

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

**METAL İÇERMEYEN ORGANİK MAKRO
MOLEKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARI**

Emre SEFER

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **09/02/2015**

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

ÇANAKKALE

Emre SEFER tarafından Doç. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve 09/02/2015 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Metal İçermeyen Organik Makromoleküllerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Optoelektronik Uygulamaları**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU
Başkan



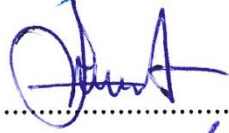
.....

Prof. Dr. Cengiz CANER
Üye



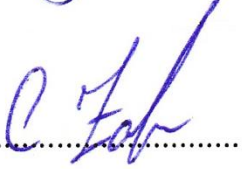
.....

Doç. Dr. Sema EKİCİ
Üye



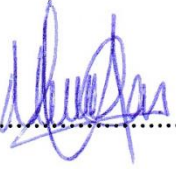
.....

Doç. Dr. Ceylan ZAFER
Üye



.....

Yrd. Doç. Dr. Mustafa CAN
Üye



.....

Sıra No:

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 113Z847 no’lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Emre SEFER

TEŞEKKÜR

Lisans üstü eğitimim boyunca iyi bir bilim insanı olma yolunda değerli fikir ve tecrübeleri ile bana katkı sağlayan ve her türlü konuda maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen değerli hocam merhum Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e canı gönülden teşekkür ederim.

İyi ve kötü günde, sıkıntıda ve ferahta eğitim hayatım boyunca bilgisi, tecrübesi ve fikirleri ile bana her türlü desteği sağlayan sevgili danışmanım Doç. Dr. Sermet KOYUNCU' ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarımnda benden yardımlarını esirgemeyen manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim saygıdeğer hocam Arş. Gör.Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım olan Meryem SEZGİN, Ceylan DOYRANLI ve Ahmet BÜYÜKKOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Hayata gözlerimi açtığım ilk günden bu güne kadar bir birey olma yolunda attığım her adımda acısıyla tatlısıyla hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan her zaman yanımda olan değerli annem Nurtane SEFER, babam Kasim SEFER ve kardeşlerim Nur Emine SEFER ve Emir İslam SEFER' e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu uzun ve yorucu süreçte her zaman sevgi ve özveri ile yanımda olarak bana desteğini sunan sevgili eşim Hatice ÖRDEK SEFER'e ve yine bu süreçte ailemize katılan ve son zamanlarda çok fazla zaman ayıramadığım canım oğlum Ömer Mete SEFER'e çok çok teşekkür ederim.

Emre SEFER

Çanakkale, Şubat 2015

SİMGELER VE KISALTMALAR

DB	Değerlik Bandı
İB	İletkenlik Bandı
E _g	Optik bant boşluğu
E _g '	Elektrokimyasal bant boşluğu
eV	Elektron Volt
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital (High occupied Molecular Orbital)
LUMO	En düşük enerjili boş orbital (Lowest Unoccupied Molecular orbital)
e ⁻	Elektron
PF ₃	Fosfortriflorür
Li	Lityum
BF ₄	Tetrafloroborat
T	Sıcaklık
HCl	Hidroklorik asit
THF	Tetrahidrofur
Cu	Bakır
Pt	Platin
IR	Kızıl ötesi
UV	Ultraviyole
Nm	Nanometre
E	Enerji
J	Joule
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
E _{on} (ind.)	Döngüsel voltomogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
E _{on} (yük.)	Döngüsel voltomogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
Fc	Ferrosen
FET	Alan etkili transistörler
LED	Işık yayan diot (Light Emitting Diode)
TiO ₂	Titanyumdioksit

V	Volt
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat
CH ₃ COOH	Asetik asit
MeOH	Metanol
CHCl ₃	Kloroform
ACN	Asetonitril
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DKM	Diklorometan
EtOH	Etanol
CCl ₄	Karbontetraklorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KOH	Potasyum hidroksit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
CHCl ₃ -d	Dötero-kloroform
¹ H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13- Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry)
TBAPF ₆	Tetrabütilamonyumhegzaflorofosfat
M	Molar
CH ₃ CN	Asetonitril
I-/I ₃	İyot/iyodür elektrolit
S	Siemens
cm	santimetre
m	Metre
kcal	Kilo kalori
elek'd	Elektrot
SnO ₂	Kalay (II)oksit
TLC	İnce tabaka Kromotografisi
PTSA	Paratoluen sulfonik asit
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
ITO	İndiyum kalay oksit
EDOT	3,4-etilendioksi tiyofen
HID	yüksek yoğunluklu deşarj lambaları

SSL	katı faz lambalar
AlCl ₃	Alümiinyum klorür
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
OPV	Organik fotovoltaik
TW	Tera watt
TEM	Taramalı elektron misroskobu
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
Voc	Açık devre gerilimi
Jsc	Kısa devre akımı
Isc	Kısa devre akımı
FF	Dolum faktörü
NBS	n-bromo süksinimit
IPCE	Güç dönüşüm verimi
LiF	Lityum florür
OLED	Organik ışık yayan diyot
3HT	3-hegzil tiyofen
NaIO ₄	Sodyum periyodat
RGB	kırmızı yeşil mavi (red green blue)
PE1	4,5-pirendion
PE2	1,4-dibromopirenazin
PE3	1,4-ditiyofenpirenazin
PE4	1,4-di(3-hegzilthyofen)pirenazin
PE5	1,4-di(3,4-etilendioksityofen)pirenazin
PO1	2,7-di terbütıl piren
PO2	4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butylpyrene
PO3	4,5,9,10-(4-vinil fenil)-2,7-di-tert-butylpyrene
PSM1	Di-bromo Piren -3-hegzil tiyofen
PSM2	Piren makro molekül

ÖZET

METAL İÇERMEYEN ORGANİK MAKROMOLEKÜLLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARI

Emre SEFER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

09/02/2015, 131

Bu tez çalışmasında kendi kendine düzenlenme özelliğine sahip ana ve yan grup olarak piren molekülü içeren makro moleküllerin sentezi, karakterizasyonu ve opto elektronik performansları üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak kinoksalin akseptör ana merkeze piren molekülü Paal knorr halkalaşma reaksiyonu ile bağlanmış sonra ana merkez tiyofen (PE3), 3-hegzil tiyofen (PE4) ve 3,4-etilendioksi tiyofen (PE5) donör birimleri ile süstitüe edilerek üç adet donör akseptör tipi monomer sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda organik günüş pillerinde kullanılmak üzere çözünebilir makro molekül (PSM2) sentezi gerçekleştirilmiştir. Son olarak çapraz bağlanabilir vinil grupları içeren makro molekül (PO3) sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapısal karakterizasyon işlemlerinde UV-Vis, FT-IR, 1H-NMR teknikleri kullanılmıştır. Opto-elektronik teknolojilere uygulanabilmesi için en yüksek enerjili dolu molekül orbital (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbital (LUMO) enerji seviyeleri, buna bağlı olarak elektrokimyasal (Eg') ve optik bant boşluğu (Eg) değerleri sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopi ölçümlerinin sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. PE3, PE4 ve PE5 kodlu monomerlerin elektrokromik performansları üzerine çalışmalar yapılmıştır. PSM2 kodlu molekülden çeşitli bileşimlerde 4 adet güneş hücresi denemesi yapılarak foto fiziksel performansları incelenmiş filmlerin yüzey karakterizasyonları AFM ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. PO3 kodlu makro makro molekülden de OLED cihaz denemesi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: Piren, OLED, Elektrokromizm, İletken Polimerler, Güneş Hücresi.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF METAL-FREE ORGANIC MACROMOLECULES, CHARACTERIZATION AND OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Emre SEFER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Doctoral Disertation in Chemistry

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

09/02/2015, 131

In this thesis, synthesis, characterization and opto-electronic performance was carried out of self-assembly macromolecules which has containing pyrene as main and side groups. First, the acceptor quinoxaline molecule as a main centers was combined with pyrene using Paal knorr cyclization reaction then three electrochromic monomers were synthesized the acceptor core was substituted with thiophene, 3-hegzyl thiophene and EDOT. In the second step soluble macromolecules (PSM2) synthesis was carried out for use in organic solar cell . Finally, a new macromolecule which is containing crosslinkable vinyl groups (PO3) was synthesized. Structural characterizations of all synthesized compounds were identified by using FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. The optical and electrochemical HOMO-LUMO band gap values were calculated by using UV-Vis absorbtion and cyclic voltametry (CV) measurements, respectively. Then electrochromic performance of the monomers which PE3, PE4 and PE5 was performed. 4 different pieces of solar cell assay performed in various compositions of PSM2, photophysical performance were examined and the surface morphology of the films was carried out by AFM measurements. The OLED device was produced from PO3 coded macromolecule.

