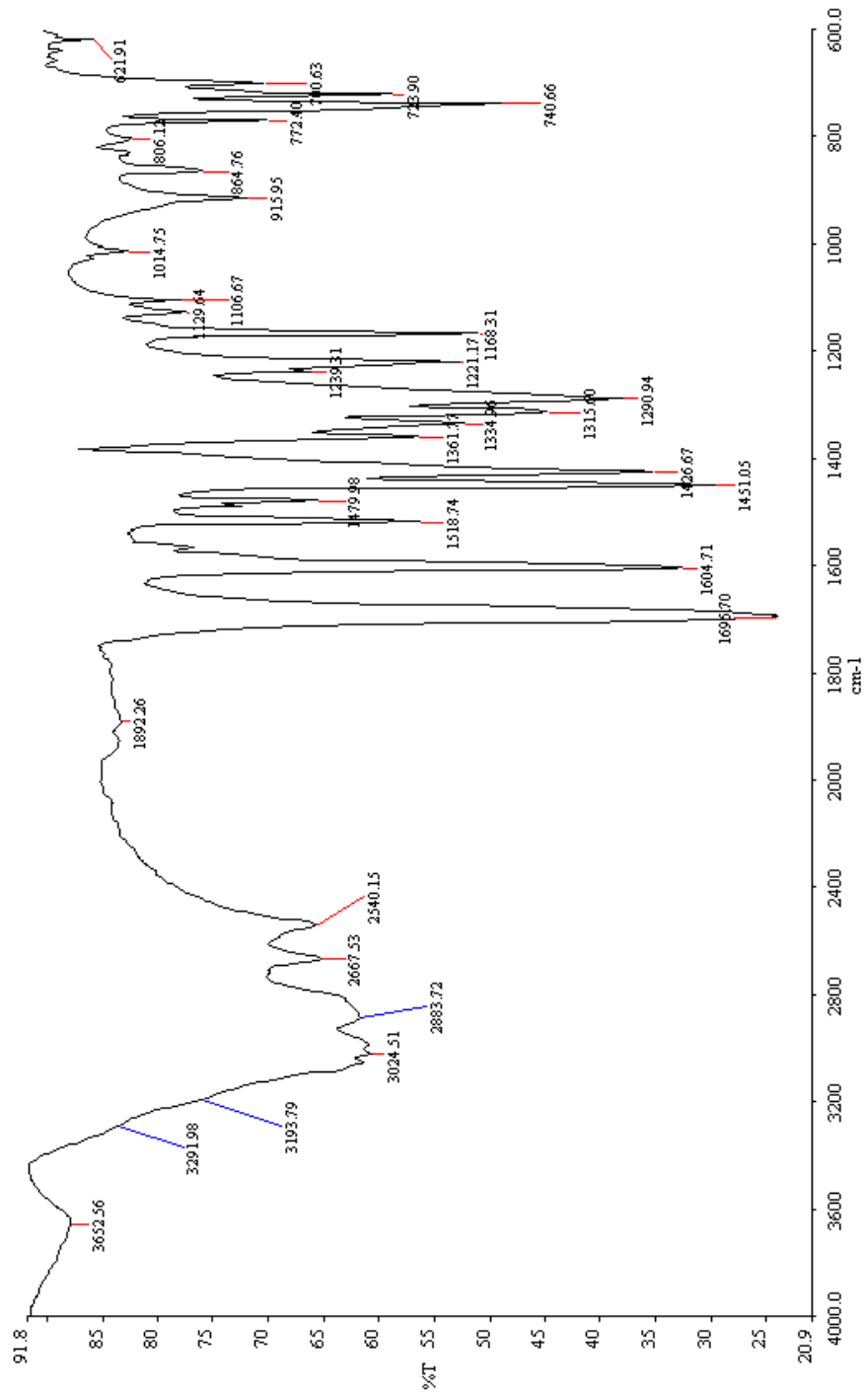
Ek 8 b-) MZ-31 bileşığının FT-IR spektrumu



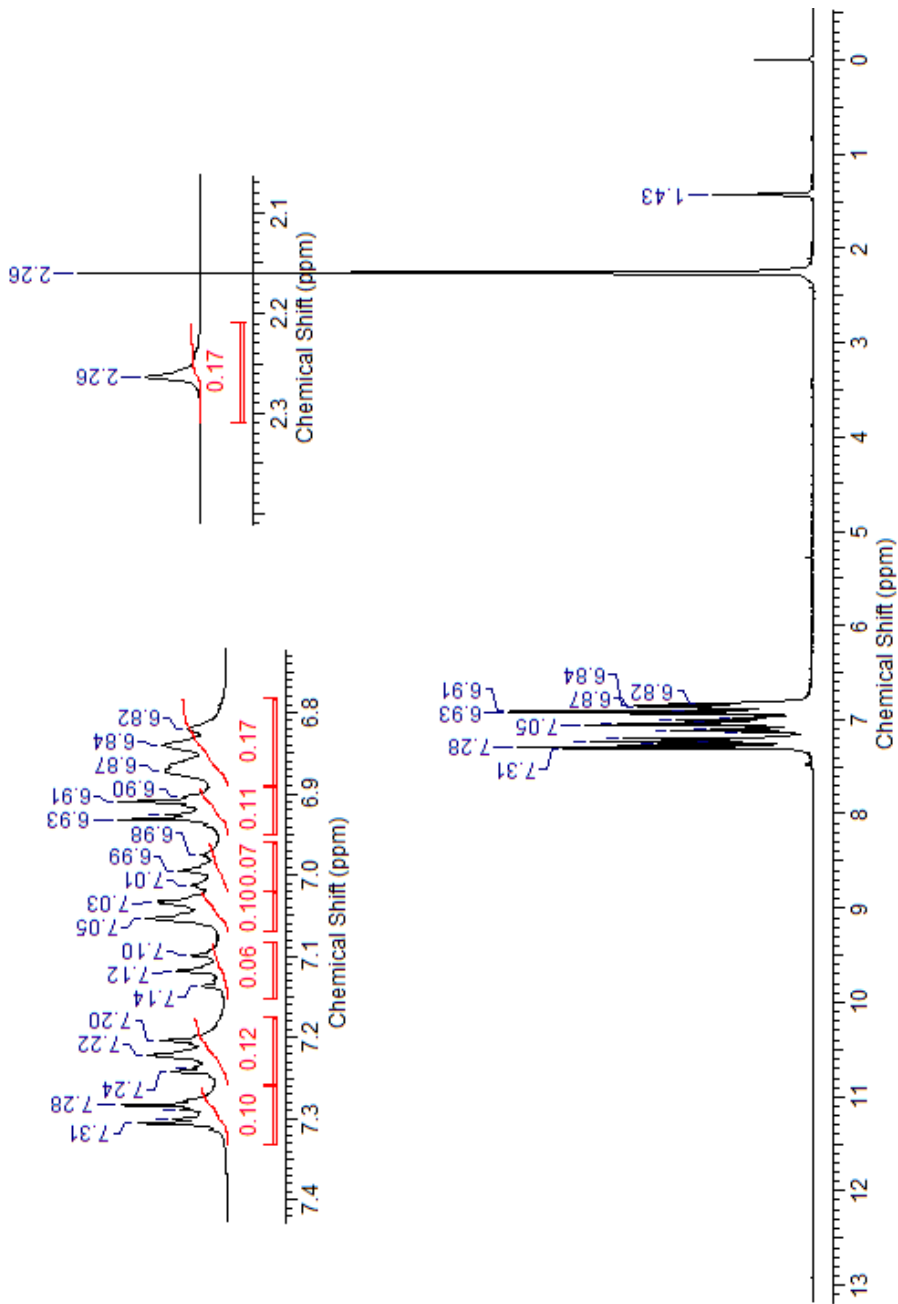
Ek 9 a) MZ-39 bileşiminin ^1H NMR spektrumu



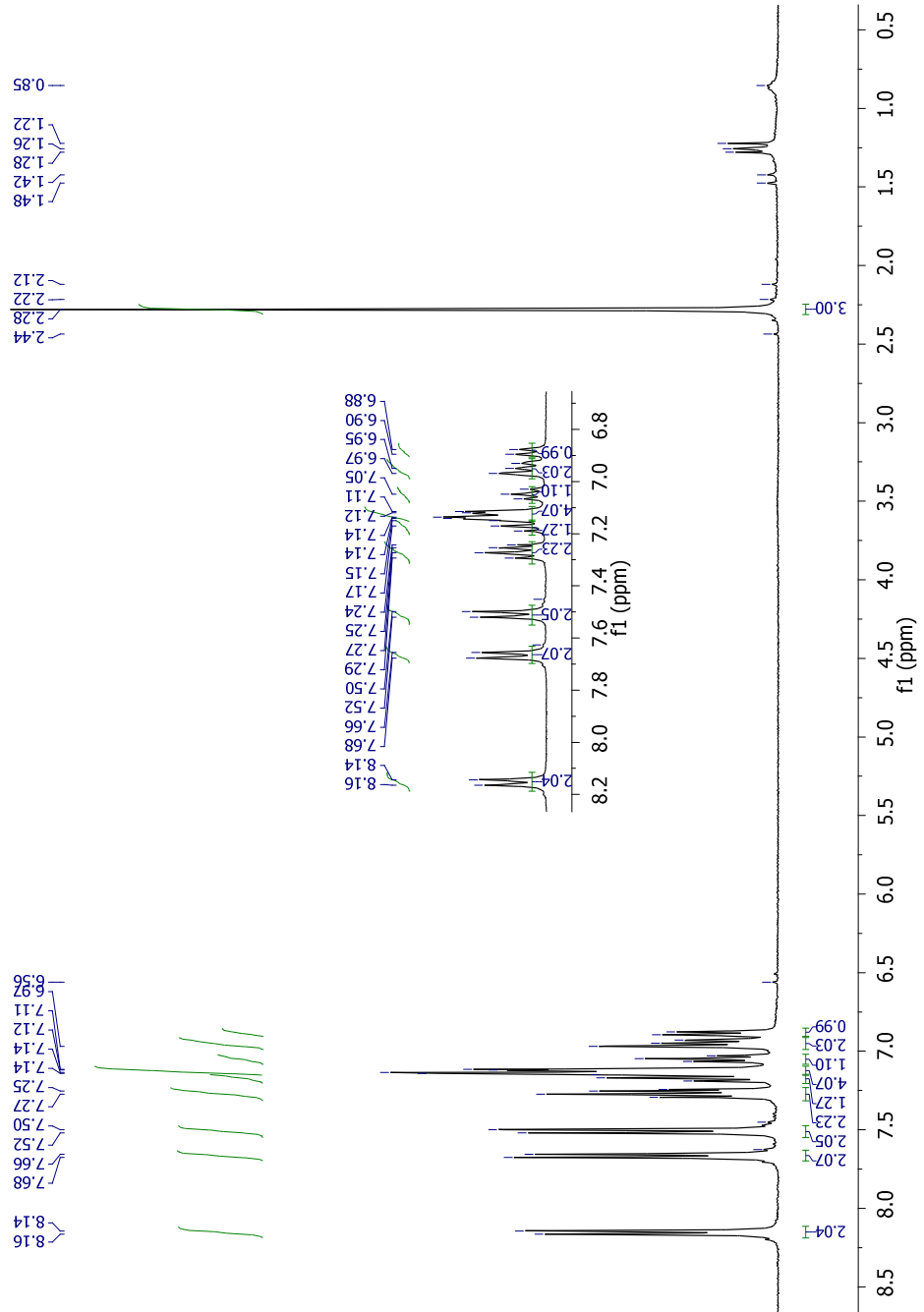
Ek 9 b-) MZ-39 bileşığının FT-IR spektrumu



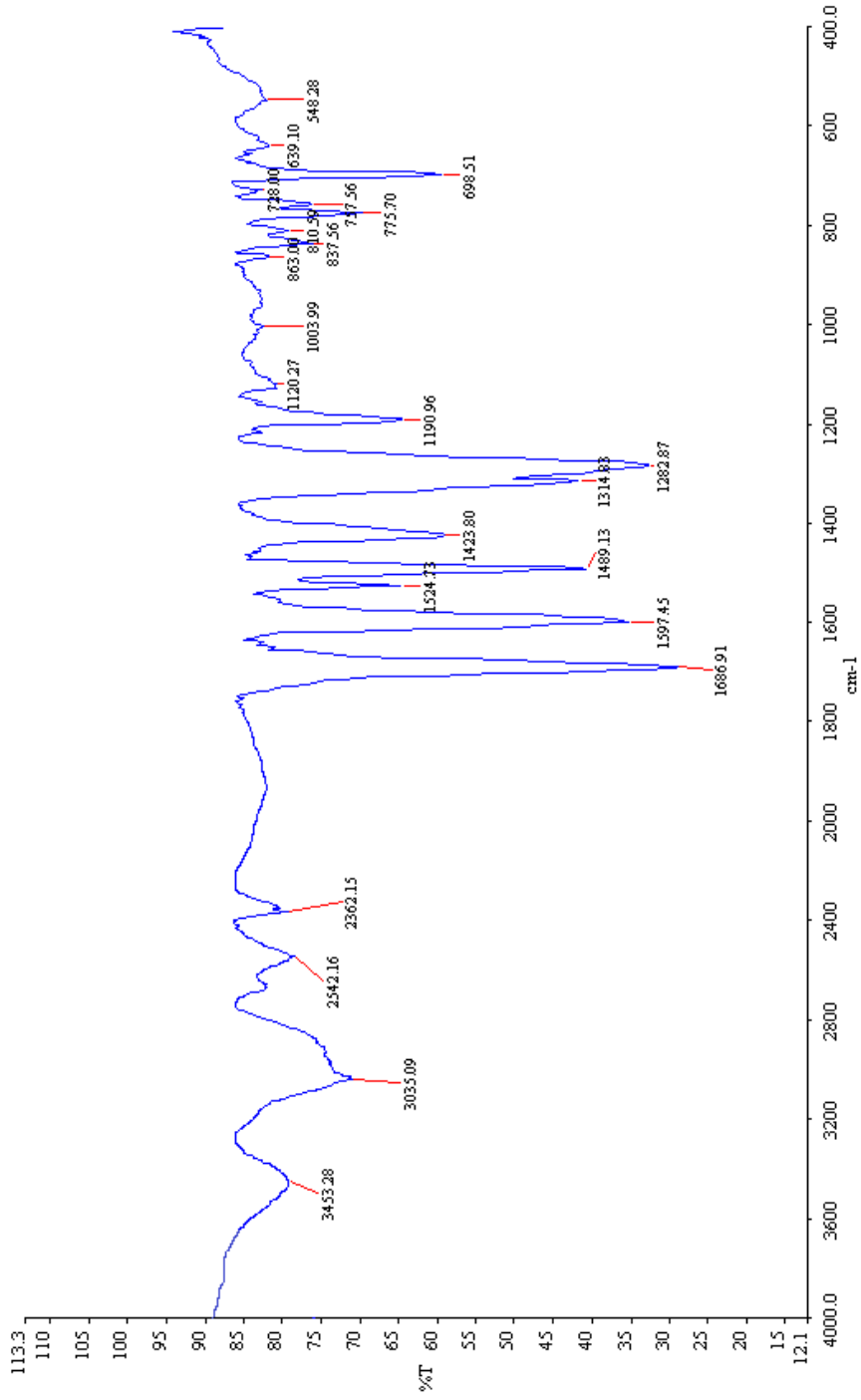
Ek 10 (4-Bromofenil)(3-metilfenil)fenilamin bileşığının ¹H NMR spektrumu



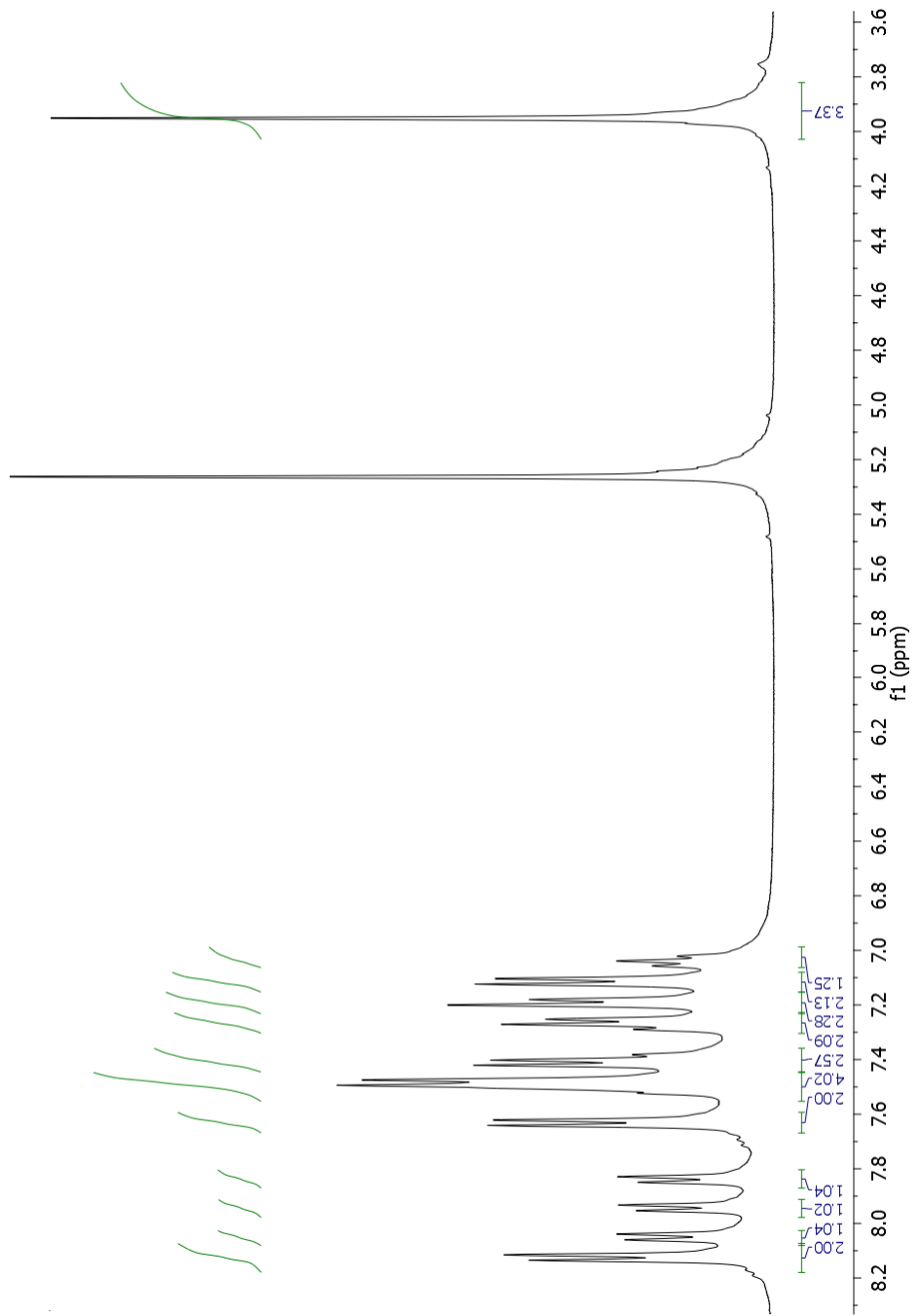
Ek 11 a-) MZ-85 bileşığının ^1H NMR spektrumu



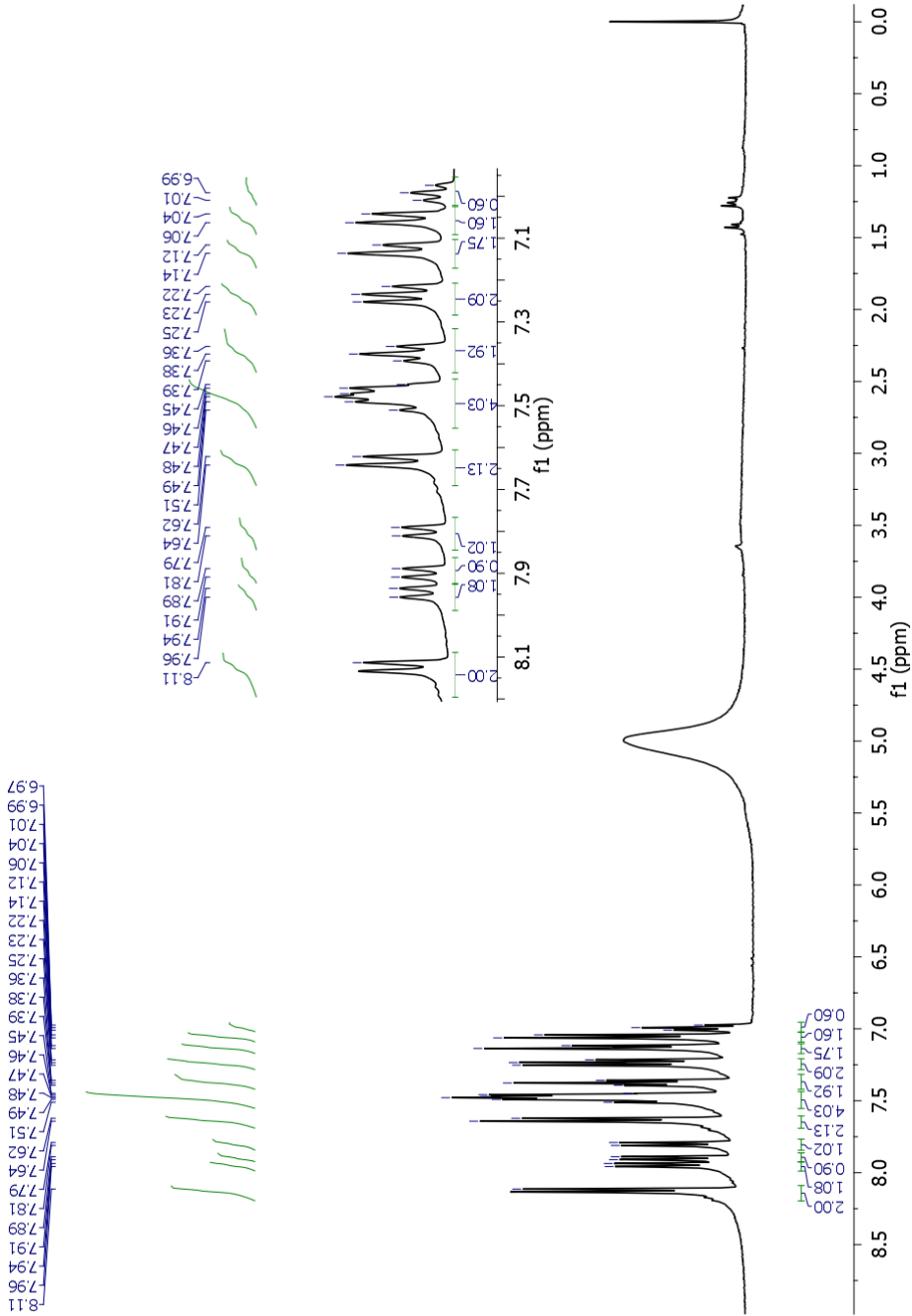
Ek 11 b-) MZ-85 bileşığının FT-IR spektrumu



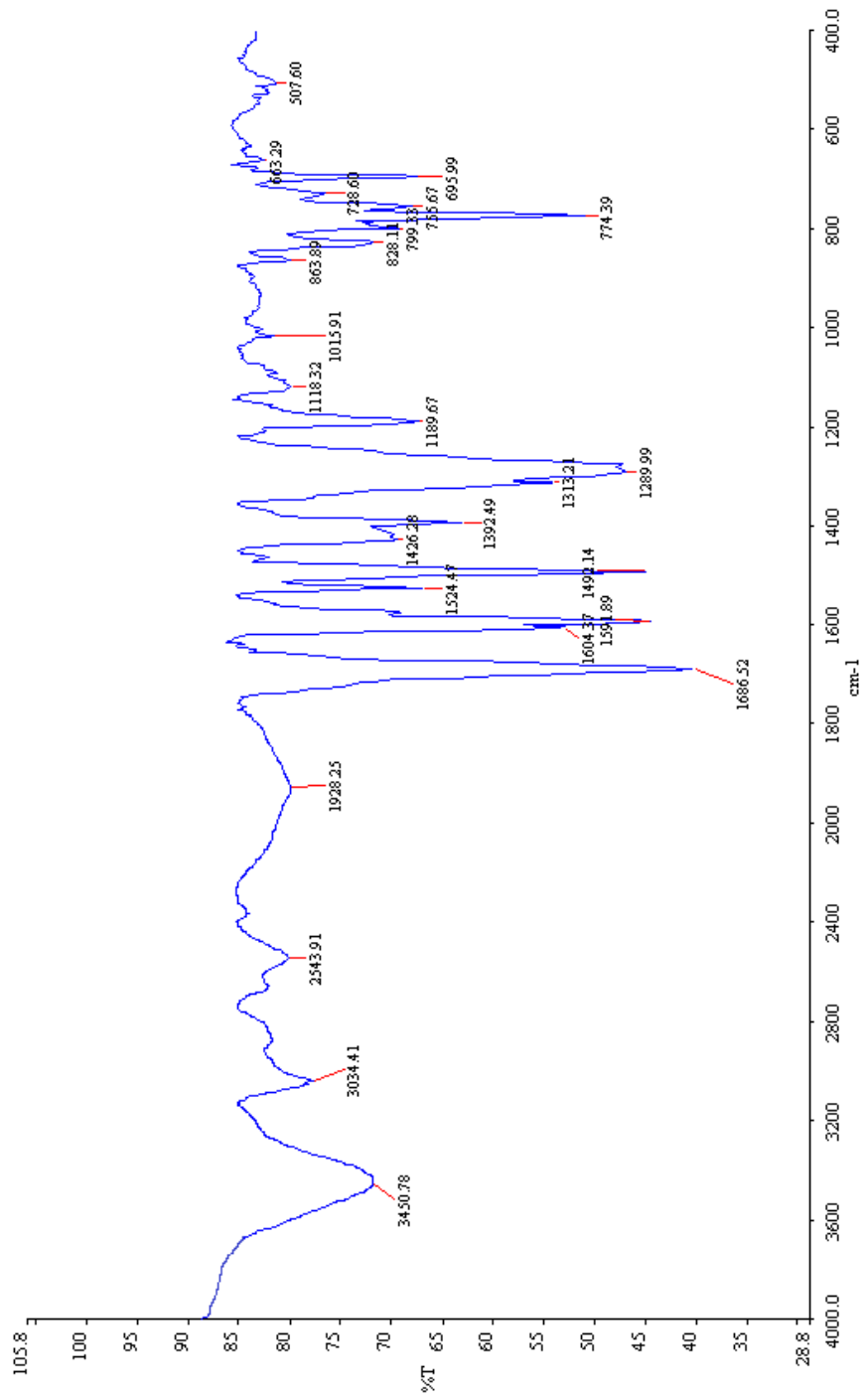
Ek 12 Metil 4'-[1-naftil(fenil)amino]bifenil-4-karboksilat bileşığının ^1H NMR spektrumu



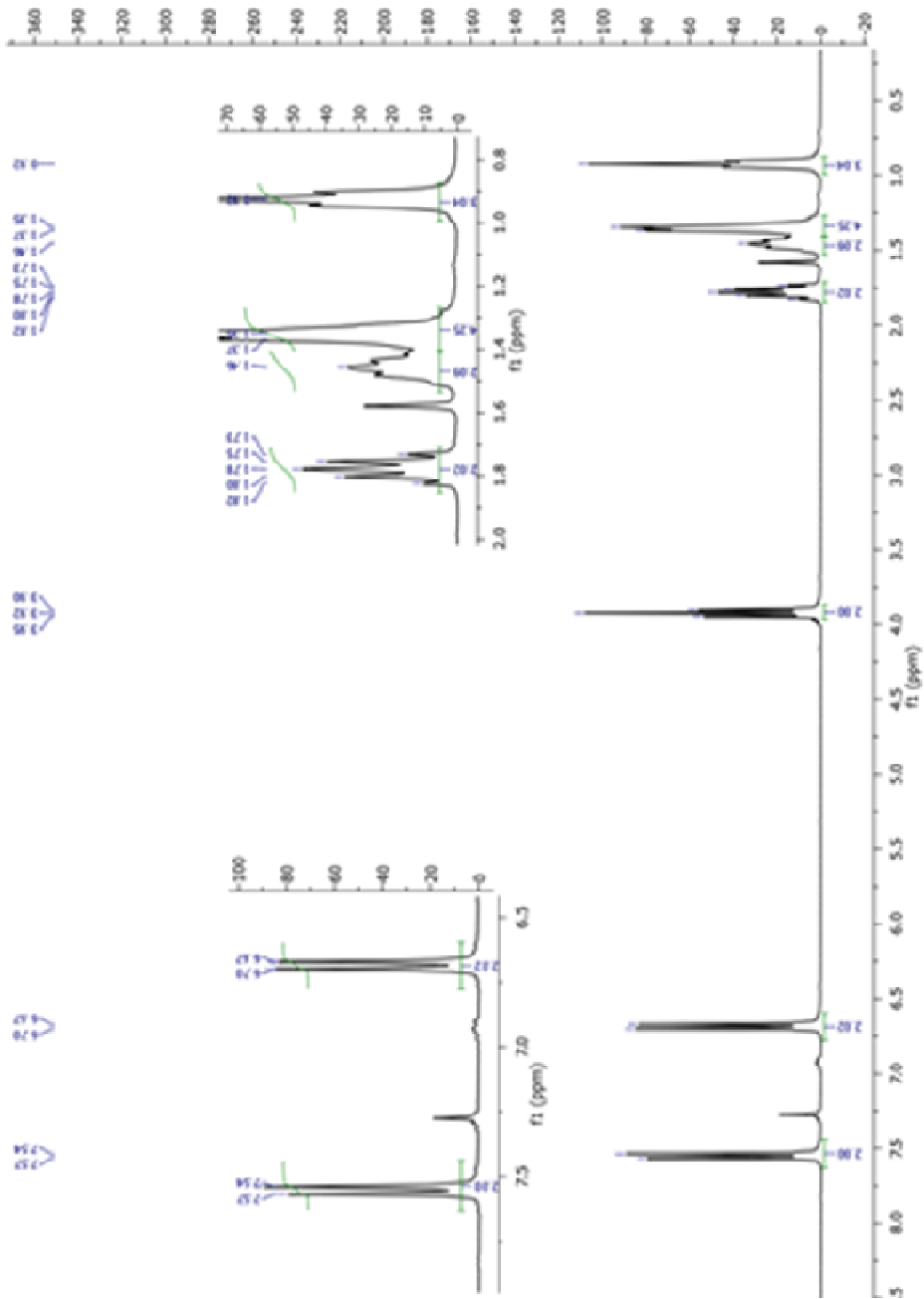
Ek 13 a-) MK-120 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



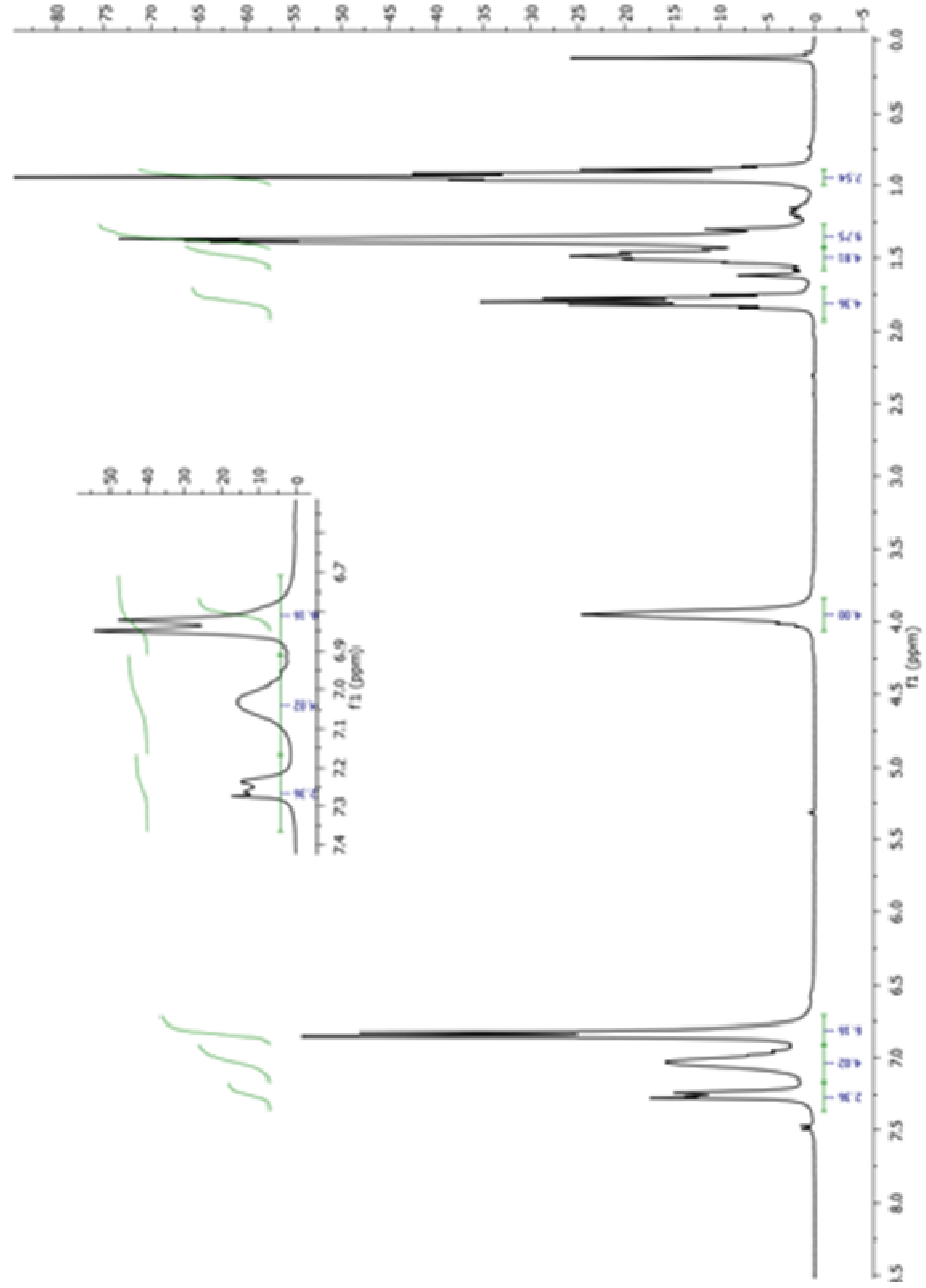
Ek 13 b-) MK-120 bileşığının FT-IR spektrumu