Keywords: Pyrene, OLED, Electrochromism, Conductive Polymer, Solar Cell.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1-GİRİŞ	1
1.1. Organik Yarı İletkenler	1
1.2. Elektrokromizm ve Organik Polimerler.....	4
1.2.1. Elektrokromik zıtlık	7
1.2.2. Renklenme etkinliği	7
1.2.3. Kolorimetrik analiz	8
1.2.4. Dönüşüm hızı	9
1.2.5. Kararlılık	9
1.2.6. İletken polimer sentezi	10
1.2.7. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması	10
1.2.8. Elektro-polimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi.....	11
1.2.9. Elektrokimyasal polimerlerin optik ve elektrokromik özellikleri	12
1.3. Işık Yayan Diyotlar (LED).....	15
1.3.1. Organik ışık yayan diyotlar (OLED).....	15
1.3.2. OLED çalışma prensibi	18
1.4. Organik Fotovoltaikler (OPVs).....	20
1.4.1. Güneş enerjisi	22
1.4.2. Organik fotovoltaikler	24
1.4.3. Güneş hücresi üretimi ve karakterizasyonu	29
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Elektrokromik Polimerler.....	34

2.2. Piren İçeren Organik Işık Yayan Diyotlar (OLEDs)	50
2.3. Piren İçeren Organik Heteroeklem Güneş Hücreleri	59
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM	68
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	67
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	67
3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi.....	67
3.2.2. ¹ H-NMR spektroskopisi	67
3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis).....	67
3.2.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	68
3.3. Piren içeren donör akseptör elektrokromik monomer sentezi.....	68
3.3.1. Piren-4,5-dion sentezi (PE1).....	69
3.3.2. PE2 molekülünün (1,4-dibromopirenazin) sentezi.....	70
3.3.3. PE3 molekülünün (1,4-ditiyofenpirenazin) sentezi.....	70
3.3.4. PE4 molekülünün (1,4-di(3-hegziltiyofen)pirenazin)sentezi	71
3.3.5. PE5 molekülünün (1,4-di(3,4-etilendioksitiyofen)pirenazin) sentezi.....	72
3.4. Piren İçeren Çapraz Bağlanabilir Makromolekül Sentezi.....	72
3.4.1. PO1 molekülünün sentezi (2,7-di-tert-butilpiren)	73
3.4.2. PO2 molekülünün sentezi (4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert- butilpiren)	73
3.4.3 PO3 molekülünün sentezi (4,5,9,10-(4-vinilfenil)-2,7-di-tert- butilpiren)	74
3.5. Heteroeklem Güneş Hücrelerinde Aktif Tabaka Olarak Kullanılacak	
Piren İçeren Donör Akseptör Tipi Makromolekül Sentezi	75
3.5.1. PSM 1kodlu 10,13-bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil) fenantro [4,5] fenazin molekülünün sentezi	75
3.5.2. PSM 2kodlu molekülün sentezi	76
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	78
4.1. Piren İçeren Donör Akseptör Makromoleküllerin Karakterizasyonu	79
4.1.1. Sentezlenen elektrokromik monomerlerin yapısal karakterizasyonu.....	79
4.1.2. moleküllerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu	82
4.1.3. PE3, PE4 ve PE5 kodlu monomerlerin DFT hesaplamaları	86

4.1.4. PE3, PE4 ve PE5 kodlu monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	86
4.1.5. ITO/cam yüzeye kaplanan ince filmlerin spektroeletrokimyasal karakterizasyonu	88
4.2. OLED Uygulamaları İçin Üretilen Moleküllerin Karakterizasyonu.....	94
4.2.1. Sentezlenen çıkış bileşiklerinin ve çapraz bağlanabilir monomerin yapısal karakterizasyonu.....	94
4.2.2. Sentezlenen bileşiğin elektrokimyasal karakterizasyonu	96
4.2.3. PO3 bileşiğinin optik karakterizasyonu	99
4.2.4. Oled yapımı ve cihaz karakterizasyonu	102
4.3. Güneş Hücresi Uygulamaları İçin Sentezlenen Moleküllerin Karakterizasyonu.....	104
4.3.1. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu	104
4.3.2. Optik ve elektrokimyasal karakterizasyon	106
4.3.3. PSM2 kodlu molekülün termal ve fotofiziksel karakterizasyonu	108
BÖLÜM 5-SONUÇLAR	113
KAYNAKLAR	117
EKLER.....	I
ÖZGEÇMİŞ	X

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı İletken Polimerlerin yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c) Polifuran d) Polipirol e) Polifenilen f) Polianilin g) Polikarbazol	3
Şekil 1.2. Spektro-elektrokimyasal ölçüm hücresi ve PEDOT'a ait ölçüm sonucunda elde edile absorpsiyon spektrumu	6
Şekil 1.3. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması.....	11
Şekil 1.4. (a) Molekülde temel hal enerji seviyesinde bulunan bir elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal enerji seviyesine geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı	13
Şekil 1.5. İki tabakalı oled yapısı.....	16
Şekil 1.6. Temal buharlaştırma işlemi	17
Şekil 1.7. ITO yüzeyine dönerek kaplama işlemi	17
Şekil 1.8. Neşter kaplama (<i>Doctor Blade</i>) yöntemi ile a) tek tabaka b) çok tabaka film oluşumu	18
Şekil 1.9. Jablonski diyagramı	19
Şekil 1.10. OLED çalışma prensibi	19
Şekil 1.11. 1990 - 3035 yılları arasında küresel enerji ihtiyacı	20
Şekil 1.12. 2013 verilerine göre küresel enerji kaynakları	21
Şekil 1.13. Bir günde dünya üzerine gelen güneş enerjisi ve bu enerjinin dağılımı.....	22
Şekil 1.14. 1976-2015 yılları arasında çeşitli organik fotovoltaik türlerde güç dönüşüm etkinliği	23
Şekil 1.15. Donör-akseptör tipi güneşpili elektron transfer mekanizması.....	24
Şekil 1.16. Çift tabaka heteroeklem güneş hücresi yapısı a) iki tabaka heteroeklem b) bulk heteroeklem.....	25
Şekil 1.17. PPV-PCBM bulk heteroeklem güneş hücresi şeması.....	26
Şekil 1.18. Literatürdeki P3HT-PCBM fotovoltaik cihaz performansları.....	27
Şekil 1.19. P3HT-PCBM fotovoltaik cihaza ait enerji diyagramı a) ve ışık absorpsiyonunun teorik olarak verim üzerine etkisi b) fotovoltaik verim.....	28
Şekil 1.20. Bazı yüksek verimli donör-akseptör polimerlerin yapıları.....	29
Şekil 1.21. Tek tabakalı bir güneş hücresinin yapısı	30