Ek 14 1-(Hekziloksi)-4-iyodobenzen bileşığının ^1H NMR spektrumu

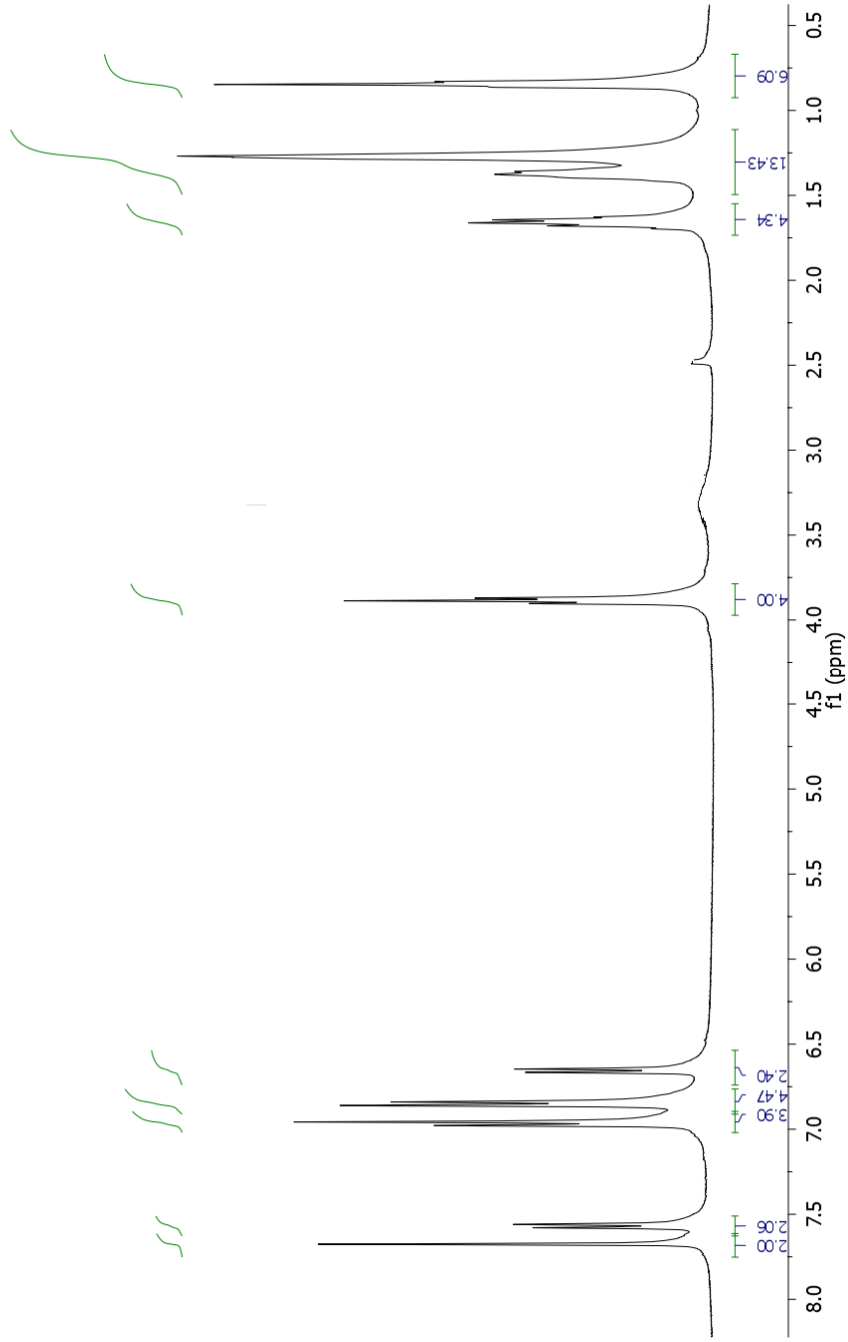


Ek 15 4-Bromo-*N,N*-bis[4-(hekziloksi)fenil]anilin bileşiginin ^1H NMR spektrumu

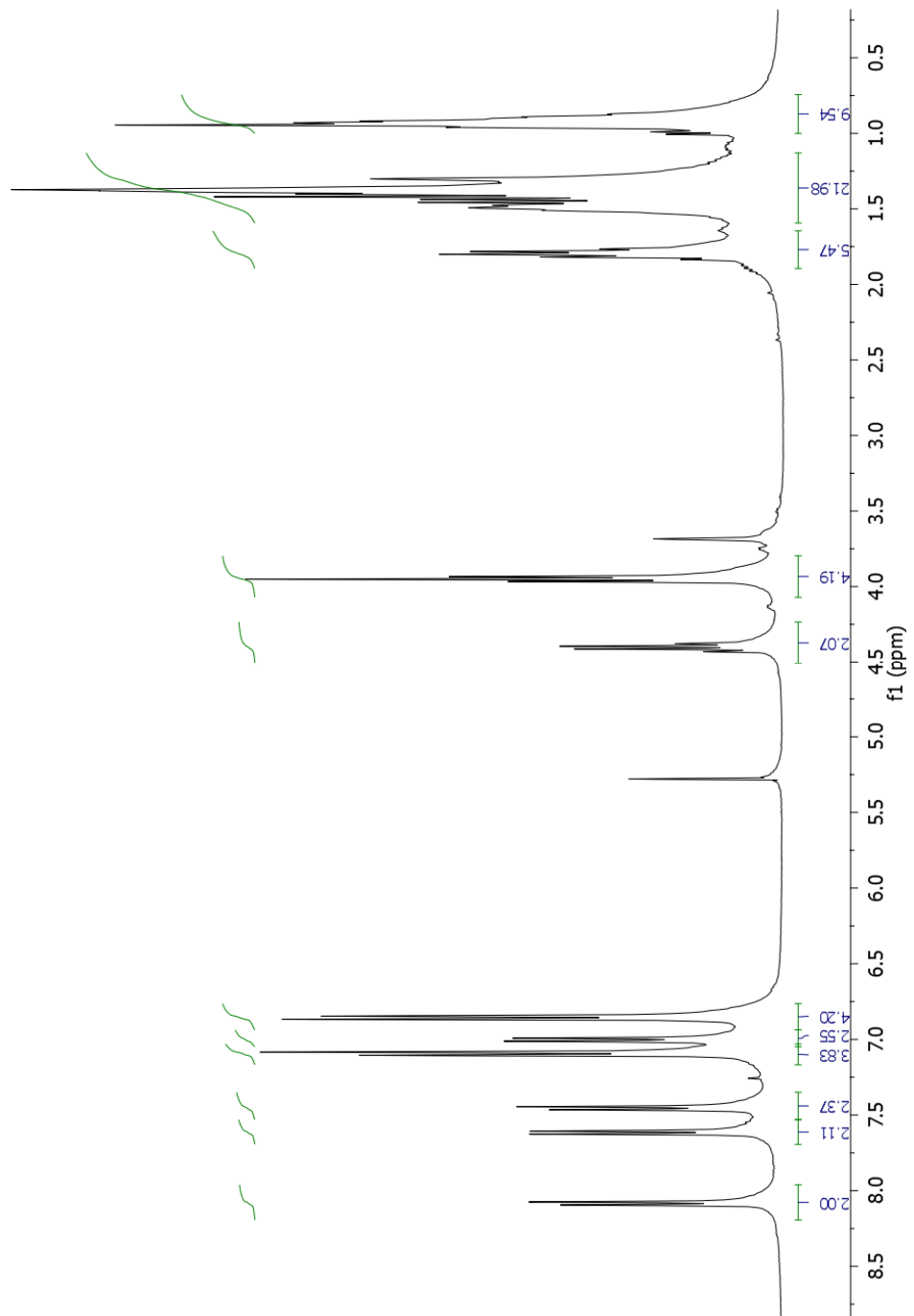


Ek 16 (4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)boronik asit bileşığının ^1H NMR spektrumu

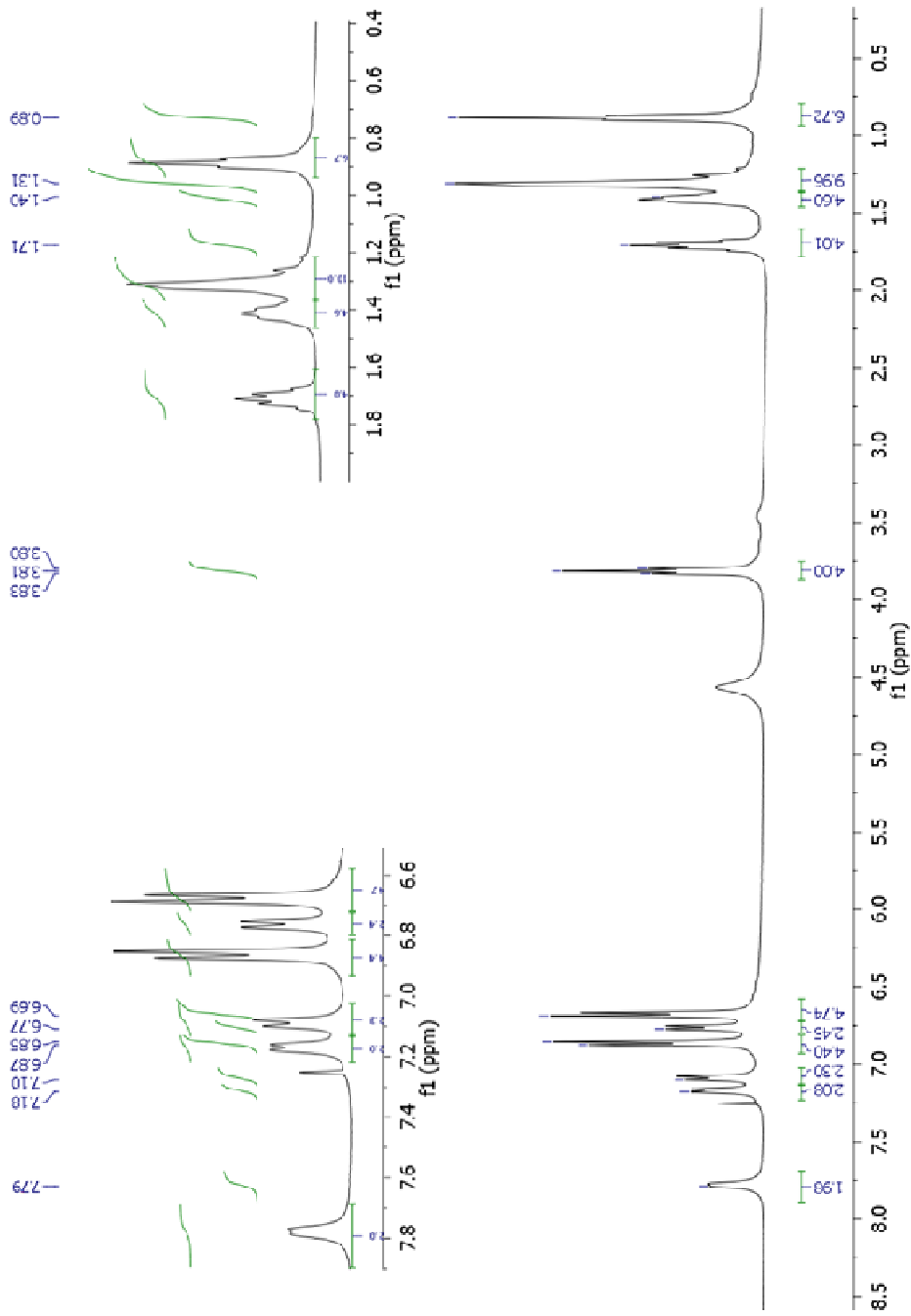
GEE-MZ-191-30mayis12.h1
GEE-MZ-191



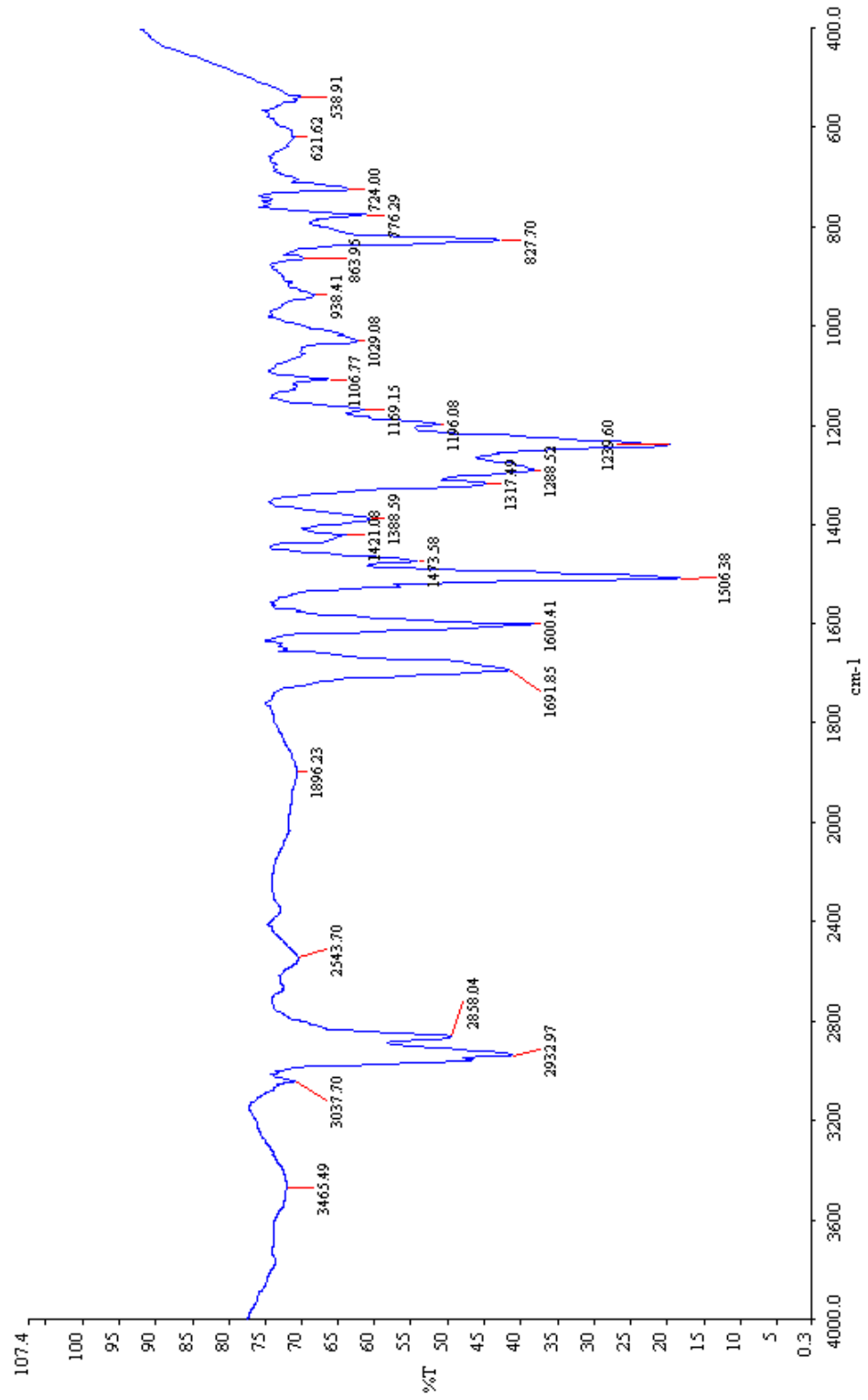
Ek 17 Metil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-4-karboksilat bileşiginin ^1H NMR spektrumu



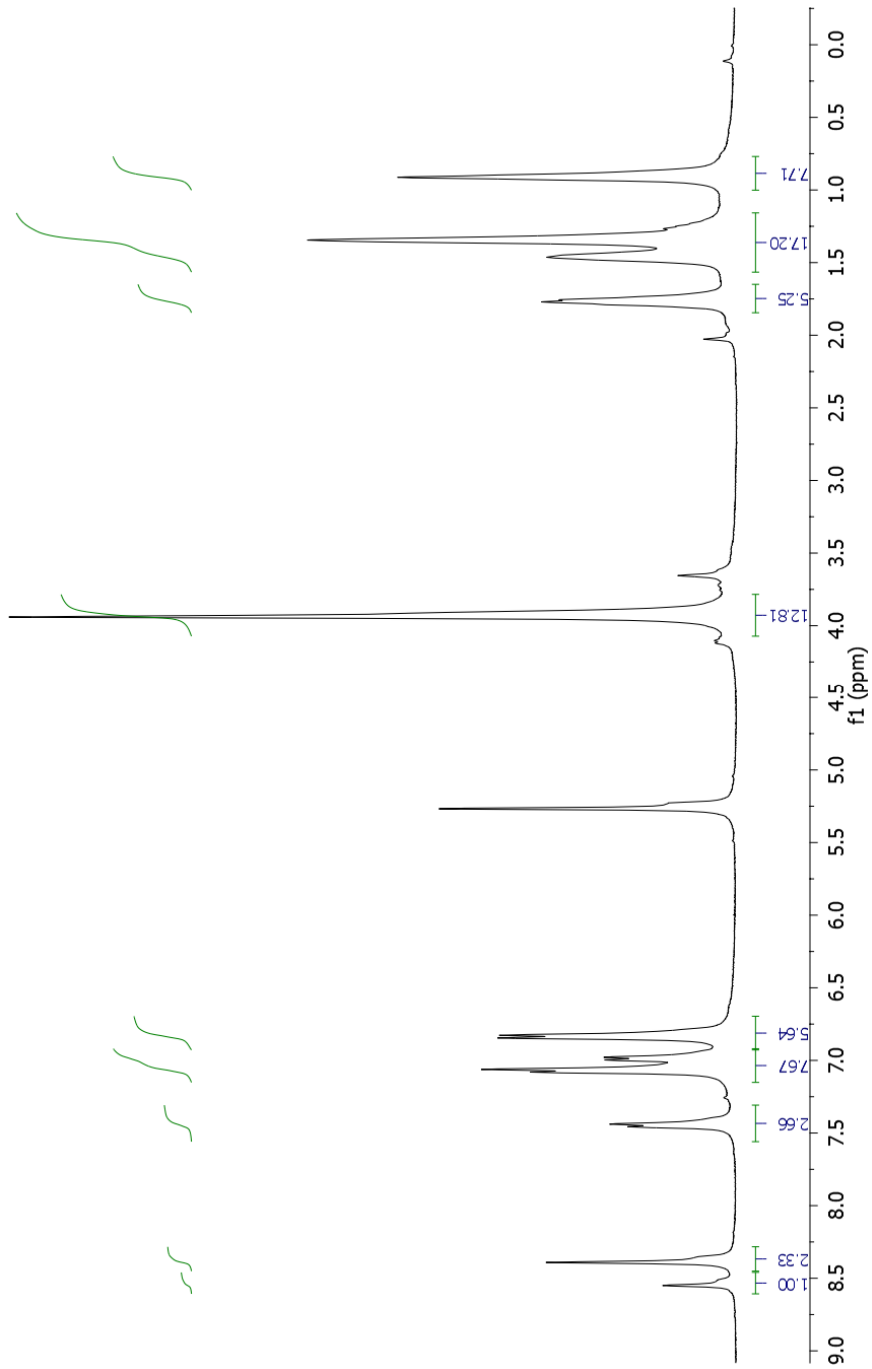
Ek 18 a-) MK-116 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



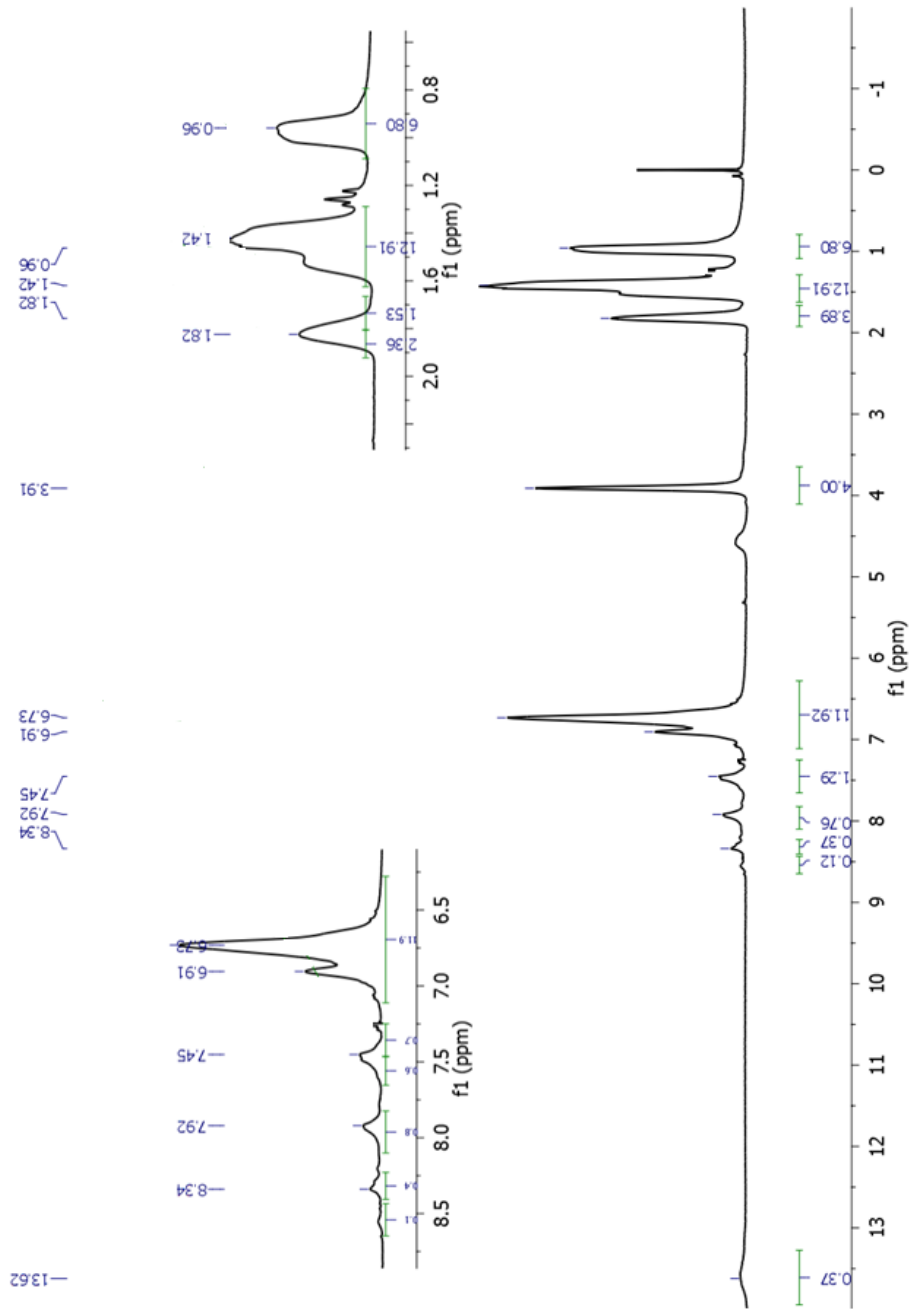
Ek 18 b-) MK-116 bileşiminin FT-IR spektrumu



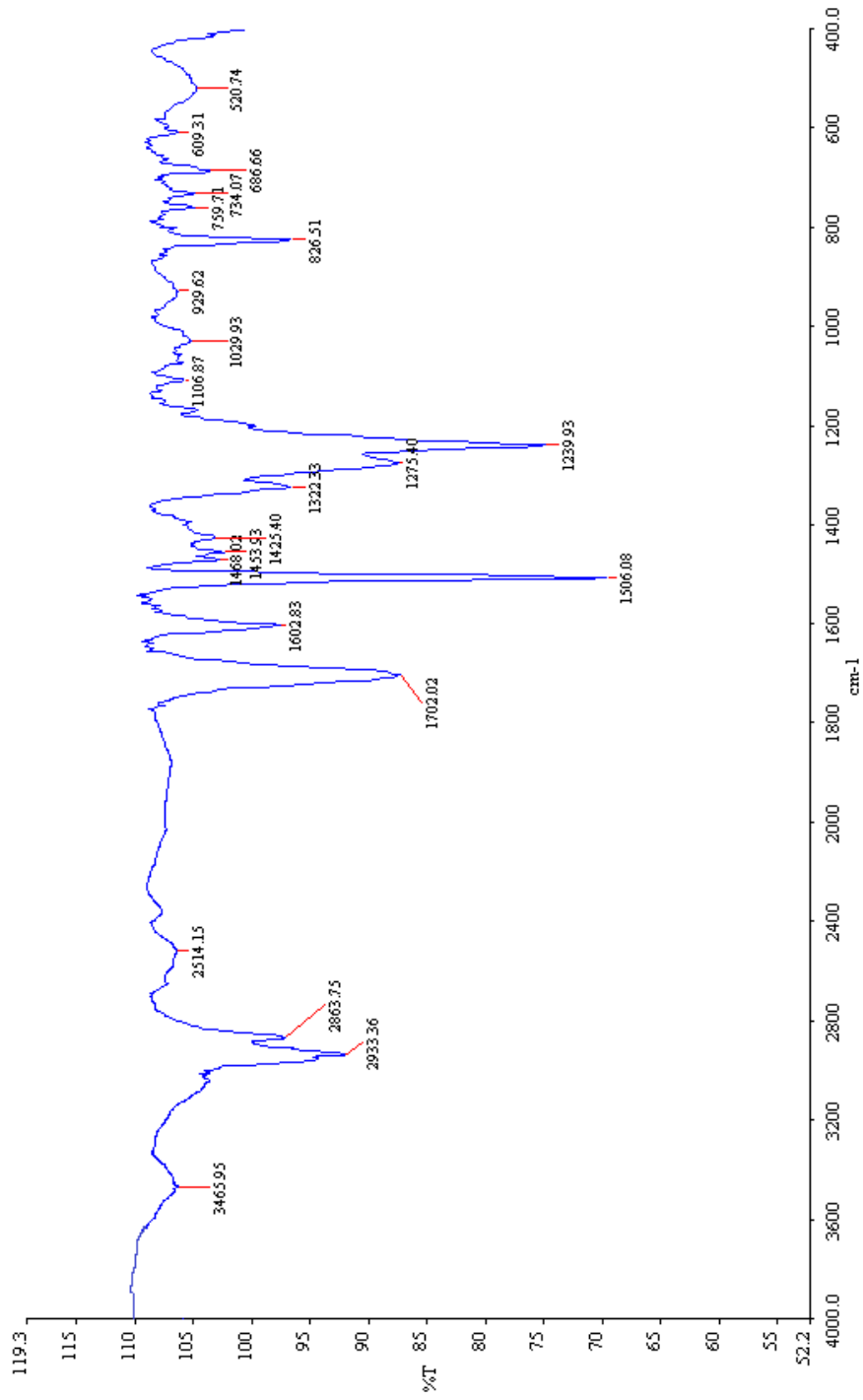
Ek 19 Dimetil 4'-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}bifenil-3,5-dikarboksilat bileşğinin ^1H NMR spektrumu



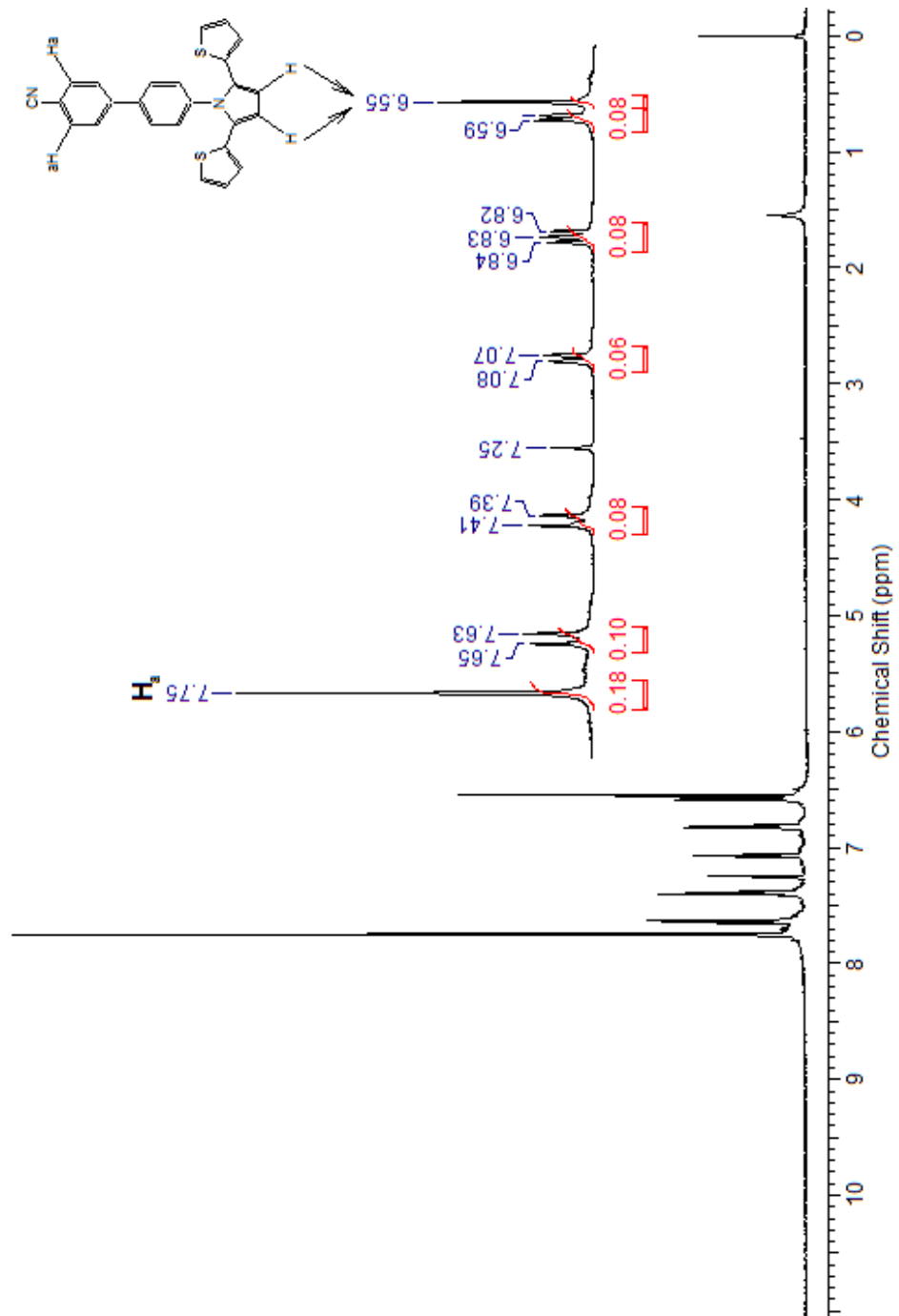
Ek 20 a-) MK-118 bileşığının ^1H NMR spektrumu



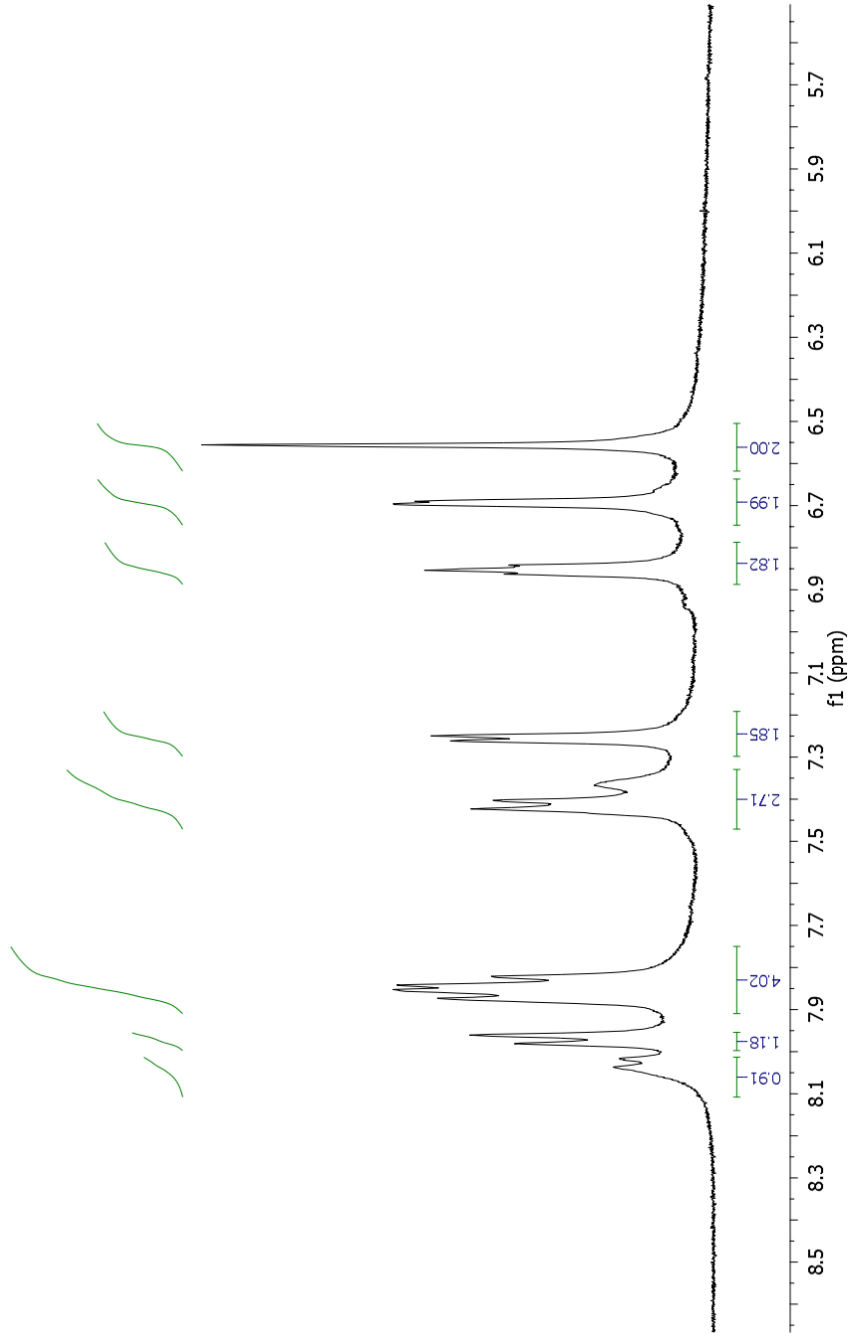
Ek 20 b-) MK-118 bileşğinin FT-IR spektrumu



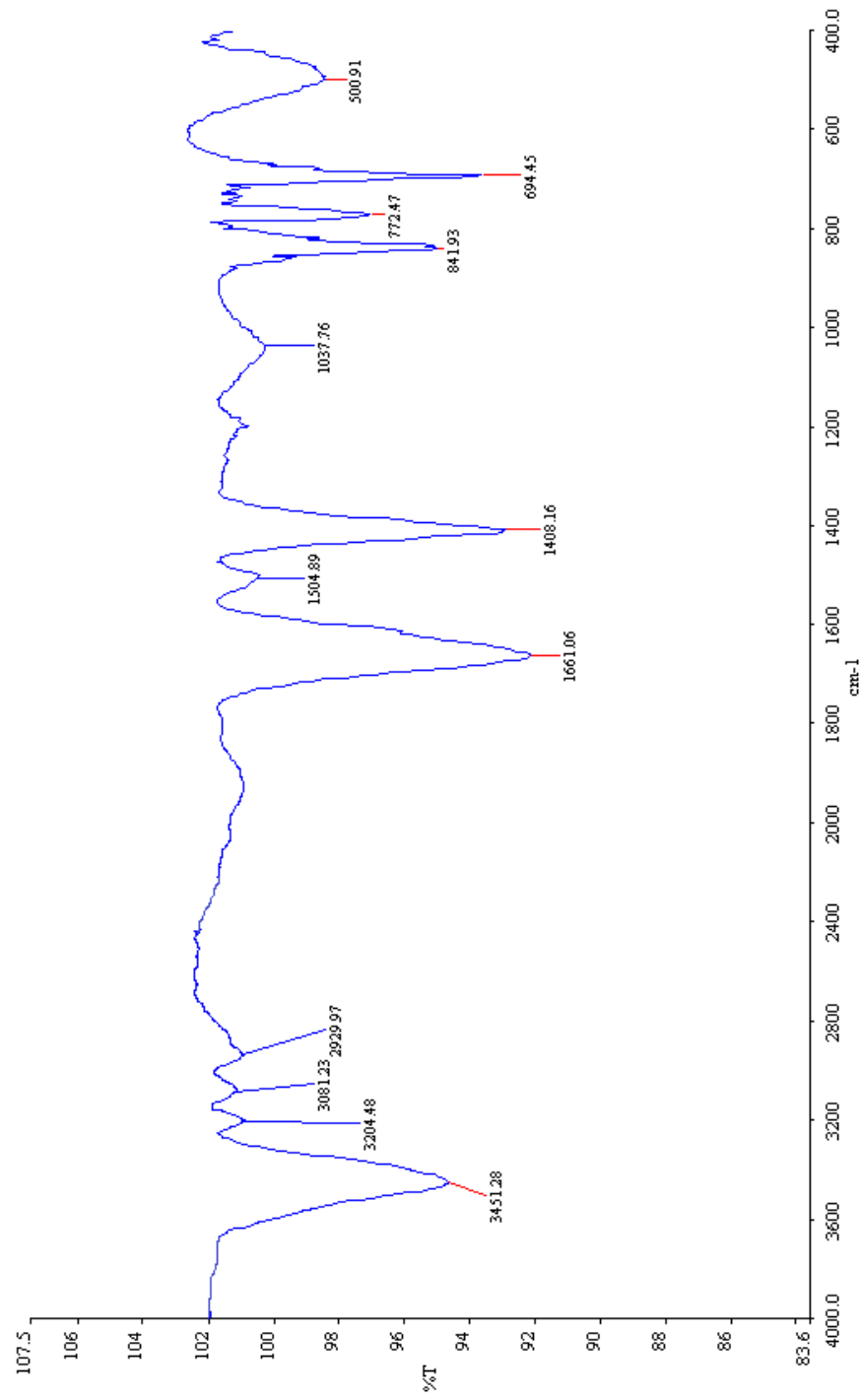
Ek 21 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbonitril bileşğinin ^1H NMR spektrumu



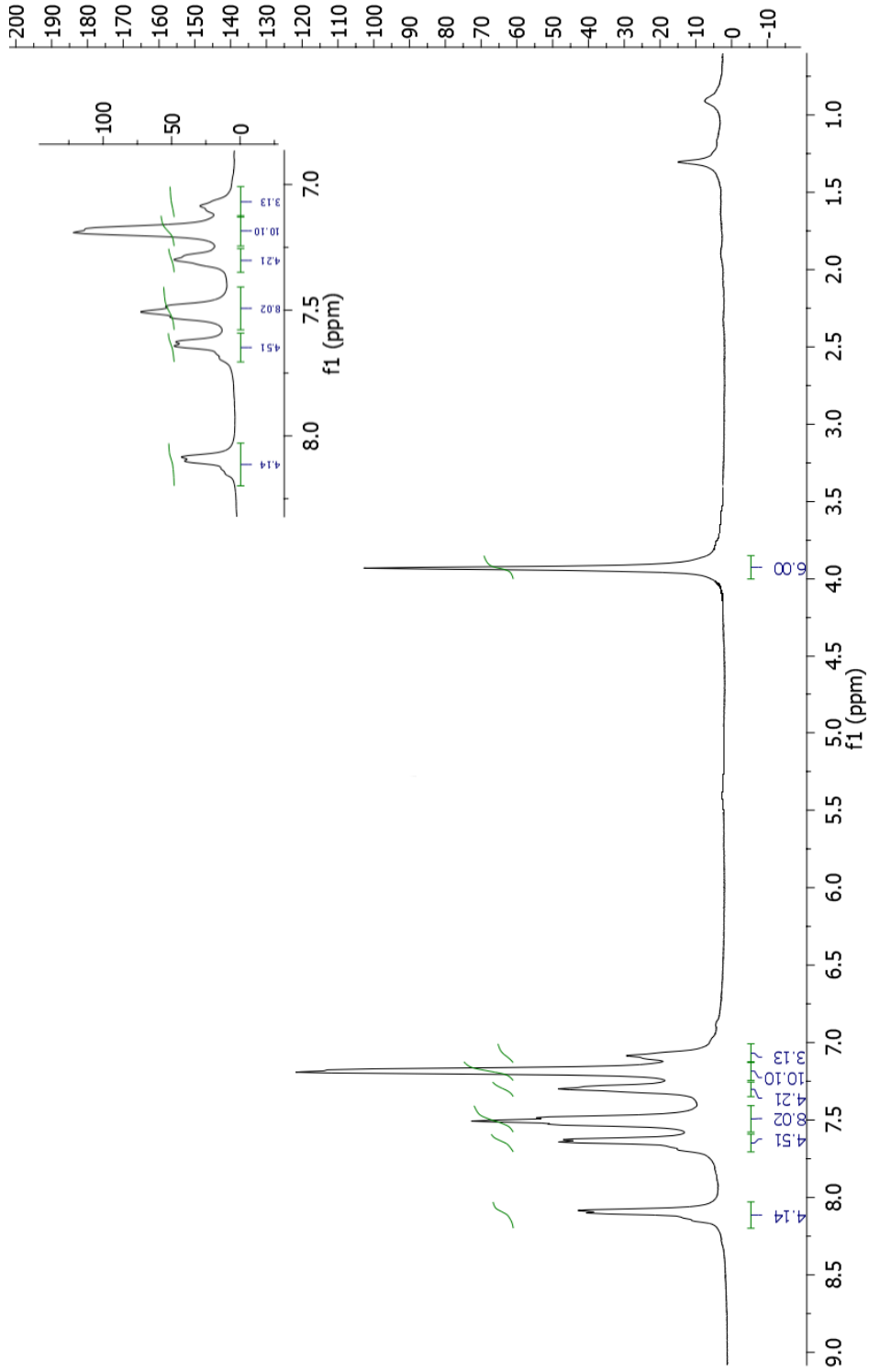
Ek 22 a-) MZ-183 bileşığının ^1H NMR spektrumu