Şekil 1.22. Organik güneş piline ait akım- potansiyel (I-V) grafiği	30
Şekil 1.23. Güneş radyasyon spektrumu	31
Şekil 1.24. a) C ₆₀ türevleri b) farklı heteroeklem güneş hücrelerine ait V _{oc} sonuçları	32
Şekil 2.1. Kinoksalin köprülü polimerler	35
Şekil 2.2. PBDTPZ ve PBDTQX kodlu polimerlerin elektrokimyasal özellikleri	35
Şekil 2.3. Kinoksalin köprülü monomerler	36
Şekil 2.4. P1(M1) P2(M2) ve P3(M3) kodlu polimerlerin spektroeletrokimyasal verileri	36
Şekil 2.5. P1 için p-tipi doplama spektrumu (a.1), P2 (b.1) ve P3 (c.1) ve p1 için n-tipi doplama spektrumu P1(a.2), P2 (b.2) ve P3 (c.2)	37
Şekil 2.6. DBQHT ve PHEHT kodlu monomerler	37
Şekil 2.7. DBQHT ve PHEHT kodlu moleküllerin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları	38
Şekil 2.8. HTBQ ve HTPP kodlu ır aktif monomerler	38
Şekil 2.9. PHTBQ ve PHTPP kodlu polimerlerin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları	39
Şekil 2.10. a: ITO/cam yüzeyde ince film b: ITO/cam yüzeyinde ince film polimerin tetrakloro etanda çözünürlüğü	40
Şekil 2.11. RGB renk skalsına örnek verilebilecek iletken polimerler, 1. p-3MT (poli(3-metiltiyofen)) veya p-3HT (poli(3-hekziltiyofen)) 2. poli{2,3- di(tiyen-3-il)-7,7-di(tiyen-2-il)-tiyeno-[3,4- <i>b</i>]pirazin} ve poli{5,7-bis- (3-oktil-tiyofen-2-il)-2,3-ditiyofen-3-il-tiyeno-[3,4- <i>b</i>]pirazin} 3. PEDOT (poli(3,4-etilendioksitiyofen))	41
Şekil 2.12. RGB renk skalsında iletken polimerlerin absorpsiyon grafiği	41
Şekil 2.13. Sentezlenen pentamer yapısı ve özellikleri	42
Şekil 2.14. Donor-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimer	43
Şekil 2.15. Multieletrokromik donör akseptör elektrokromik polimer ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları	44
Şekil 2.16. Fenatren içeren elektrokromik monomer ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları	44
Şekil 2.17. PTDTTQX kodlu polimer ve fotofiziksel karakterizasyon verileri	45
Şekil 2.18. PBDTDTQ _X -T ve PBDTDTQ _X -O kodlu polimerler ve akım-potansiyel grafikleri	46

Şekil 2.19. 6-bis(2-thienil)piren monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu ve spektroeletrokimyasal ölçüm verileri	47
Şekil 2.20. PRODOT-PY ve PRODOT ₂ -PY polimerlerin absorpsiyon spektrumu	47
Şekil 2.21. PRODOT-PY ve PRODOT ₂ -PY kodlu polimerlerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyon verileri.....	48
Şekil 2.22. PSNS-P kodlu polimerin 0 ile 0.85 v arasında optik davranışı	49
Şekil 2.23. PY-BPI:OLED performans sonuçları	52
Şekil 2.24. Piren merkezli makromolekül ve absorpsiyon spektrumu	53
Şekil 2.25. Piren merkezli makromolekülün akım potansiyel grafiği ve EL spektrumu	53
Şekil 2.26. TPVPP ve PVPP kodlu moleküllerin akım yoğunluğu -verim grafikleri.....	54
Şekil 2.27. Sarı lüminesansa sahip makro molekül	54
Şekil 2.28. 1,3,6,8-tetra sübtitüe piren moleküllerinin akım potansiyel grafikleri	55
Şekil 2.29. DNA zinciri üzerinde aktif kinoksalin köprülü moleküller	55
Şekil 2.30. TQPP-[SR] ₄ kodlu moleküllerin indirgenme potansiyelleri	56
Şekil 2.31. Farklı sayıda aramatik halka ve kinoksalin köprü içeren piren makromoleküller	56
Şekil 2.32. Kopolimerlerin OLED cihaz performansları	57
Şekil 2.33. a) DPV OLED akım voltaj grafiği b) mavi OLED elektrolüminesans verileri	57
Şekil 2.34. P1 ve P2'nin fiziksel özellikleri.....	58
Şekil 2.35. P1 ve P2 moleküllerinin a) akım potansiyel grafiği, b) akım etkinlik grafiği, c) absorpsiyon grafiği, d) emisyon spektrumu	58
Şekil 2.36. Çok tabakalı heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılan donör-akseptör tipi küçük moleküller	60
Şekil 2.37 p-i-n-tipi fotovoltatik cihazın yapısı	62
Şekil 2.38. Bulk heteroeklem güneş pilleri için donör ve akseptör tipi küçük moleküller.....	62
Şekil 2.39. Diketopiren molekülünün akım potansiyel grafiği	63
Şekil 2.40. SM1, MS2, SM3 VE SM4 kodlu moleküller ve cihaz yapısı.....	63
Şekil 2.41. SM1, MS2, SM3 ve SM4 kodlu moleküllerin fotovoltatik performansları ve termal davranışları.....	64
Şekil 2.42. Kendi kendine organize olabilen makromolekül ve fotovoltatik performansı.....	64

Şekil 2.43. PBPA kodlu molekülün fotovoltaiik performansı	65
Şekil 2.44. DDT kodlu molekül ve fotovoltaiik performansı	66
Şekil 2.45. (HD/OD)-DPP-APY ve OD-DPP-PY kodlu moleküller ve fotovoltaiik performansları	66
Şekil 4.1. Piren, PE1 ve PE2 moleküllerinin FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 4.2. PE2 ve PE3 moleküllerinin FT-IR spektrumları	80
Şekil 4.3. PE2 ve PE4 moleküllerinin FT-IR spektrumları	80
Şekil 4.4. PE2 ve PE5 moleküllerinin FT-IR Spektrumları.....	81
Şekil 4.5. PE4 kodlu monomere ait ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.6. PE3, PE4 VE PE5 moleküllerine ait uv-vis absorpsiyon spektrumları	82
Şekil 4.7. a) Pe3, b) Pe4 Ve c) Pe5 Kodlu Monomerlerin 0.1M Tbahff/Dkm destek elektrolit d) P-Pe3, e) P-Pe4 ve f) P-Pe5 kodlu polimerlerin 0.1M TBAHFF/ACN boş elektrolit içerisinde 100 Mv/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramları	83
Şekil 4.8. PE3, PE4 Ve PE5 monomerlerine ait elektrokimyasal yükseltgenme- indirgenme mekanizması.....	84
Şekil 4.9. PE3, PE4 ve PE5 kodlu moleküllerin DFT diagramları.....	86
Şekil 4.10. PE3 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu	87
Şekil 4.11. PE4 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu	87
Şekil 4.12. PE5 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu	88
Şekil 4.13. p-PE3 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı	89
Şekil 4.14. P-PE3 filmine ait kinetik çalışma	89
Şekil 4.15. 50,100,150,200,250 Ve 300mV/S tarama hızında p-PE3 polimerinin akım tarama hızı grafiği	90
Şekil 4.16. p-PE4 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı	91
Şekil 4.17. p-PE4 filmine ait kinetik çalışma	91
Şekil 4.18. 50,100,150,200,250 Ve 300mV/S tarama hızında p-PE4 polimerinin akım tarama hızı grafiği	92