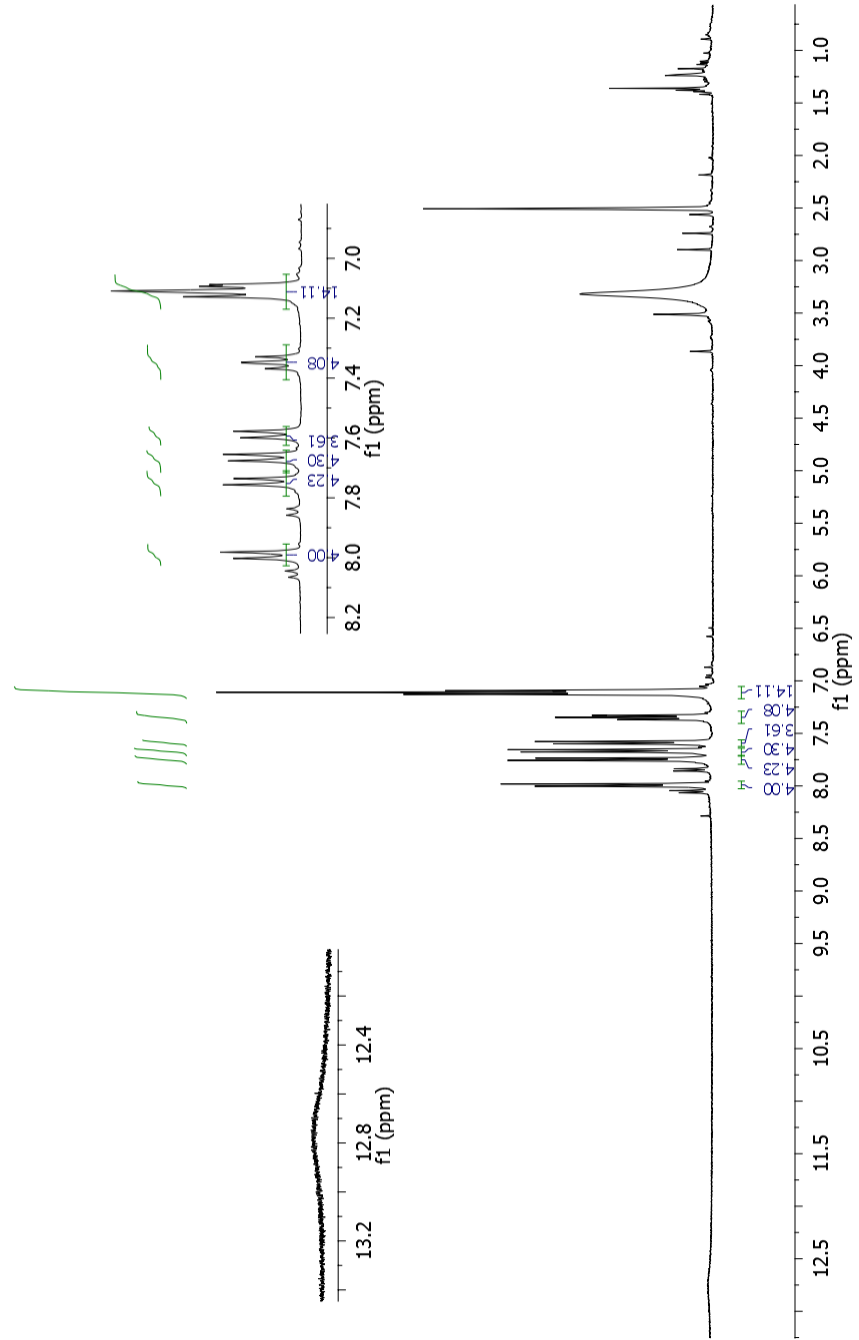
Ek 22 b-) MZ-183 bileşığının FT-IR spektrumu



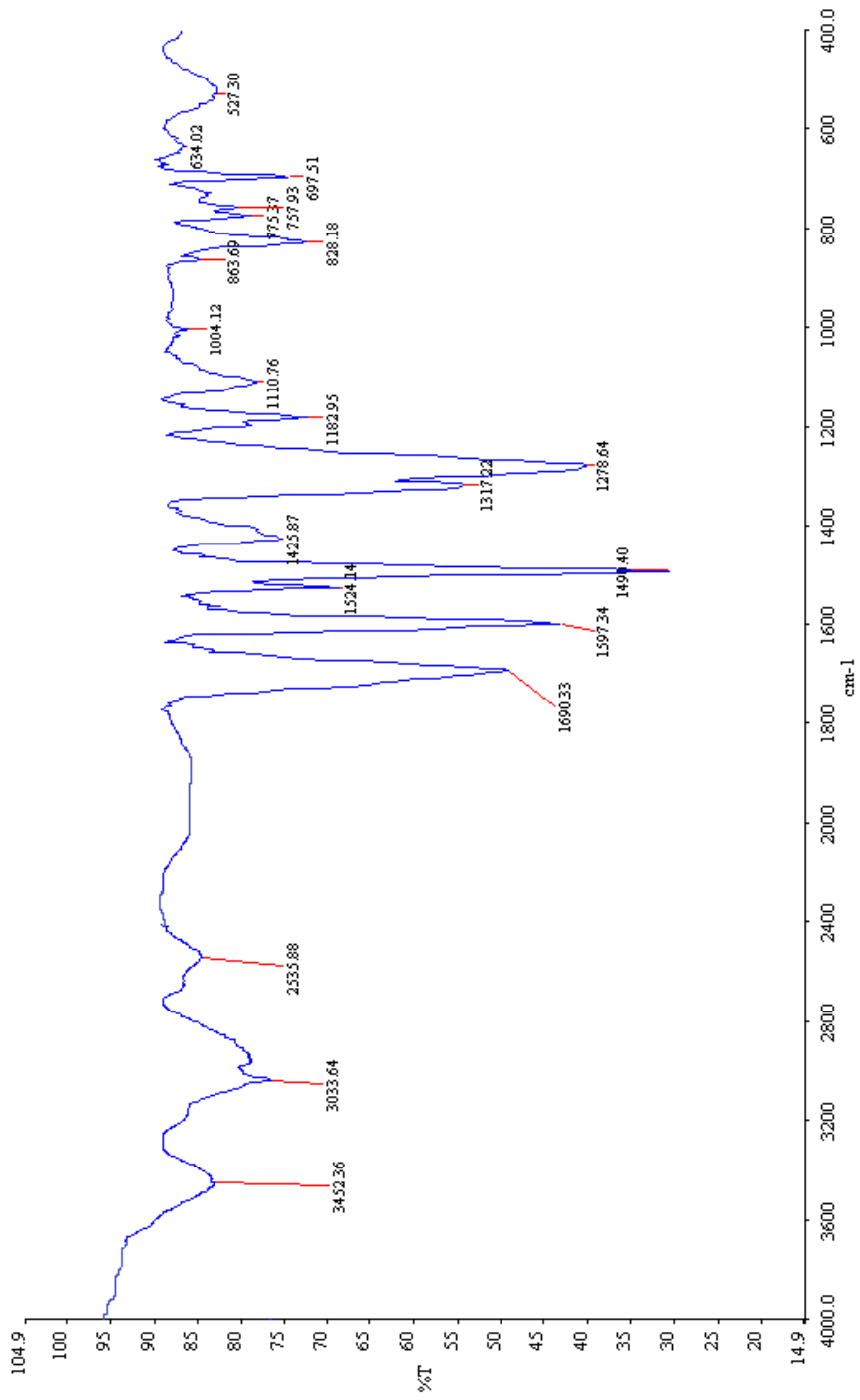
Ek 23 Dimetil 4',4''-[bifenil-4,4'-diilbis(fenilamino)]dibifenil-4-karboksilat bileşiginin ^1H NMR spektrumu



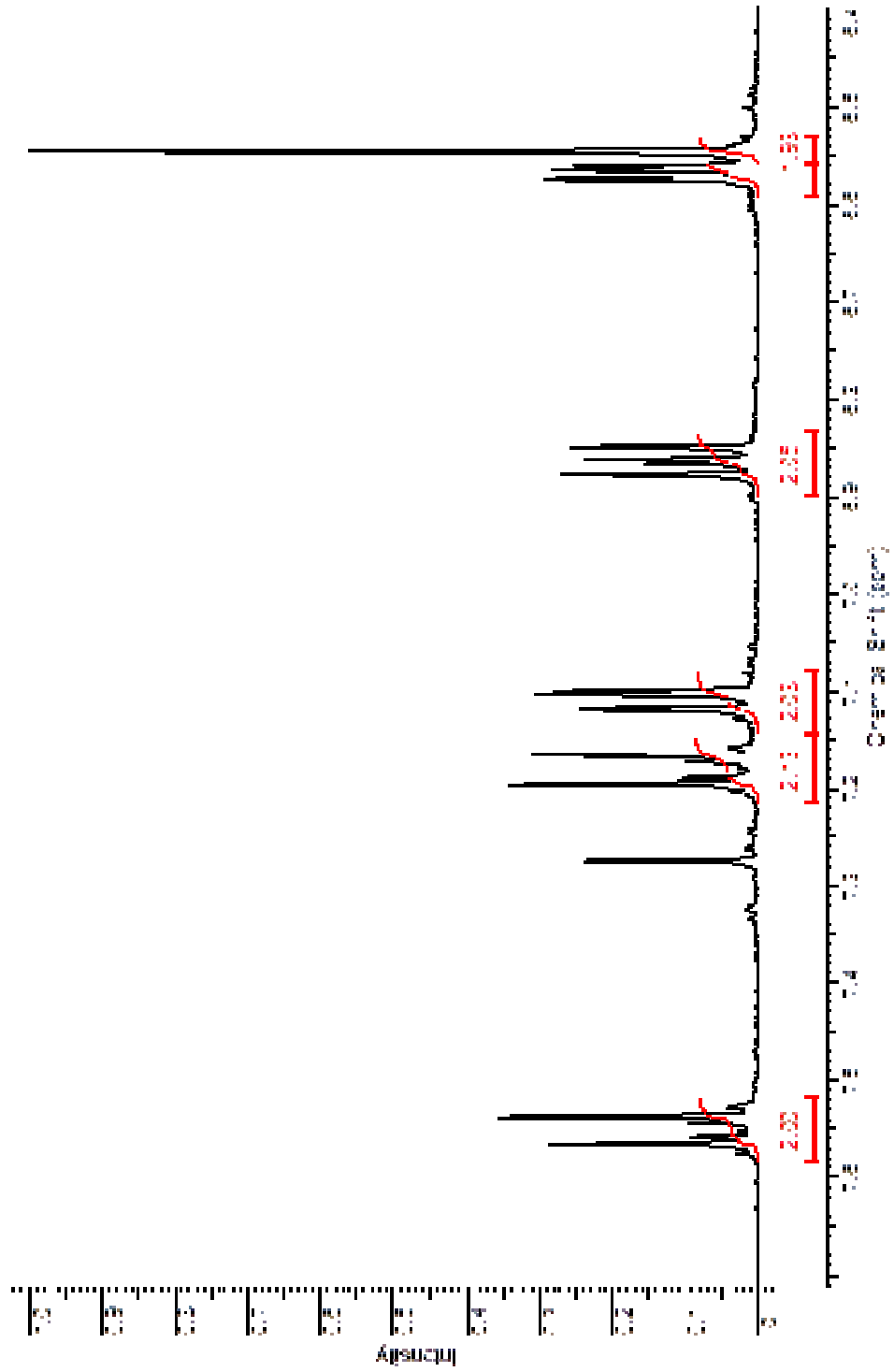
Ek 24 a-) MZ-187 bileşığının ^1H NMR spektrumu



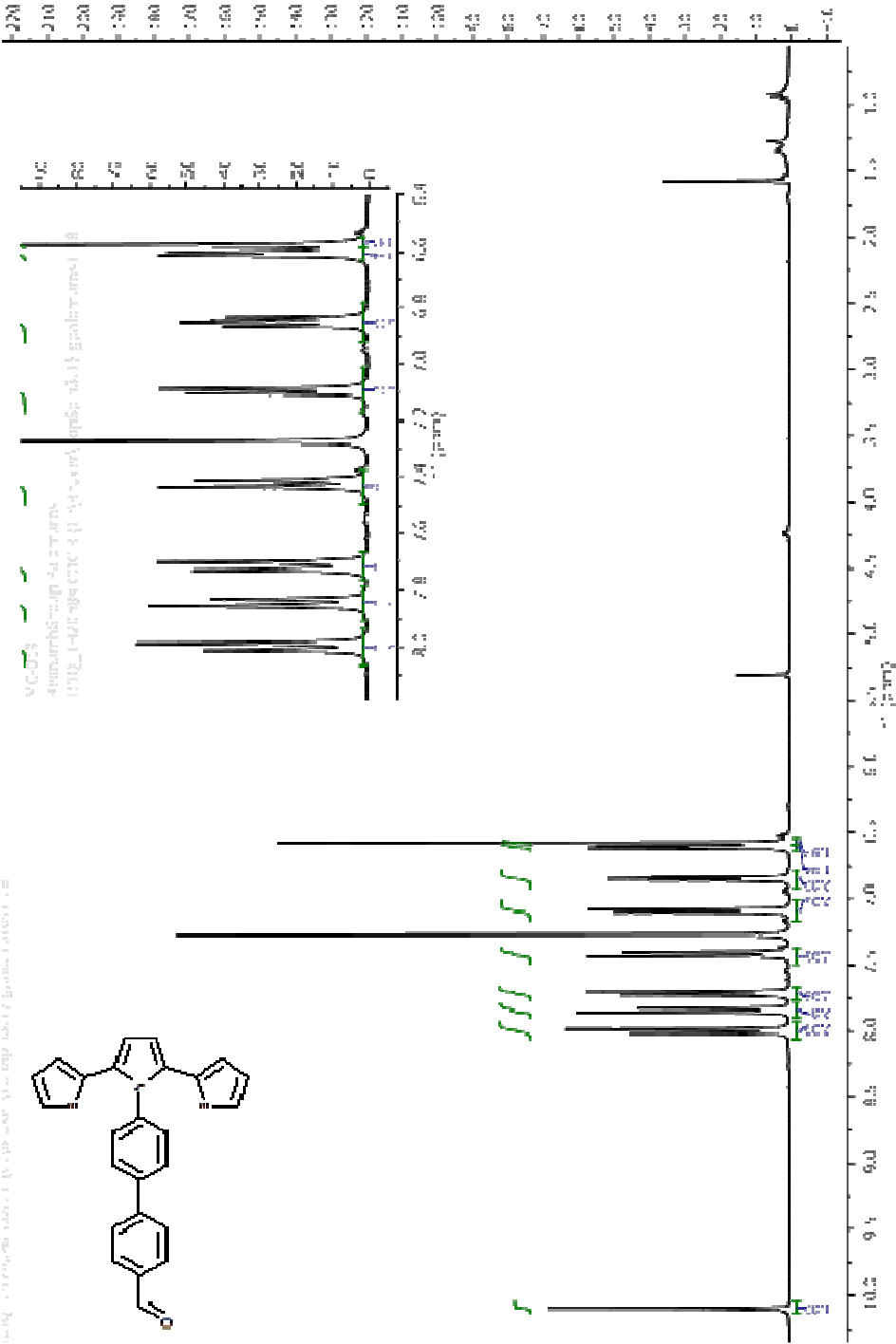
Ek 24 b-) MZ-187 bileşığının FT-IR spektrumu



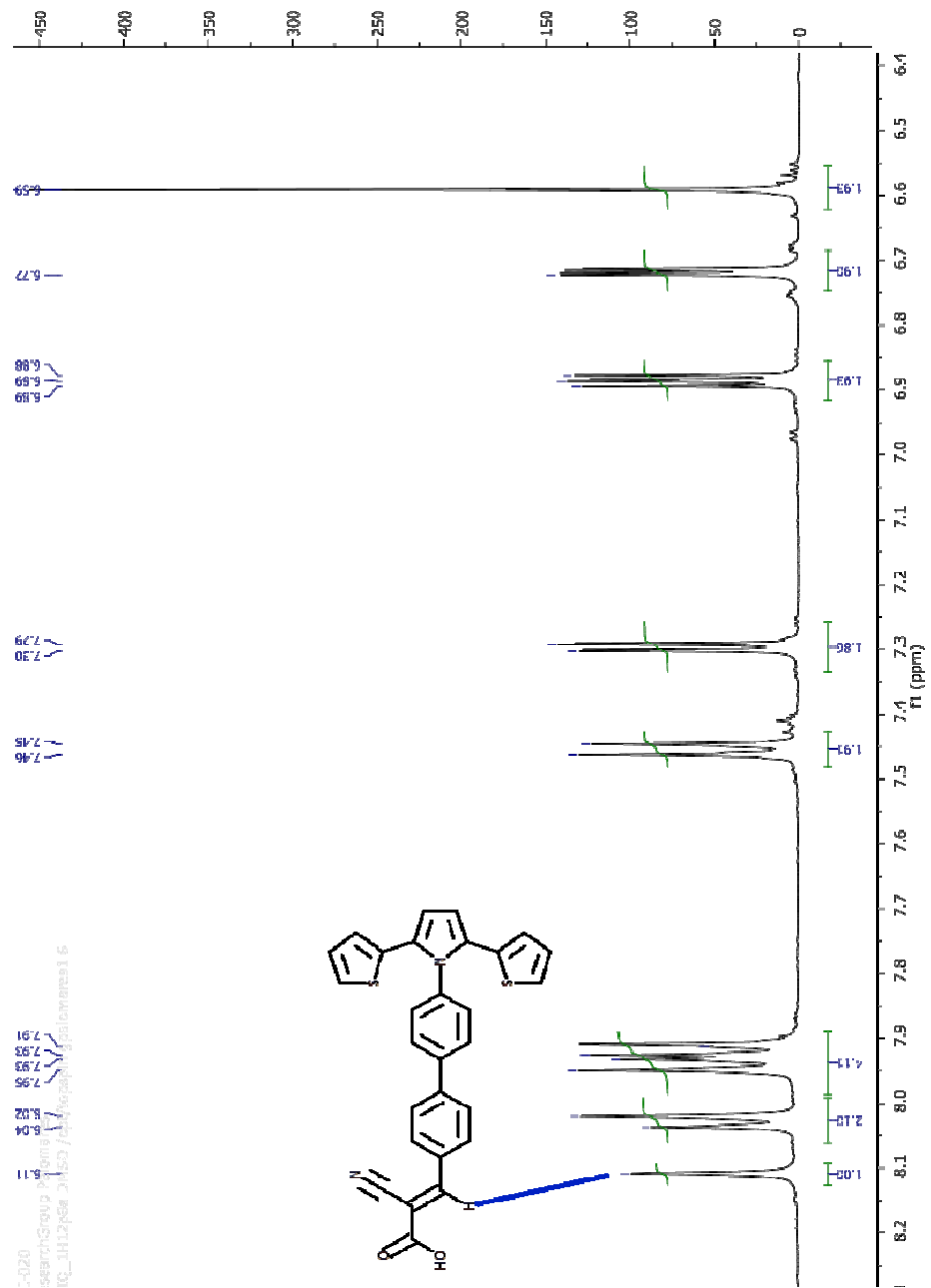
Ek 25 1-(4-Bromofenil)-2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



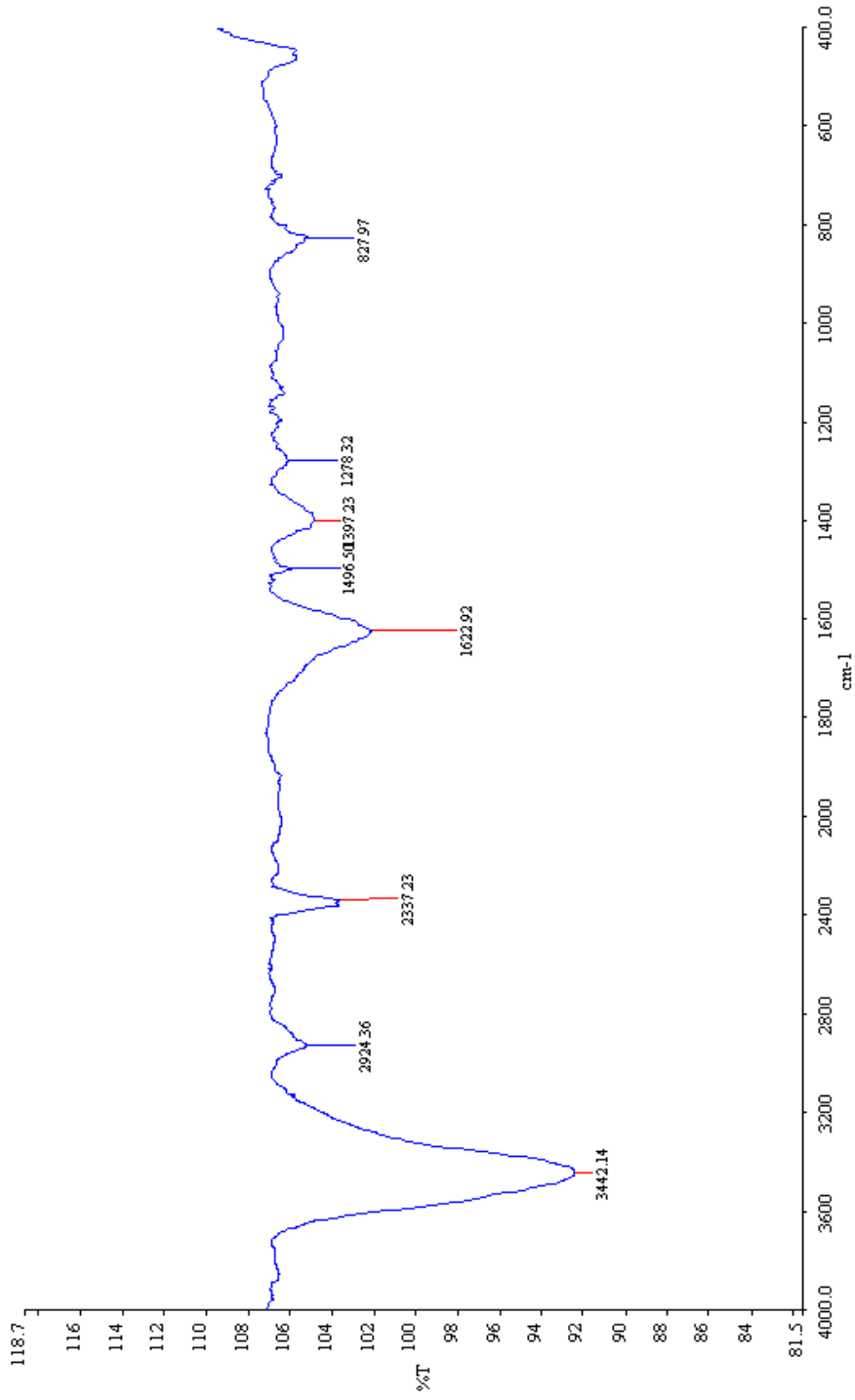
Ek 26 4'-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-karbaldehit bileşığının ¹H NMR spektrumu



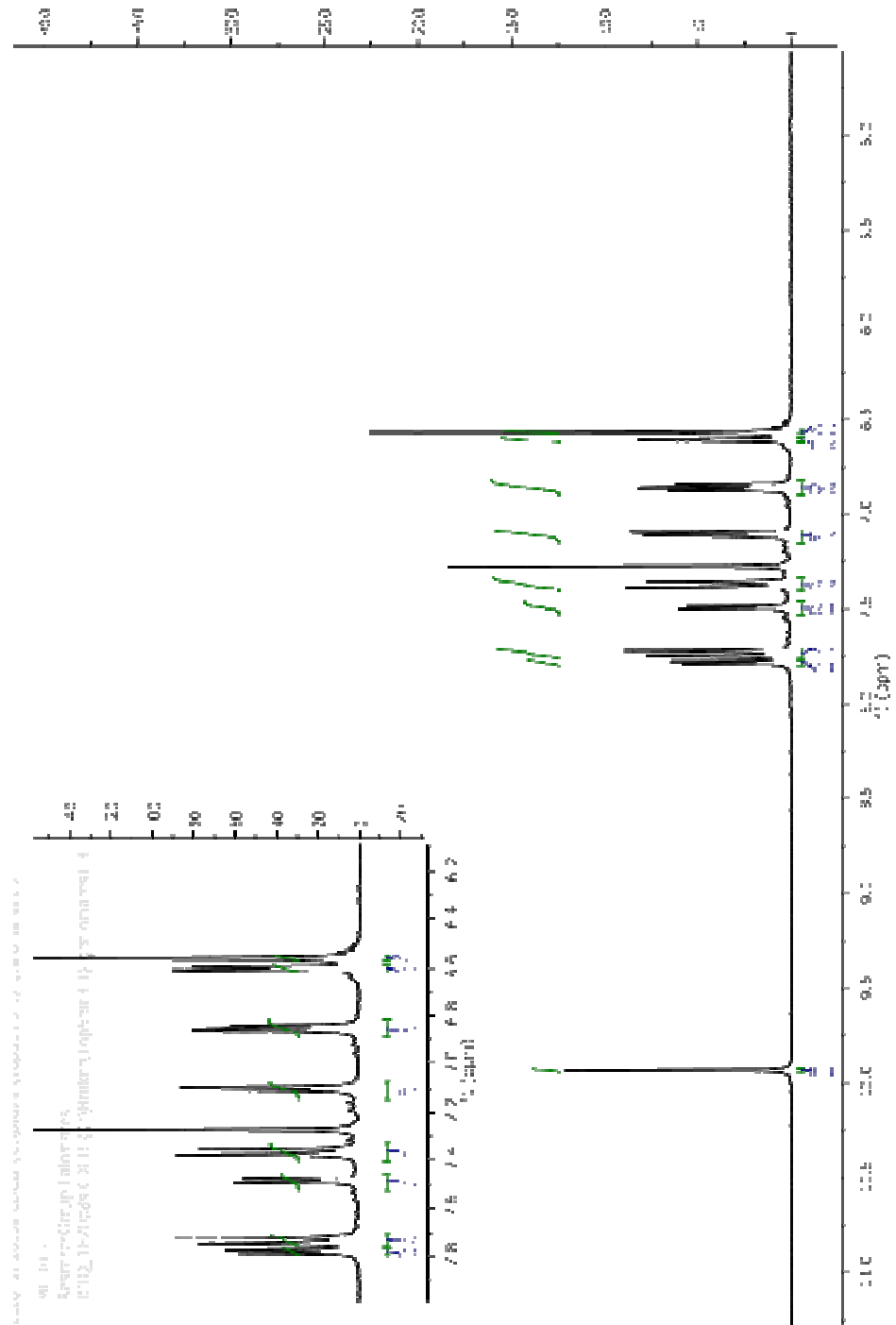
Ek 27 a-) (2*E*)-2-Siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



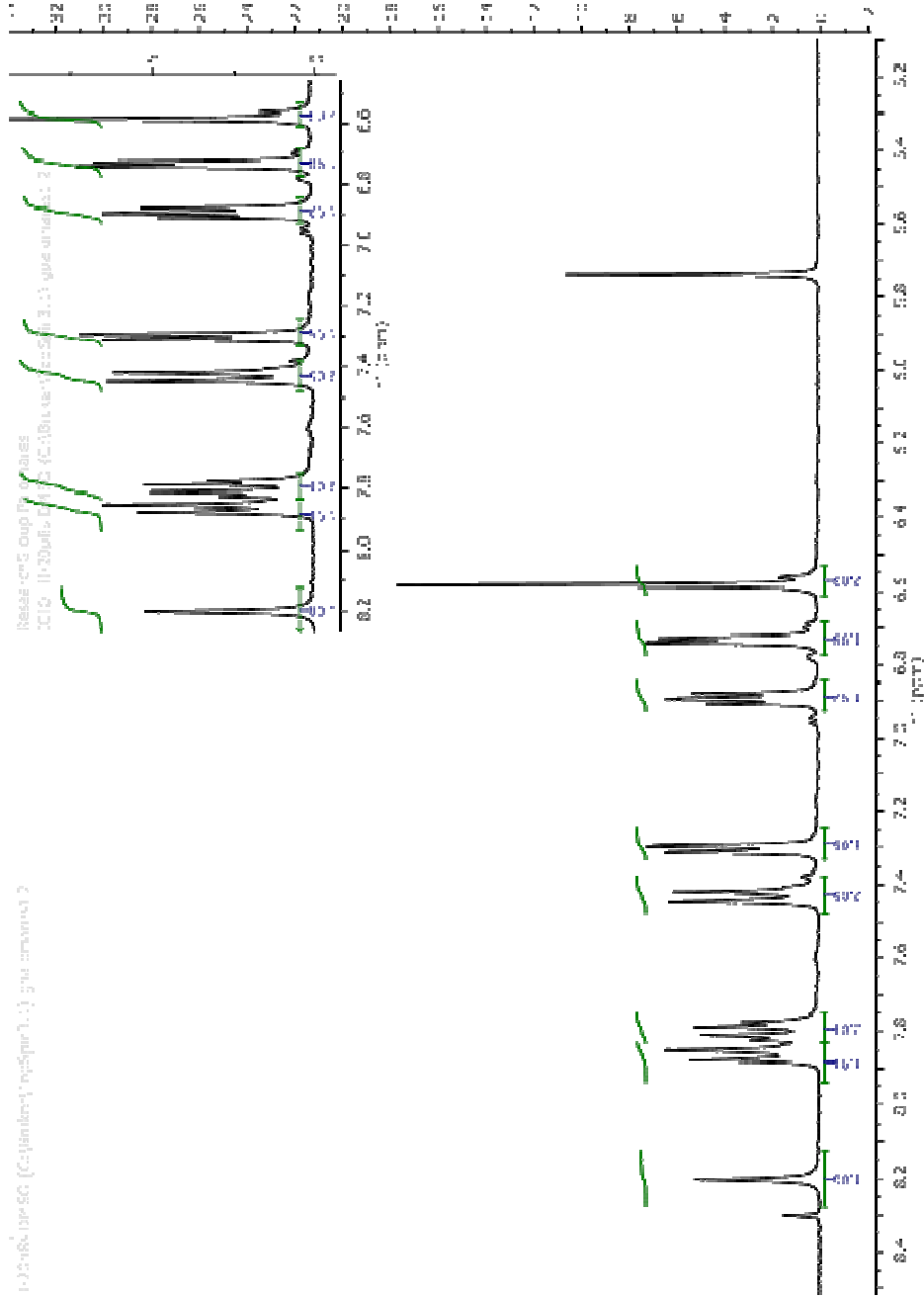
Ek 27 b-) (2*E*)-2-siyano-3-[4'-(2,5-di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)bifenil-4-il] akrilik asit bileşığının FT-IR spektrumu



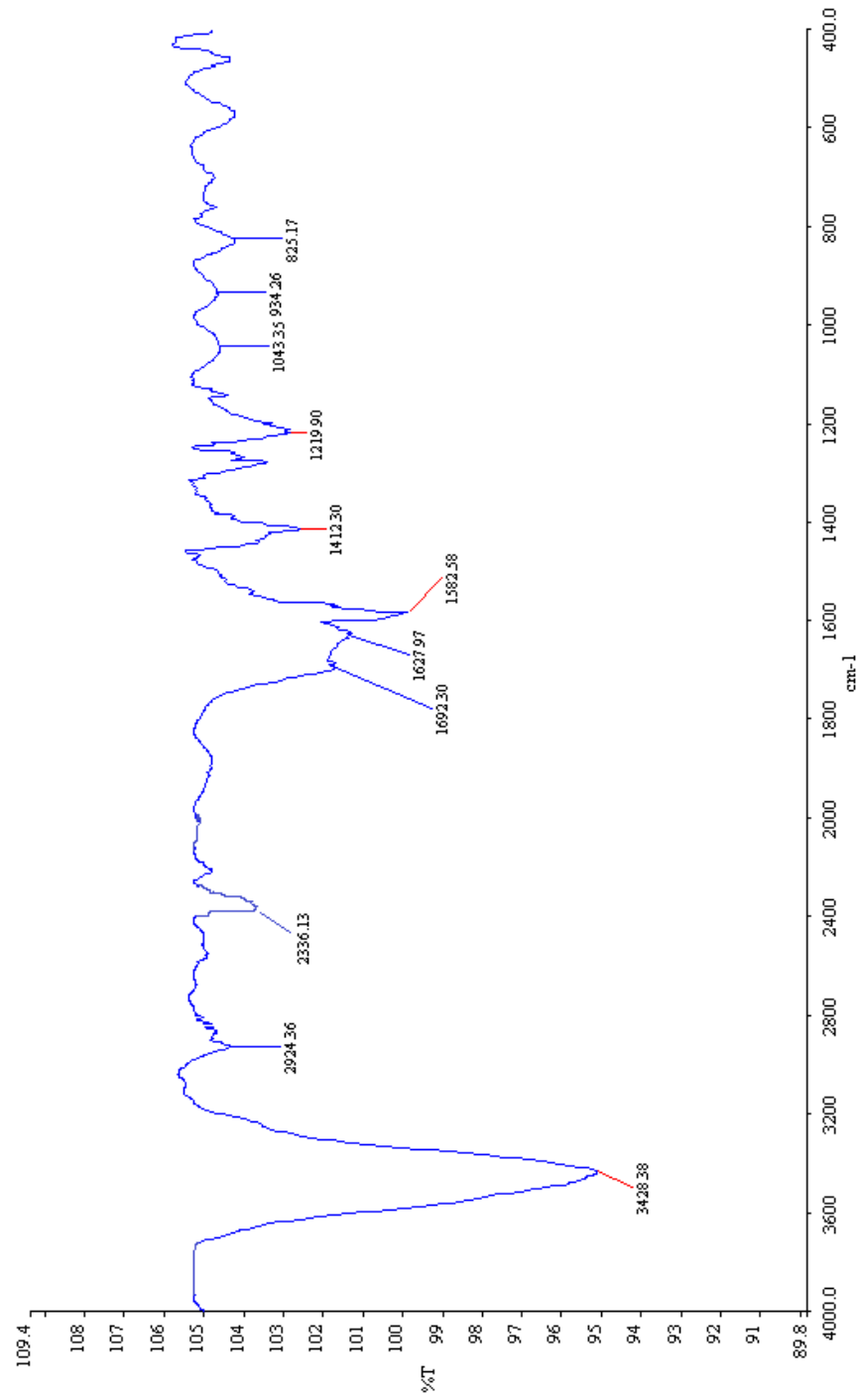
Ek 28 5-[4-(2,5-Di-2-tiyenil-1*H*-pirol-1-il)fenil]tiyofen-2-karbaldehit bileşiginin ^1H NMR spektrumu



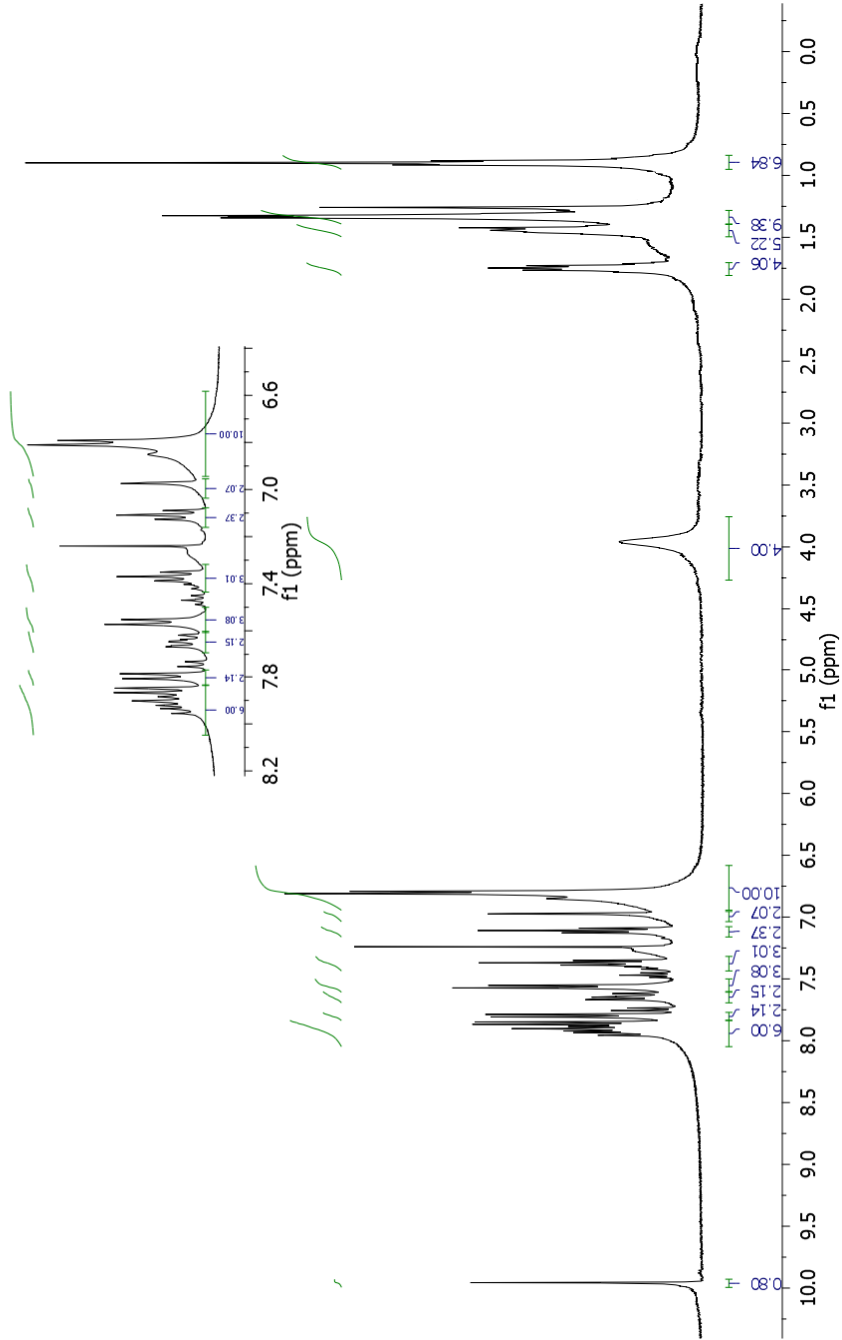
Ek 29 a-) (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil} akrilik asit bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