Şekil 4.19. p-PE5 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı	93
Şekil 4.20. p-PE5 filmine ait kinetik çalışma	93
Şekil 4.21. 50,100,150,200,250 Ve 300mV/S tarama hızında p-PE5 polimerinin akım tarama hızı grafiği	94
Şekil 4.22. PO1 ve PO2 moleküllerine ait FT-IR spektrumları.....	95
Şekil 4.23. PO2 ve PO3 moleküllerine ait FT-IR spektrumları.....	95
Şekil 4.24. PO3 kodlu bileşiğin H-NMR spektrumu	96
Şekil 4.25. PO3 molekülünün 0.1M TBAHFF-DKM çözeltisindeki 100mV/S tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı ve 5mV/s tarama hızında alınmış DPV ölçüm sonuçları.....	97
Şekil 4.26. Damlatma ile Pt elektrot yüzeyine kaplanan N-PO3 (Normal) ve Ç-PO3 (çapraz bağlı) moleküllerine ait 0.1M TBAHFF-DKM çözeltisindeki 100mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogram.....	98
Şekil 4.27. PO1, PO2 ve PO3 moleküllerinin Uv-Vis spektrumları.....	99
Şekil 4.28. PO3 molekülünün a) DKM içerisinde b) cam yüzeyde alınmış Uv-Vis ve floresans spektrumları.....	100
Şekil 4.29. PO3 molekülünün cam yüzeyde çapraz bağlanmış ince filmine ait Uv-Vis ve floresans spektrumu	101
Şekil 4.30. PO3 molekülünün cam yüzeyde ç-PO3 (çapraz bağlı) ve N-PO3 (normal) filmlerine ait AFM verileri	102
Şekil 4.31. OLED Cihaz Konfigürasyonu	103
Şekil 4.32. ITO/PEDOT:PSS/PO3 /LİF:AL OLED cihazlarının EL verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri.....	103
Şekil 4.33. PE4 ve PSM1 kodlu moleküllere ait FT-IR spektrumu.....	104
Şekil 4.34. PSM1 ve PSM2 kodlu moleküllere ait FT-IR spektrumu	105
Şekil 4.35. PSM2 kodlu moleküle ait H-NMR spektrumu	105
Şekil 4.36. PSM2 kodlu moleküle ait MALDİ TOF-MS spektrumu.....	106
Şekil 4.37. PE4 ve PSM2 moleküllerine ait Uv-Vis absorpsiyon grafikleri.....	107
Şekil 4.38. PSM2 kodlu moleküle ait döngüsel voltomogram	108
Şekil 4.39. PSM2 kodlu moleküle ait DSC ölçüm verileri	109
Şekil 4.40. PSM2'den üretilen pillere ait I-V eğrileri.....	110
Şekil 4.41. PSM2'den PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda üretilen cihazın AFM ölçümleri a) tavlama yapılmamış b) 160°C'de tavlama yapılmış.....	110

Şekil 4.42. A) PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda üretilen a) tavlama yapılmamış, b) tavlama yapılmış pillerin TEM sonuçları 111

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Çok tabakalı heteroeklem güneş hücrelerinin cihaz yapısı ve fotovoltaik performans verileri	61
Çizelge 4.1. Sentezlenen moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri	87
Çizelge 4.2. PO ₃ Ve ç-PO ₃ moleküllerinin HOMO-LUMO band boşluğu değerleri.....	98
Çizelge 4.3. Sentezlenen makro molekülün HOMO-LUMO enerji seviyeleri.....	108
Çizelge 4.4. PSM2'ye ait fotovoltaik performans parametreleri	112

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çok hızla gelişen teknoloji ve sanayileşme, sürekli artan nüfus ve bunların beraberinde getirdiği küresel kirlilik çağın en önemli sorunlarından biri haline gelmiştir. 20. yüzyıl insanoğlunun enerji kaynaklarına bakış açısının değişmeye başladığı bir yüzyıl olmuştur. Petrol ve diğer fosil yakıtların tükenmeye başlaması, çevre kirliliği ve küresel ısınma gibi etkenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını ve üretilen enerjinin verimli ve ekonomik kullanılmasını zorunlu hale gelmiştir. Bu sebeple bilim adamları sürekli yeni alternatif enerji kaynakları ve bu kaynaklardan faydalanma yöntemlerini araştırmaya yönelmişlerdir. Alternatif enerji kaynağı olarak nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biokütle ve hidrojen enerjisinden bahsedilebilir.

Bu bağlamda bilim insanları geleceğin sorunu olan enerji ve bunun verimli kullanılması üzerine çeşitli araştırma geliştirme faaliyetlerine girişmişlerdir. İlk sonuçlar 1960'lı yıllarda yarı iletken malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Elektriksel yalıtkanları ile bilenen polimerlerin mekaniksel özelliklerine elektriksel iletkenliğinde katılmasıyla yeni çözümler üretme açısından önemli rol oynamıştır. Günümüzde organik yarı iletken tabanlı birçok ürünün ticarileşerek günlük kullanımı sağlanmıştır.

1.1. Organik Yarı İletkenler

Geleneksel polimerler esneklik, yalıtım, ısı ve kimyasal dayanım gibi özelliklerinden dolayı günlük hayatta çok fazla kullanım alanına sahiptirler. Ancak son otuz yıl içerisinde elektronik ve malzeme biliminde yaşanan büyük değişim ve gelişmeler polimerlerin farklı kullanım alanlarının ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Yarı iletkenler elektrik akımını transfer edebilen malzemelerdir. Yakın bir döneme kadar sadece inorganik malzemeler iletken olarak biliniyordu. Bakır ve alüminyum bilinen en iyi iletken malzemeler arasında yer alır ki bunların değerlik elektronları hem kendi değerlik orbitallerinde hem de diğer atomların değerlik orbitallerinde rahatça dolaşabilmektedir. Bazı metalik iletkenler çelik, pirinç, bronz ve kalay içeren diğer alaşım türlerinden oluşmaktadır. 18 ve 19. yüzyılda bilim insanları metallerin elektrik iletkenliği üzerine çalışmaya başladılar. Benjamin Franklin yıldırım ile yaptığı deneylerde elektrik akımının bir metal çubuk boyunca hareket edebildiğini ortaya çıkardı. Daha sonra Georg

Simon Ohm kendi adıyla anılan kanunu yani ohm kanunu maddenin üzerinden geçen akımın potansiyel farkıyla doğru orantılı olduğunu ispatladı. Potansiyel ile akım arasındaki bu ilişki iletken malzemeler üzerine olan ilgiyi oldukça artırmıştır. İletkenliğin keşfinden itibaren çalışmaların hemen hemen hepsi inorganik maddeler üzerine yoğunlaşmıştır (Electrical Conductivity- History <http://science.jrank.org>).

Henry Letheby 1862 yılında bilinen en eski organik iletken malzemeyi keşfetti. Sülfirik asit içerisinde anilin anodik oksidasyonunu kullanarak daha sonraları polianilin olarak adlandırılan kısmen iletken organik malzemenin sentezini gerçekleştirmiştir. 1950'lerde yarı iletken özellik gösterebilen halojen tuzları ile kompleks oluşturmuş polisiklik aromatik bileşikler keşfedildi. Bu keşif bazı organik bileşiklerin iletken olabileceği düşüncesini ortaya çıkarmıştır (Letheby, 1862)

Son dönemde yapılan çalışmalar organik iletken malzemelerin yelpazesini oldukça genişletmiş bulunmaktadır. 1963 yılında 1 S / cm (S = Siemens) gibi yüksek bir iletkenlik gösteren tetraiyodo pirol türevi rapor edilmiştir. 1972 yılında TTF-TCNQ kompleksinde yük transferini metalik iletkenlik ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğunu rapor etmiştir (Weiss ve ark.,1963).

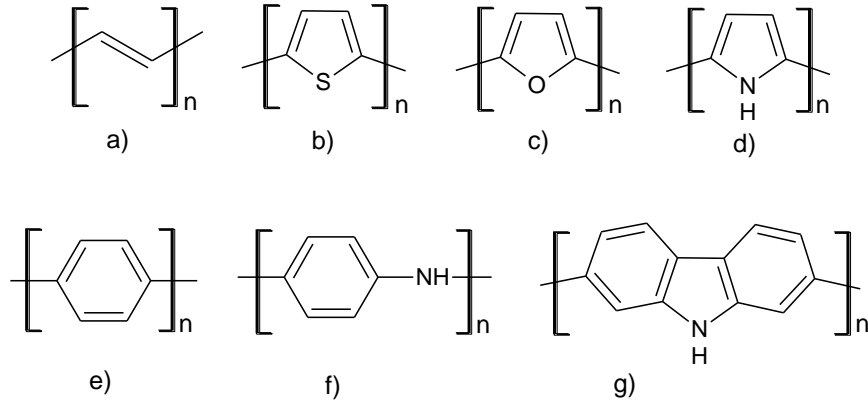
1970'li yıllarda doplama ile poliasetilenin iletkenliğinin artırılma çalışması iletken polimerler alanında önemli bir sıçrama noktası oluşturmuştur. Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa bu alandaki öncü çalışmalarından dolayı 2000 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir. Bilim insanlarının ve sanayicilerin bu yeni teknoloji kolunda ve pazarındaki yoğun ilgileri Organik elektronik alanının ortaya çıkmasına sebep olmuştur (MacDiarmid ve ark., 1979).