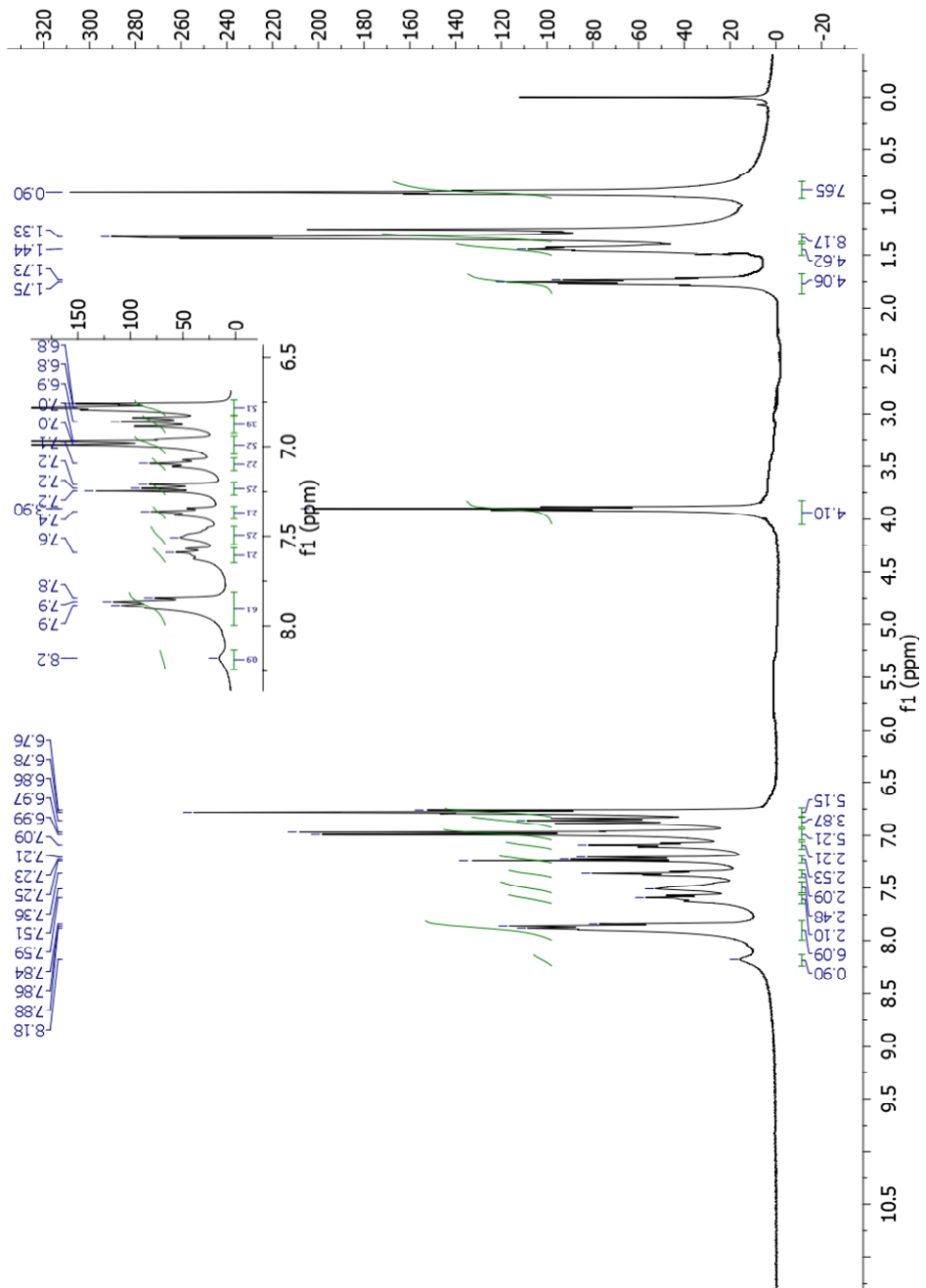
Ek 29 b-) (2E)-2-Siyano-3-{5-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-2-tiyenil} akrilik asit bileşiminin FT-IR spektrumu



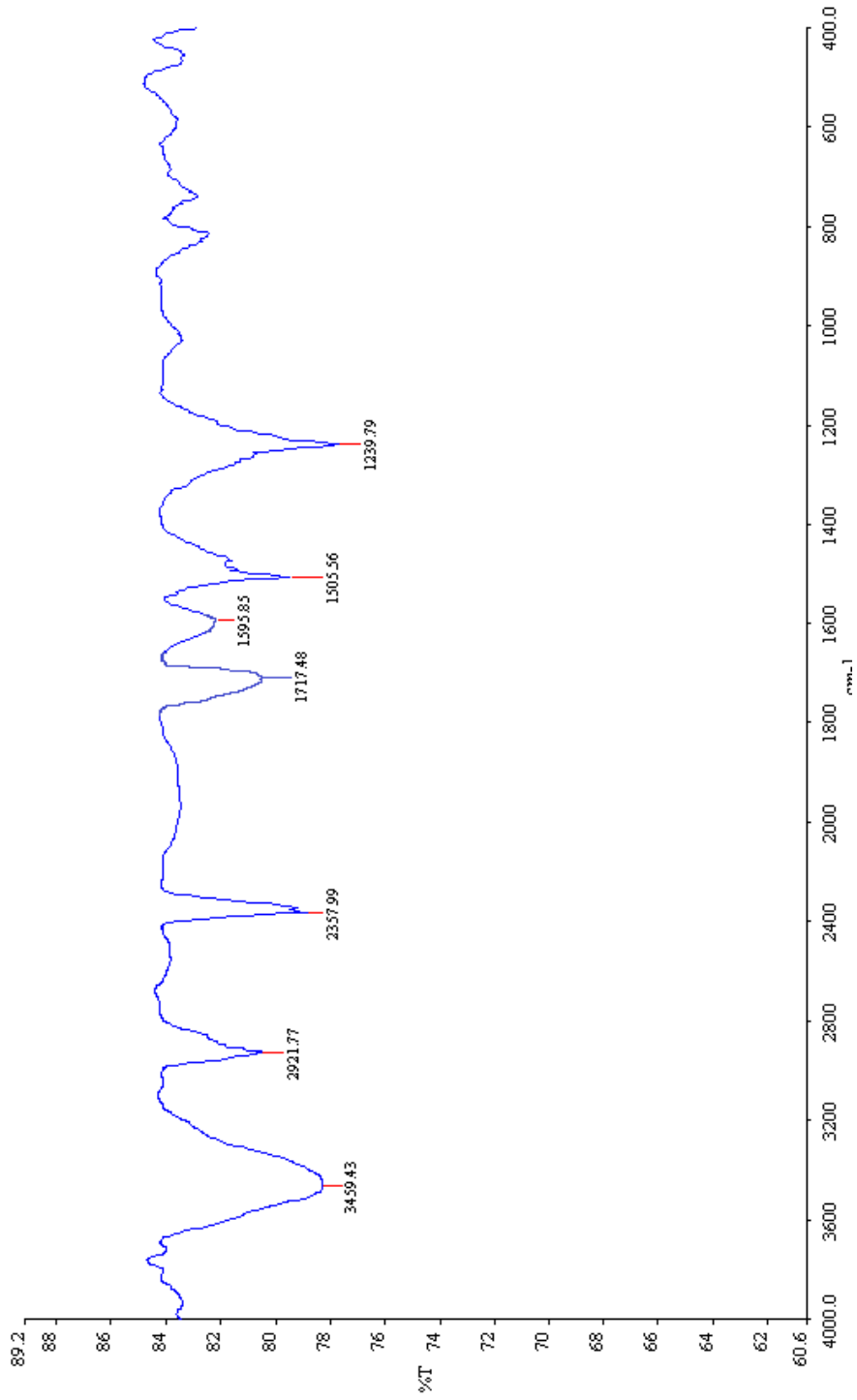
Ek 30 4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-yl]benzaldehyt
bileşğinin ^1H NMR spektrumu



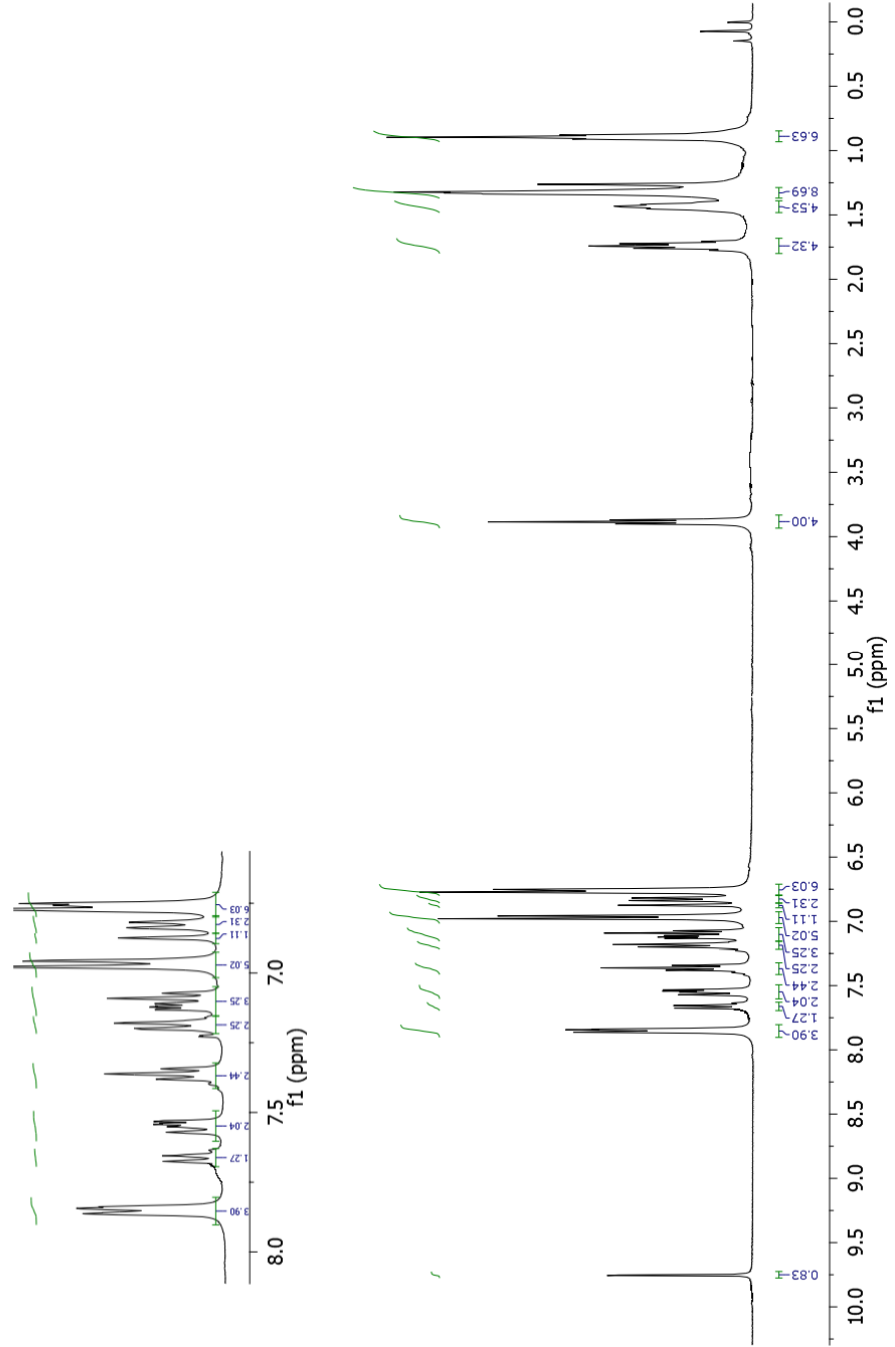
Ek 31 a-) (2*E*)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit bileşığının ¹H NMR spektrumu



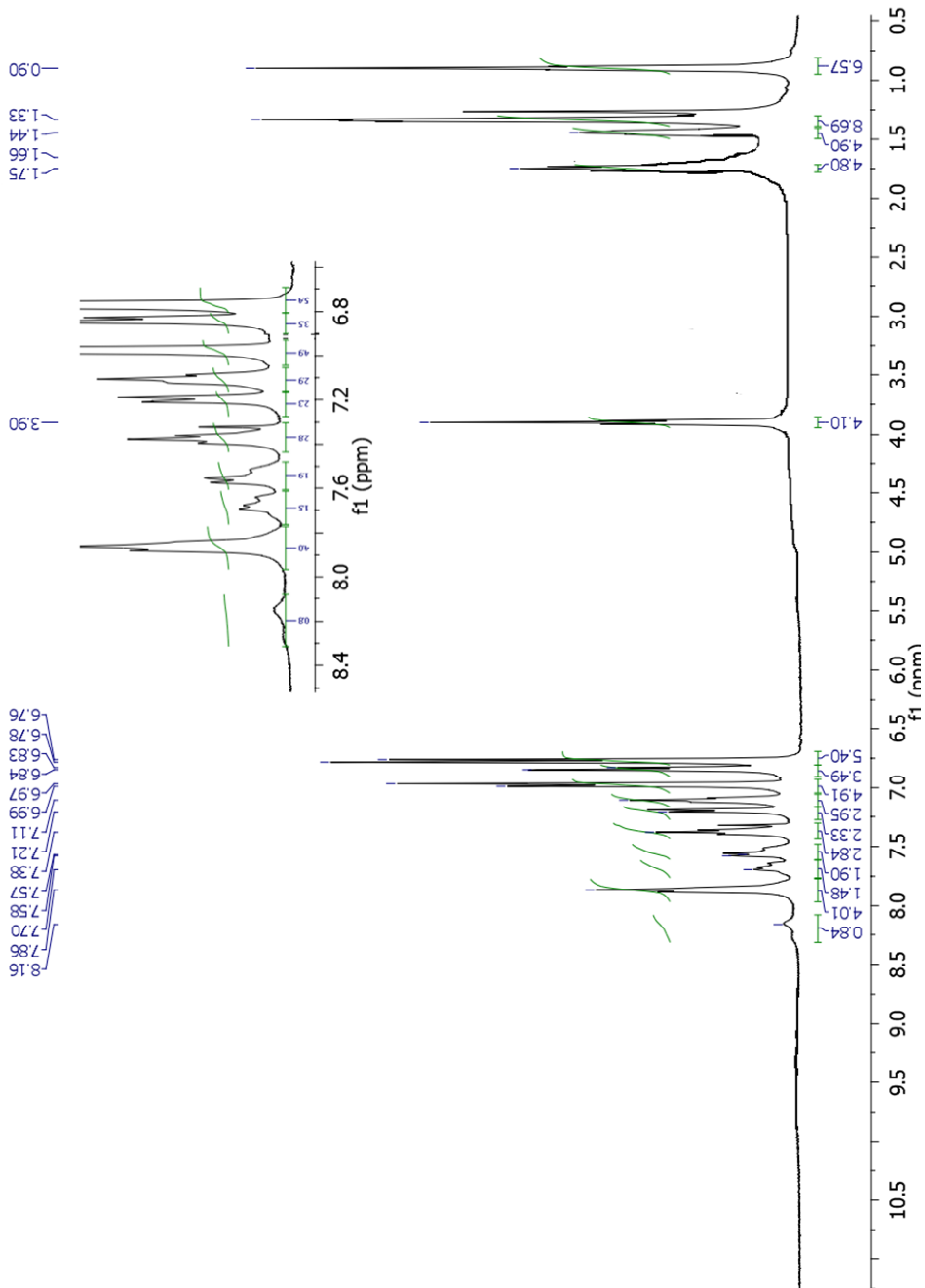
Ek 31 b-) (2E)-3-{4-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]fenil}-2-siyanoakrilik asit bileşığının FT-IR spektrumu



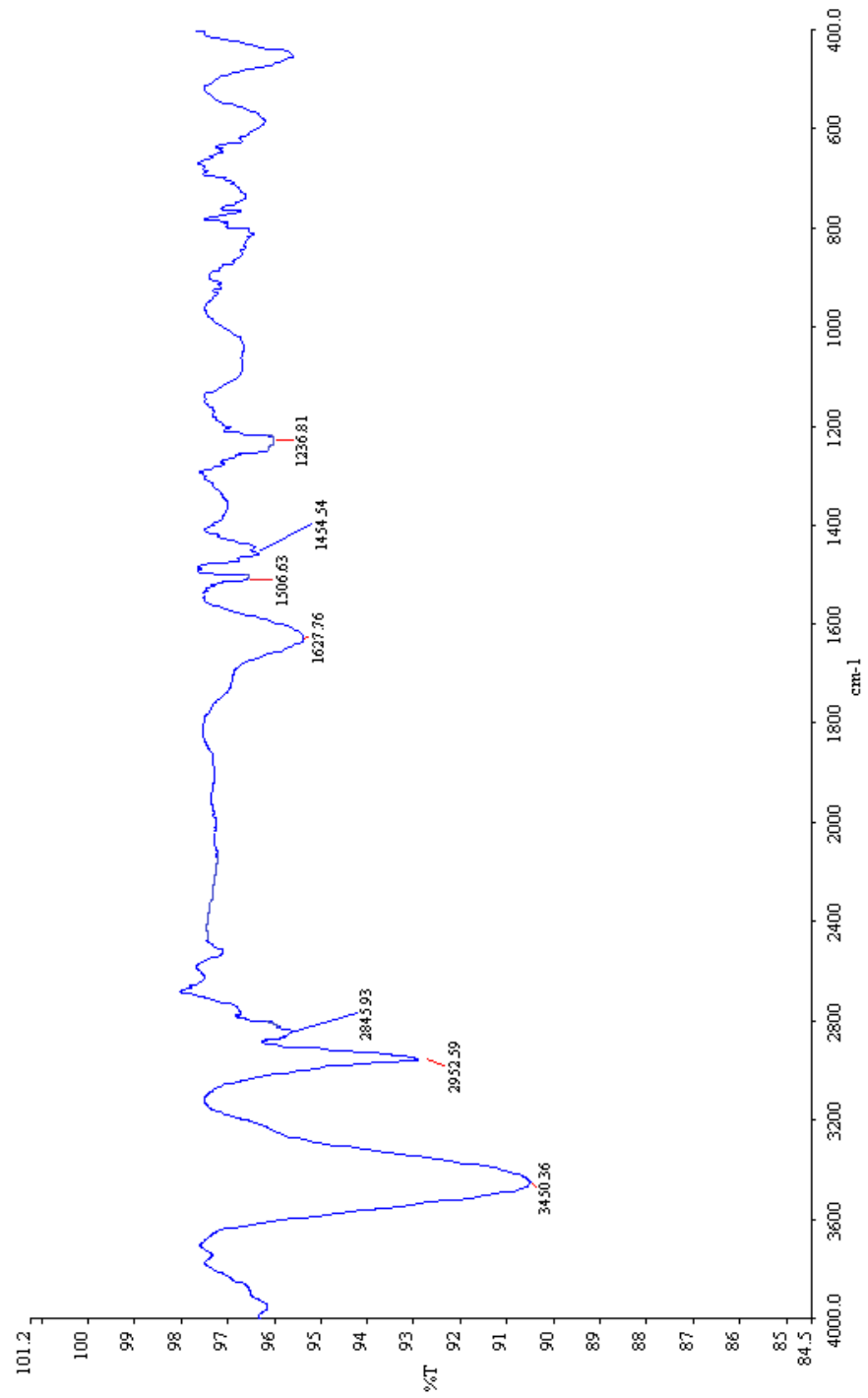
Ek 32 5-[7-(4-{bis[4-(hekziloksi)fenil]amino} fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]thiyofen-2-karbaldehit bileşığının ^1H NMR spektrumu