Esnek plastik yüzey üzerine organik iletken kaplama teknolojisi 1990'lı yıllarda geliştirilmiştir. İletken polimerler ve organik küçük moleküller olarak iki gruba ayrılan organik yarı iletken malzemelerin kimyasal güçlendiricilerin mekanik esneklik ve yüksek termal kararlılık konsantrasyonları değiştirilerek ayarlanabilir elektrik iletkenliği gibi önemli özellikleri bu yapıları ilgi çekici hale getirmiştir.

Günümüzde kullandığımız teknolojinin temelini inorganik tabanlı yarı iletken olan silisyumdan üretilen çipler oluşturmaktadır. Bu teknoloji yüksek maliyet ve altyapı gereksinimleri gibi çeşitli faktörler nedeniyle uygun fiyat performansı sağlayamamaktadır. Poliasetilenin doplanması ile başlayan yeni organik elektronik döneminin ürünü olan

iletken polimerler kolay işlenmeleri, π -elektron iskeleti sayesinde iletkenlik, düşük iyonlaşma potansiyeli, yüksek elektron hareketi, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları ve düşük maliyet gibi bazı üstün özelliklerinden dolayı inorganik yarı iletkenlere yakın gelecekte çok iyi bir alternatif olarak görünmektedir (Gerard ve ark., 2002).

Son 30 yılda iletken polimerlerin gelişimi konusunda büyük aşama kaydedilmiştir. Kolay işlenebilme, yapıların daha kolay türevlendirilmesi gibi çeşitli avantajlarından dolayı ve ayrıca oksidatif polimerizasyon ile pirolden yüksek iletgenlik gösteren (100 S/cm) polipirol sentezi, politiyofen, polianilin, poli(fenilen), poli(p-fenilenvinilen) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi iletken polimer türleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır (Tian ve ark., 2004; Saxena ve ark., 2003).



Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapıları a) poliasetilen b) politiyofen c) polifuran d) polipirol e) polifenilen f) polianilin g) polikarbazol

İletken polimerlerin en önemli kullanım alanlarından birisi de opto elektronik uygulamalarıdır. Bir polimerin opto elektronik cihazlarda kullanılabilmesi için HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki band boşluğu değerinin iyi ayarlanması gerekmektedir. Polimer zinciri boyunca iletkenlik π elektronlarının delokalizasyonu ile sağlanmaktadır. Polimer zincirinde, temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) arasındaki enerji farkı konjugasyonla ve yapısal modifikasyonlarla azaltılabilmektedir (Benigni, 2005) .

Donör akseptör tipi iletken polimerler voltometrik çalışmalar esnasında belirli potansiyel aralığında çeşitli redoks hallerine sahiptirler.

Güçlü donör bir molekülün HOMO enerji düzeyinin mümkün olduğunca yüksek, akseptörün molekülün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Donör ve akseptör grupları bir arada bulunduran bir molekül sentezlendiğinde, oluşan yeni HOMO enerji düzeyi, donör molekülün HOMO enerji düzeyine, LUMO enerji düzeyi de akseptör molekülün LUMO enerji düzeyine yakın olur. Sentezlenen donör-akseptör tipi molekülün HOMO/LUMO band boşluğu değeri ayarlanmış olunur. Güçlü bir donörün güçlü bir akseptörle kombine edilmesi ile bant boşluğu daha düşük olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (Mullekom, 2001).

İletken polimerler fotovoltaikler, elektrokromik cihaz ve PLED (polimerik ışık yayan diyet) sistemlerinde kullanılabilirler. HOMO-LUMO enerji seviyesinin istenilen düzeye getirebilmek için etkili elektron transferi yapabilen yeni organik moleküllerin sentezi hız kazanmıştır. Moleküllerin elektron verici-alıcı grupları arasında enerji veya elektron transferinin yanında foto aktif olan maddenin bir redoks aktif madde ile elektron alışverişi yapabilme özelliği de uygulamalar açısından önemli bir parametredir (Balzani, 2001).

1.2. Elektrokromizm ve Organik Polimerler

Esnek sardırılabilir veya katlanabilir yüksek performanslı elektronik ekranlarda ortaya çıkan önemli unsurların başında kolay işlenebilir, düşük maliyetli ve geniş ticari uygulama alanı gelmektedir.

Taşınabilir optoelektronik uygulamalarda kalınlık, hafiflik ve düşük güç tüketimi tercih sebebidir. Ticari olarak halen piyasada yer alan inorganik homolglarına göre baskı, spre ve döner kaplama tekniklerinin organik elektronik malzemelere uygulanabilir olması önemli bir avantajdır. Ayrıca çözünürlük ve işlenebilirlik, katı hal üretim (solid-state ordering) verimli elektrolüminesans, kararlı renk dönüşümü ve yüksek yük taşıma kapasitesi gibi çeşitli faktörler bu malzemelerin geliştirilmesi gereken en önemli özelliklerinin başında gelmektedir (Reynolds ve ark., 2003).

Bu bağlamda π -konjüge polimerler mekanik esneklik yanında ideal bant boşluğu ve ayarlanabilir renk aralığı ve düşük potansiyelde işlenebilir olma özelliklerini kimyasal yapılarında barındırmalarıdır. Bu tür malzemelerin ince film transistörler, fotovoltaik hücreler, radyo frekans alıcıları, sensörler, veri depolama ürünleri ve organik ışık yayan diotlar gibi çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Elektrokromik cihazları da içine alan tüm bu uygulamalarda kullanılan organik malzemenin karakterinde çok yüksek

doğunluk, yoğunluk, renk tonu ve parlaklık özelliklerini barındırması gerektirmektedir (Frechet ve ark., 2003).

Ayrıca çeşitli renklerin bir araya gelerek renk karıştırma teorisi ilkeleri yardımıyla oluşturulan elektrokromik cihazlarda piksel boyutunda estetik renk ve desen uygulamalarının gerçekleştirilmesi de önem kazanmaktadır. Işık yayan ve elektro kromik teknolojilerde şimdiye kadar üzerinde çalışılan teknik moleküler düzeyde polimerlerin bileşimin değiştirilmesi ile renk ayarlama işlemi olmuştur. Bu konu üzerinde geçen yıllarda polimer zinciri üzerindeki sterik etki, elektronca zengin ve fakir grupların tekrar eden polimer ana ve yan zincirinde çeşitli kombinasyonlarda yer alması, heterosiklik yapılar yardımıyla konjugasyon artırma ve çeşitli polimerizasyon teknikleri ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Reynolds ve ark., 2001).

Hızlı cevap zamanı, yüksek kontrast ve uzun ömürlü optik kararlılık işlenebilir elektrokromik polimerlerin gelişimini ve ticarileşmesini etkilemektedir ki organik tabanlı elektrokromik cihazların üretiminde etkin olan düşünce kullanım süresi ve performansı yüksek olan cihazların eldesidir.

Elektrokromizm iletken polimerlerin gösterdiği davranış özelliklerinden biridir. Dışarıdan uygulanan belirli bir potansiyel varlığında elektrokromik cihaz içerisinde yer alan aktif tabakaların renklerinde meydana gelen tersinir değişim olarak tanımlanabilir.

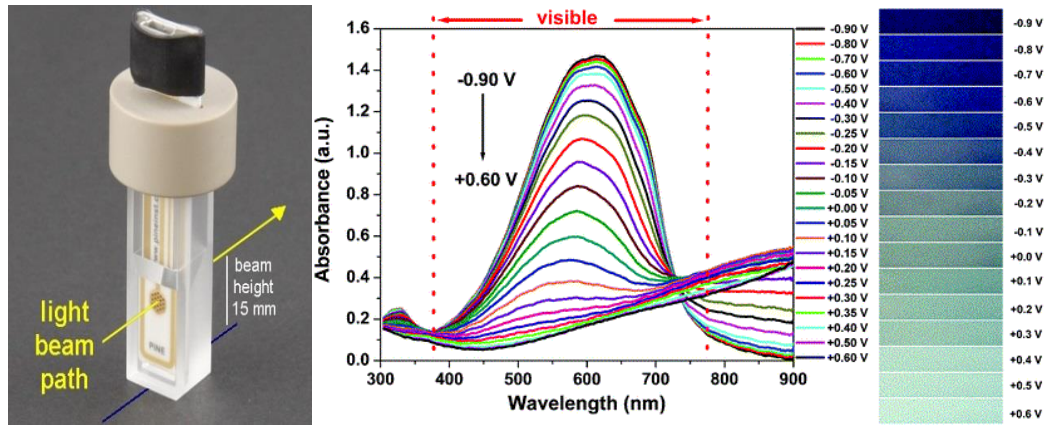
Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO_3) ve iridyumdioksit (IrO_2) gibi inorganik yarıiletkenlerle başlamıştır (Granqvist, 1999). Daha sonra viyolojenler, metaloftalosiyeninler ve iletken polimerler gibi organik malzemeler elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002). Organik materyallerin en büyük avantajlarından biri elektrik potansiyel uygulandığında farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark., 2004). Organik elektrokromik malzemeler arasında ise iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı malzemeye ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu ile bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür. Elektrokromik polimerler üzerine son yıllarda çok fazla çalışma yapılmasına rağmen, ticarileşmeleri için daha epey yol katedilmesi gerekir. Bu tip malzemelerin ticari olarak yaygınlaşabilmeleri için:

- üretilen cihazlarda oldukça yüksek kararlılık,
- hızlı cevap zamanı,
- yüzde geçirgenlik,
- lüminesans değişimleri,
- düşük potansiyel gereksinimi,
- yüksek verimlilikte renk değişimi,
- kimyasal yapı modifikasyonlarına izin verebilme

gibi parametreler söz konusu olmaktadır.

İletken polimerler son zamanlarda akıllı camların, ekranların, ışık yayan diyotları (LED), fotovoltaiik sistemlerin, yakın kızılmsı ötesi (NIR) araçların ve elektrokromik araçların uygulamalarında kullanılabilir en önemli malzemelerdir. Polimerlerin diğer elektrokromik malzemelere göre en önemli avantajlarından biri, polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilip kullanıma hazır hale getirilebilmesidir (Sönmez, 2005; Gambert, 1986).

Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroeletrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişmeler görünür bölge spektrumunda malzemenin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesi ile birlikte farklı renklerin oluşması sonucu meydana gelir. Bunun için polimer, ITO/cam gibi şeffaf elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır sonra polimer filminin absorbansı, uygulanan her potansiyel değeri için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçölür (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Spektro-eletrokimyasal ölçüm hücresi ve PEDOT'a ait ölçüm sonucunda elde edile absorbansiyon spektrumu

Malzemenin kalitesi renk verimi anahtarlanma zamanı ve elektrokromik zıtlık gibi değerler ile belirlenir.

1.2.1. Elektrokromik zıtlık

Genel olarak sabit dalga boyunda geçirgenlik yüzdesi (ΔT , %) olarak bilinen bu değer bir elektrokromun karakterizasyon basamaklarında önemli bir adımdır. Elektrokromik malzemenin absorpsiyon spektrumunda genellikle en yüksek optik geçirgenlik gösterdiği dalga boyu seçilir ve bu değerde inceleme yapılır. Spektrofotometrenin ışın yolu üzerine yerleştirilen organik elektrokromik malzemenin sabit dalga boyu ve potansiyel varlığında (krono amperometri) geçirgenlik değerleri incelenir (Jones, 2007).

Spektroelektrokimyasal ölçüm tekniği geniş bir dalga boyu aralığında polaron (radikal katyon/anyon) ve bipolaron (dikasyon/ dianyon) gibi iyonik durumların neden olduğu geçirgenlik değişimlerini incelemek için kullanılır. Yüksek dalga boyundaki optik geçişler genellikle ortaya çıkan yük taşıma formu (charge-carrier formation) ile bağlantılıdır. Elektrokromik zıtlık genellikle en iyi yakın IR bölgede değerlendirilir (Bredas, 1984).

Elektrokromik zıtlığı daha doğru değerlendirmek için diğer bir pratik yaklaşım bütün görünür bölgedeki spektrumu içeren optik kontrasttır. ΔY (%) değerleri geniş absorpsiyon yapan malzemeler için oldukça kullanışlıdır. Hesaplamalar için:

$$T_{fotopik} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{maks}} T(\lambda)S(\lambda)P(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{maks}} S(\lambda)P(\lambda)d\lambda} \quad (1.1)$$

eşitliği kullanılmaktadır. Burada $T(\lambda)$ polimer filmin spektral geçirgenliği, $S(\lambda)$ ışık kaynağının normalleştirilmiş spektral yayma gücü ve $P(\lambda)$ gözün normalleştirilmiş spektral yanıtıdır. λ_{min} ve λ_{max} kabul edilen dalga boyu aralıklarını simgelemektedir. Bu eşitlik renklenme etkinliğinin temelinde elektrokromik polimer ile elde edilen maksimum kontrast ile bağlı olduğunu ifade etmektedir.

1.2.2. Renklenme etkinliği

Renklenme etkinliği, optik yoğunluk değişimi (ΔOD ya da ΔA) elde etmek için gerekli elektriksel yük (Qd) miktarına bağlı bir niceliktir. Elektrokromik malzemenin renklenme etkinliği (CE) absorplanma dalga boyu ile ifade edilir ve Lambert- beer kuralına göre türetilen:

$$CE = \frac{\Delta A}{Q_d} = \frac{\text{Log} \frac{T_{yük}}{T_{ind}}}{Q_d} \quad (1.2)$$

eşitlik ile ifade edilir. Burada CE (cm²C⁻¹) verilen dalga boyundaki (λ) renklenme etkinliği, T_{ox} ve T_{neut} ise renkli ve renksiz hallerin geçirgenlik değerleridir. Yüksek renklendirme etkinliği cevap zamanı çok kısa olan ekran teknolojisi için önem taşımaktadır. İnsan gözü %95 oranında zıtlığı algılayabilmektedir ki kullanılabilir elektrokromik kontrast aralığı %90-95 aralığında olmalıdır ve bu sayede küçük elektrokromik cihazlar renklenme etkinliğinin belirlenmesinde kullanılabilir (Beaujuge ve ark., 2010; Fabretto ve ark., 2007-2008).

1.2.3. Kolorimetrik analiz

2000 yılında Reynolds ve ark. elektrokromik polimerlerde sergilenen farklı renk durumlarını açıklayan ve CIE standart temeline dayanan bir metodoloji geliştirdiler. Multi elektrokromik görüntüleme cihazlarının uygulamasında kullanılan polimerlerin ticari kullanım potansiyeli bunların renk oluşturma yeteneklerine bağlıdır. Ayrıca cihazların üretim hızını artırmak ve performansları belirlenirken deneme yanılma evresini önlemek için polimer filmin kalınlığı ve hızlı renk değişimi önem kazanmaktadır. Bir elektrokromik polimerin katkılama seviyesinin bir fonksiyonu olarak ışık yayma özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir (Thompson, 2000).

Bu konudaki önem, insan gözünün hassasiyeti oranında ölçekler kullanarak renk analizi için yeni metot keşfetmeye yöneltmiştir. Bu amaçla kolorimetre tekniğinin kullanılması ön görülmüştür. Kolorimetride üç önemli parametre ölçülür. Bunlar (L*a*b* değerleri) 1976 yılında tanımlanan ve elektrokromik polimerin ind. ve yük. durumlarında meydana gelen renk değerlerini veren renk tonu (baskın dalga boyu veya kromatik renk), doygunlu (renk berraklığı, yoğunluk veya saflık) ve parlaklık değerleridir. Y değeri genellikle bir ışık kaynağından elektrokromik malzeme üzerine gelen ve buradan da iletilen ışığın yüzdesi olarak tanımlanır ve polimerin davranışı bütün görünür bölgede izlenmiş olunur (Thompson, 2000).

$$Y(\%) = \frac{Y}{Y_0} \times 100 \quad (1.3)$$

Bu değer ışık kaynağına bağlı olduğundan yüzdece değeri verilir. Kolorimetrik analiz iletken şeffaf bir yüzeye kaplanan π-konjuge polimerlerin renk analizinde

kullanılabildiği gibi aynı zamanda çok katlı elektrokromik cihazlarda yer alan çeşitli konjuge polimerlerin aynı anda renk değişimlerinin izlenmesinde de kullanılabilmektedir (Overheim, 1982).