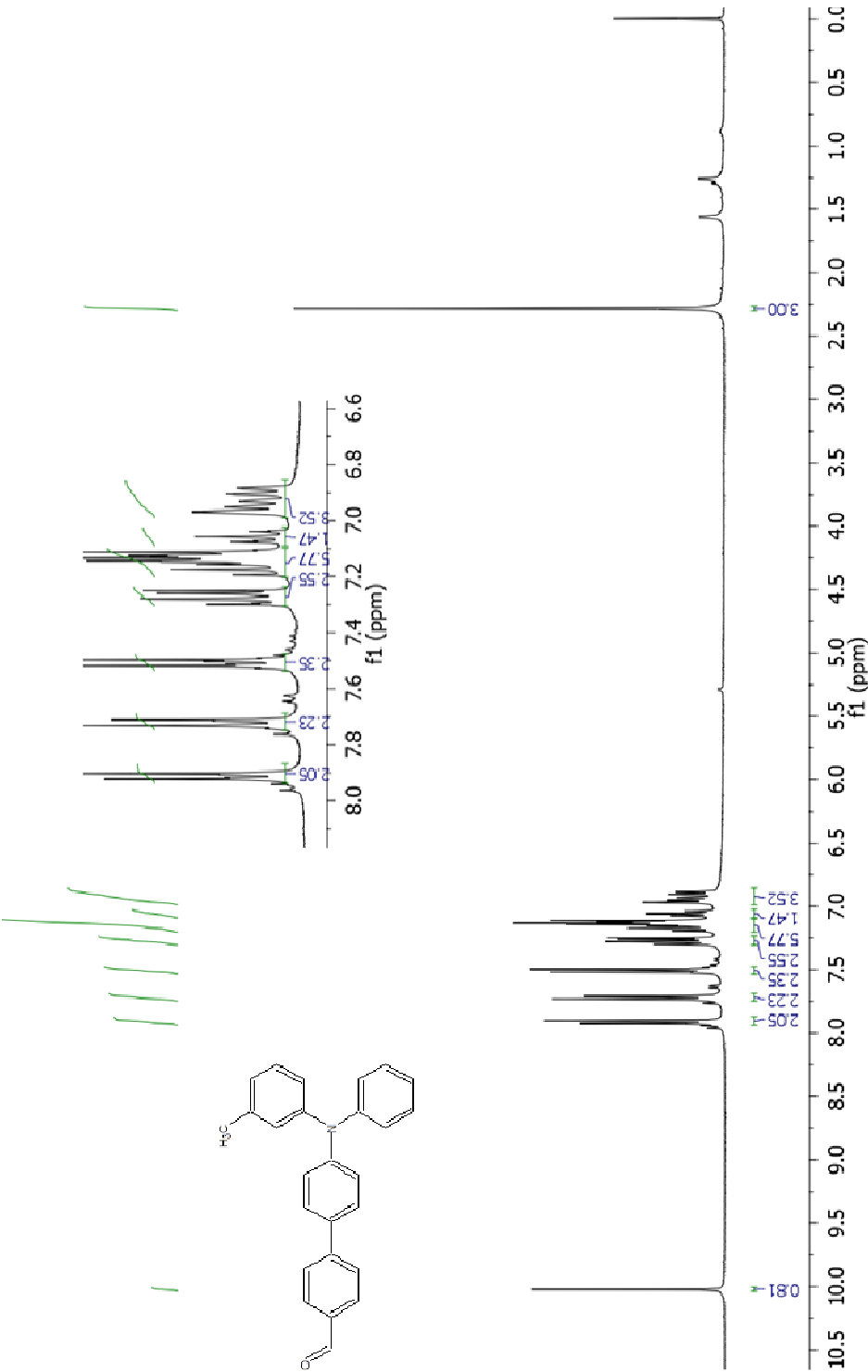
Ek 33 a-) (2E)-3-{5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit bileşığının ¹H NMR spektrumu



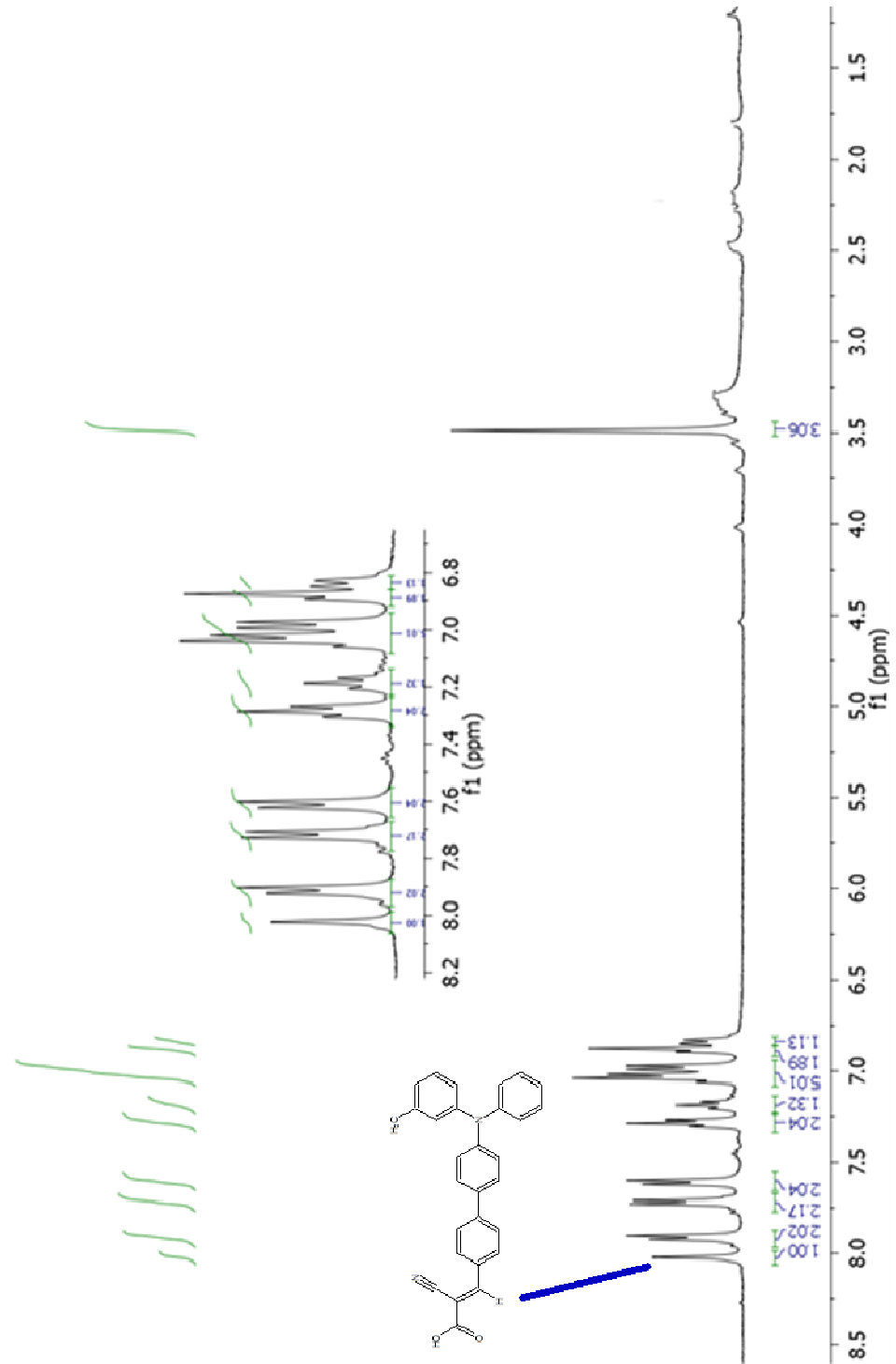
Ek 33 b-) (2E)-3-{5-[7-(4-{Bis[4-(hekziloksi)fenil]amino}fenil)-9,9'-spirobi[fluoren]-2-il]-2-tiyenil}-2-siyanoakrilik asit bileşığının FT-IR spektrumu



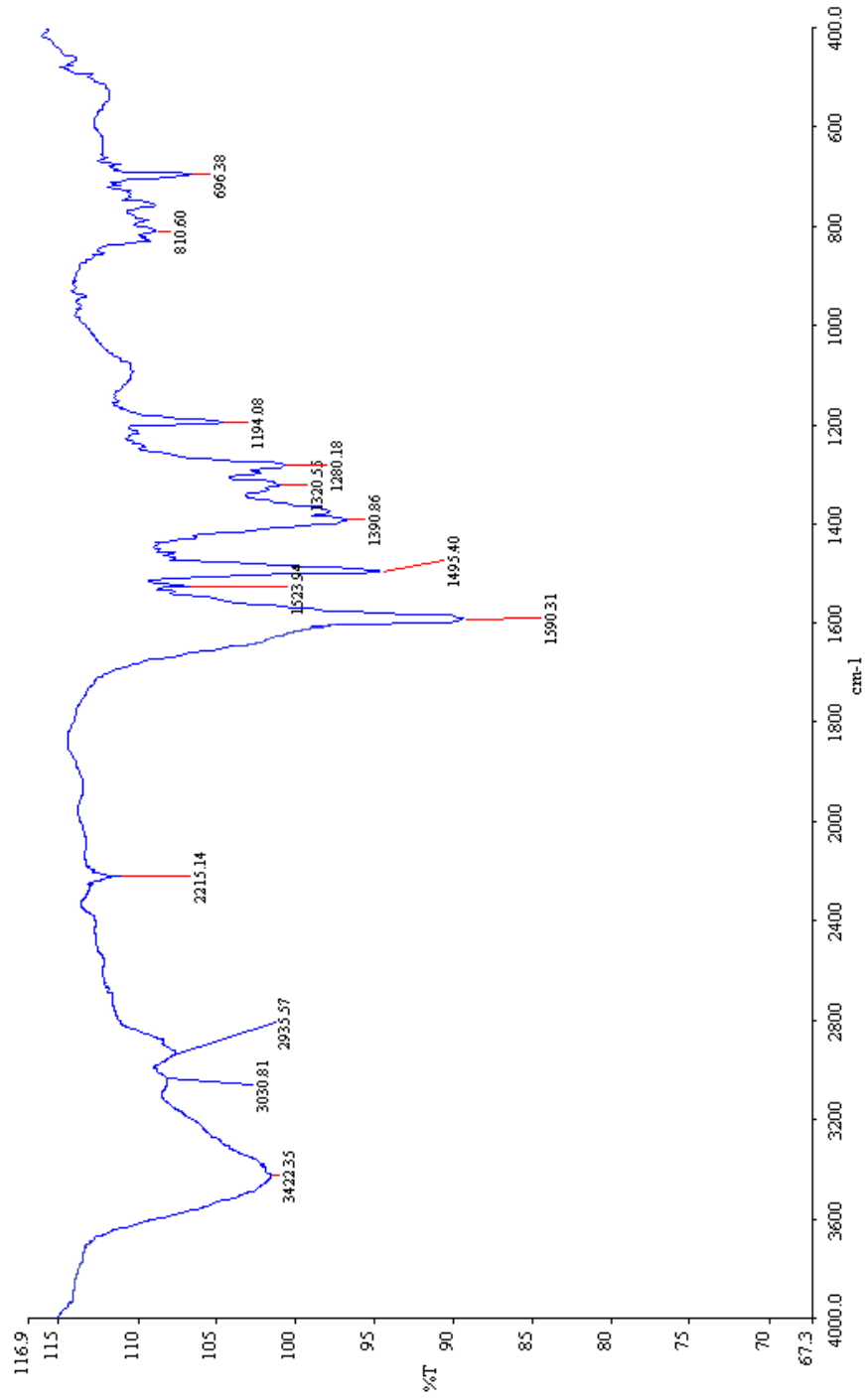
Ek 34 4'-[(3-Metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-karbaldehit bileşğinin ¹H NMR spektrumu



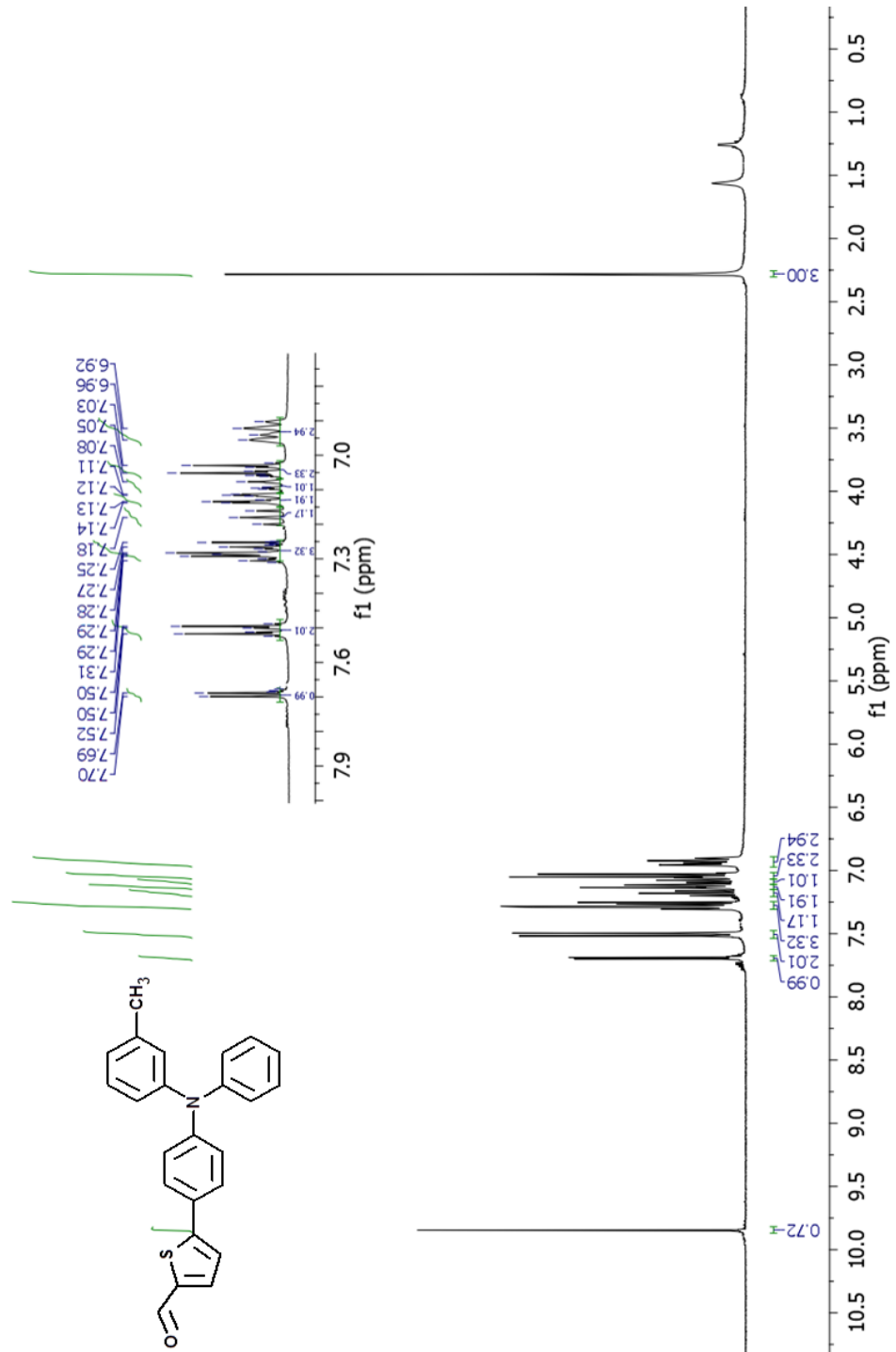
Ek 35 a-) (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il} akrilik asit bileşiginin ¹H NMR spektrumu



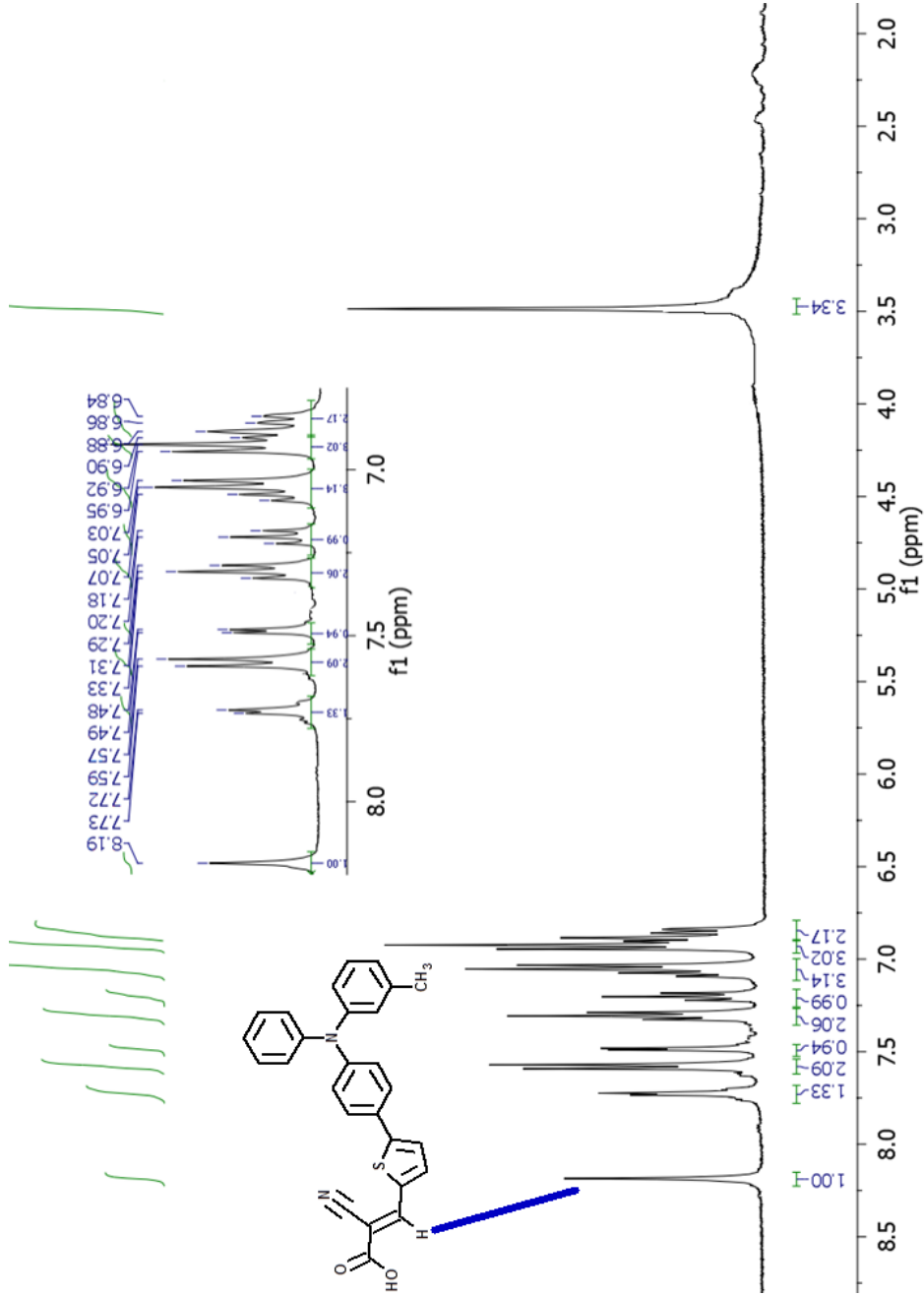
Ek 35 b-) (2E)-2-Siyano-3-{4'-[(3-metilfenil)(fenil)amino]bifenil-4-il} akrilik asit bileşığının FT-IR spektrumu



Ek 36 5-{4-[(3-metilfenil)(fenil)amino]fenil}tiyofen-2-karbaldehit bileşığının ^1H NMR spektrumu



Ek 37 a-) (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit bileşığının ¹H NMR spektrumu



Ek 37 b-) (2E)-2-Siyano-3-(5-{4-[(3metilfenil)(fenil)amino]fenil}-2-tiyenil)akrilik asit bileşiminin FT-IR spektrumu