1.2.4. Dönüşüm hızı

Elektrokromik polimerin redoks olayı boyunca renginin değişebilmesi için gerekli olan zamanı ifade eder. Aktif tabakada yer alan polimer morfolojisi , elektrolit iletkenliği, uygulanan potansiyel miktarı ve ortamdaki iyon türüne bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Ayrıca cihazın konfigürasyonu ve kaplanan malzemelerin kalınlığı da performansa etki eder. Uygulama alanına göre beklenen performans özellikleri farklılık gösterebilir. Örneğin hızlı anahtarlanabilme özelliği optik haberleşme, ekran teknolojisi için gerekli bir parametre iken dakika düzeyinde ki değişimler akıllı cam uygulaması için yeterli olabilmektedir.

1.2.5. Kararlılık

İdeal bir elektrokromik polimer uzun süre tekrarlanan redoks olayları boyunca yüksek kararlılık göstermelidir. Elektrokromik cihazda yer alan bileşenlerden bir veya birkaçının zamanla bozuması kontrasta bir kayba ve performans azalmasına neden olacaktır. Bozunma olaylarında en çok gözlemlenen olaylardan bir tanesi yüksek potansiyellerde geri dönüşü olmayan redoks davranışı meydana gelmesidir. Ayrıca hücrede oksijen ve nem yüzünden meydana gelebilecek yan reaksiyonlarda kararlılığı olumsuz yönde etkilemektedir. Bunların yanında cihaz yapısında bulunan maddelerin direncinden kaynaklanan ısı açığa çıkması gibi etkenlerde göz önüne alınmalıdır. Bu bağlamda cihaz tasarımı yapılırken verimi ve kararlılığı artıracak en iyi polimer morfolojisi ve cihaz konfigürasyonu üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Uzun süreli anahtarlanma deneyleri sürekli sabit potansiyel varlığında üçlü elektro sistemi kullanılarak yapılmaktadır. Şeffaf bir iletken tabaka (ITO/cam) yüzeyinde kaplanmış polimerin uzun vadeli anahtarlanma zamanı 10^3 - 10^6 döngü aralığında olmalıdır. Elektrokromik cihazlar genellikle oksijen teması ve çözücü buharlaşmasını önlemek için kapalı sistem olarak üretilirler. Bu sayede cihaz üzerindeki yük dengesi önemli ölçüde uzun ömürlü olmaktadır (Skotheim, 2007; Wise, 1998).

1.2.6. İletken polimer sentezi

İletken polimerlerin sentezinde temel amaç polimer zincirinde π -elektron konjugasyonun mümkün olduğunca artırılmasıdır. Kimyasal olarak çeşitli yöntemlerle

(kondenzasyon ve katılma) polimerler sentezlenir ve doplanarak iletken hale getirilirler. Elektrokimyasal sentez yöntemimde ise polimerler oksidasyon basamaklarında elde edilirler ve aynı zamanda doplama işlemleri de elektrolit hücre içerisinde istemli bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde polimerin film kalınlığı kısmen kontrol edilebilmektedir. Basit ve hızlı bir polimerizasyon yöntemi olması diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır. Katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçenek aralığı sunulmaktadır.

Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı bileşiklerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Bazı avantajları:

- a- Polimerizasyon işlemi oda koşullarında ve kısa zamanda gerçekleştirilebilir,
- b- Film morfolojisi tarama hızı, uygulama potansiyeli ve elektrolit seçimi ile kısmende olsa ayarlanabilir,
- c- Polimerizasyon elektrot yüzeyinde gerçekleşir,
- d- Doplama işlemi polimerizasyonla beraber gerçekleşir,
- f- Kopolimer türleride elde edilebilir,
- g- Elektrot yüzeyinde oluşturulan filmin saflaştırılmasına gerek yoktur.

Bu yöntemin en büyük dezavantajları, elde edilen polimer miktarının çok az olması, genellikle çözünür olmaması ve film kalitesinin diğer kaplama tekniklerine (örn; döndürme ile kaplama) göre oldukça düşük olmasıdır.

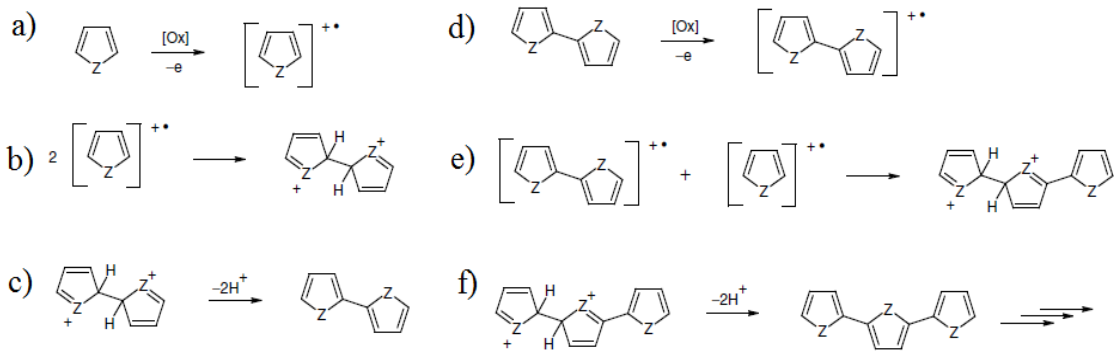
1.2.7. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Reaksiyon mekanizması diğer polimerizasyon türlerinden farklıdır. Elektrokimyasal yolla uyarılmış polimerizasyon reaksiyonunda monomerler ile radikal katyon oluşturarak zincir büyümesi başlatılır.

Elektron-transfer reaksiyonunun, monomerin çözültiden difüzyonuna göre daha hızlı olması nedeniyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi yakınında bulunurlar. İkinci adım, bağlanmanın iki farklı yolla ilerlemesi nedeni ile biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile ilerler. Radikal-radikal bağlanması, iki radikalın

bağlanarak, önce dihidro dimer dikatyonu oluşturması ve ardından iki protonun kaybedilmesi ile tekrar aromatik dimer yapının elde edilmesi basamaklarını içerir. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir (Şekil 1.3).

Uygulanan potansiyel ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikalik katyon, monomer ile reakte olarak diğer elektron ve iki protonun kaybı ile nötral dimer oluşturur. Oluşan bu dimerin yükseltgenerek radikalik hale gelmesi ve ortamdaki bir monomere saldırması ile trimer yapı meydana gelir ve bağlanmanın bu şekilde sürmesi ile de polimer zinciri uzar. Oligomerin elektrolitik ortamda çözünmez hale gelmesi ve elektrot yüzeyinde çökmesi ile polimerleşme sonlanır (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektrokimyasal polimerizasyon, genel bir E(CE)n mekanizmasına göre ilerler.



Şekil 1.3. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması

1.2.8. Elektro-polimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

Optoelektronik teknoloji için moleküllerde süstitüsyon oldukça önemlidir. Polimer ana ya da yan zincirindeki süstitüent karakteri;

- Polimerin çözünürlüğünü,
- Optik ve elektrokimyasal band boşluğu değerini,
- İyonik iletkenliği,
- Morfolojiyi,
- Kompozit oluşturabilme kapasitesi gibi çeşitli parametreleri etkilemektedir.

Tiyofen, piren ve furan gibi hetero atomlu gruplar zincirler arası etkileşimleri artırır ve bu da çözünürlük problemleri açığa çıkarır. Bu tip moleküller aktif olan çeşitli

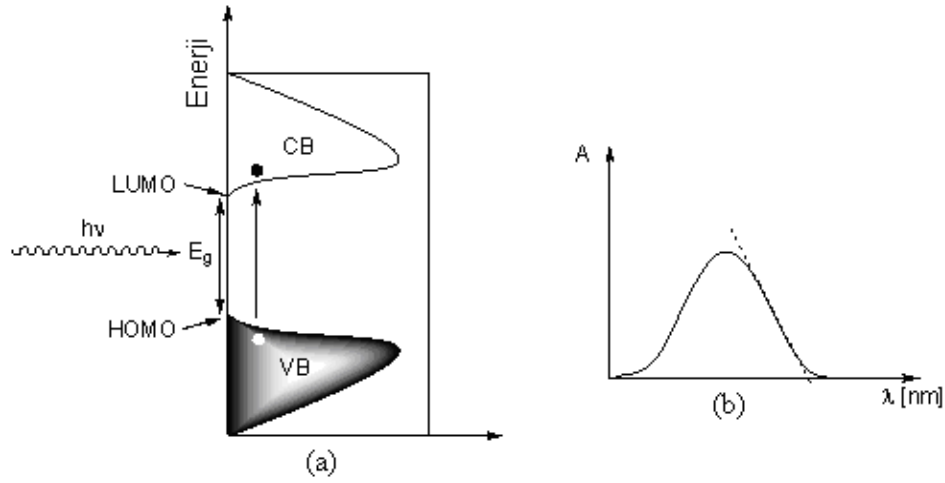
bölgelerinden (örneğin 3-hegzil tiyofen) çeşitli uzunluktaki alkil zincirleri ile süstitüe edilirse polimerlerde zincirler arası mesafenin kontrolü sağlanabilir bu da çözünürlüğü artırıcı etki gösterir (Inganas ve ark., 2003).

Elektro donör ve elektro akseptör gruplar hem polimer zinciri içerisinde hem de zincirler arası etkileşime gireceğinden polimer zincirlerinin elektron yoğunluğu değişecektir. Eğer monomerler elektron çekici gruplar ile (nitro, siyano vb.) süstitüe edilirse bu yapılar monomer üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltır. Buda monomerin temel hal enerji seviyesini düşürür ve daha yüksek potansiyelde yükseltgenmesine neden olur. Bu durum kararlılık ve dayanıklılık problemlerine neden olur. Monomer elektro donör gruplar ile süstitüe edilirse üzerindeki elektron yoğunluğu artacak temel hal enerji seviyesinde artarak yükseltgenme potansiyeli düşecektir. Bu da molekülün daha düşük potansiyelde polimerleşmesine olanak sağlayacaktır. Bahsedilen bu iki etki sayesinde monomer ve polimerlerin band boşluğu değerleri ayarlanabilmektedir. Örneğin politiyofenin literatürde verilen elektrokimyasal band boşluğu değeri 2.0 eV iken, tiyofenin 3,4 konumlarından kuvvetli elektron salıcı etoksi grupları ile süstitüsyonu sonu elde edilen poli(3,4-etilendioksi tiyofen, PEDOT) elektrokimyasal band boşluğu değeri 1.6 eV'a kadar inebilmektedir (Irvin, 1998).

1.2.9. Elektrokimyasal polimerlerin optik ve elektrokromik özellikleri

Doğada bulunan tüm moleküller elektronik yapıları göz önüne alındığında, ışık spektrumunun mör ötesi bölgesinden (UV) kızıl ötesi bölgesine (IR) kadar olan ışığın belli bir bölgeleriyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Görünür bölgede absorpsiyon yapan moleküllerin çoğunun elektrokimyasal ve optik band boşluğu değerleri 0.5 ile 4.0 eV arasında değişmektedir. Moleküle yeteri kadar enerji verilirse temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) bir elektron uyarılır (Şekil 1.4 (a)). Optoelektronik teknoloji için kullanılacak yarı iletken malzemelerde elektronik geçişler önemli bir parametredir. Bu sebeple moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri önem kazanmaktadır (Watkins, 1974). Optik band boşluğu (E_g) molekülde temel halde bulunan bir elektronun LUMO enerji seviyesine uyarılması için en düşük enerji değerini verir bu da spektrumda en düşük enerjili geçişe karşılık gelen yani en yük dalga boyuna çizilen bir teğet ile belirlenir. Bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik bant boşluğu (E_g) değerini verir. İletken polimerlerde molekül içinde konjugasyona değişimine bağlı olarak UV-Vis spektrumda kırmızı ya da mavi bölgeye kaymalar meydana gelebilmektedir. Ayrıca temel enerji düzeyinden (HOMO) uyarılmış enerji düzeyine

(LUMO) geçen elektron, temel hal enerji düzeyine geçerken ışımalı ya da ışımsız olarak geriye döner.



Şekil 1.4. (a) Molekülde temel hal enerji seviyesinde bulunan bir elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal enerji seviyesine geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı

Burada bulunan sonuç dalga boyuna bağlı bir fonksiyon olduğundan birimi nanometre (nm) olarak ölçülür. Bu ölçülen dalga boyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılır.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹), ve λ :dalga boyunu (m) ifade eder. 1eV, $1,602 \times 10^{-19}$ J'e eşittir ve değerler eşitlikte yerine konulduğunda elde edilen aşağıdaki denklem bize bant boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(eV) = \frac{1240.8}{\lambda(nm)} \quad (1.5)$$

Bu yöntemle moleküllerin optik bant boşluğu değerleri hesaplanabilmektedir. Ancak moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ayrı ayrı değerleri hesaplanmamaktadır. Döngüsel voltametri teniğinde belirli potansiyel aralığında moleküllerin elektrokimyasal davranışı incelenir. Bu işlem sırasında gözlemlenen yükseltgenme potansiyelinin onset (başlangıç noktası) değerinden moleküle ait HOMO enerji seviyesi, indirgenme

potansiyelinin onset (başlangıç noktası) değerinden ise molekülün LUMO enerji seviyesi belirlenebilmektedir. Bu tekniğin yarı iletken malzemeler üzerinde etkili bir şekilde uygulanabilmesi için moleküllerin yapısında elektro donör ve elektro akseptör gruplardan en az bir tanesinin bulunması gerekmektedir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden döngüsel voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyeli değerinden HOMO seviyesinin enerjisi, indirgenirken ise LUMO pozisyonuna elektron alacağından döngüsel voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir.

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki denklem kullanılabilir (Cowan, 1970).

$$E_{LUMO} = -e(E_{on}(ind.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük.) - E_{1/2}(Fc) + 4.8) \quad (1.6)$$

Burada; $E_{on}(ind.)$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin onset (başlangıç noktasının potansiyel) değeri, $E_{on}(yük.)$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin onset (başlangıç potansiyeli) değerini verir.

1.3. Işık Yayan Diyotlar (LED)

Artan dünya nüfusu ve buna paralel olarak ortaya çıkan enerji ihtiyacı bilim insanlarını yeni çözüm yolları üretme yoluna götürmektedir. Bunlardan birtaneside üretilen enerjinin verimli ve ekonomik kullanılmasıdır. Bu bağlamda aydınlatma işleminde kullanılacak araçların gelişimi son 30 yıl içerisinde önceki dönemlere oranla çok çok artış göstermiştir. Verimli enerji kullanımı açısından bakıldığında son dönemde en büyük ilgiyi LED tabanlı ürünler göstermektedir. LED sistemler uzun ömürlü, yüksek verimli ve kontrol edilebilir, çok fazla renk seçeneği sunmaları, kolay uygulanmaları ve pazar payının giderek artmasından dolayı çok fazla tercih sebebi olmaktadır.

Günümüzde ticari olarak satışa sunulan LED ışık kaynakları floresan, akkor ve HID (Yüksek yoğunluklu deşarj lambaları- High İntensity Discharge Lamp) ışık kaynaklarıyla yarışabilir duruma gelmiş hatta bir çok alanda onların yerini şimdiden almaya başlamıştır. LED'ler katı hal aydınlatma (SSL- solid state lightning) cihazları olarak bilinmektedirler. Bu malzemeler kendilerine günlük hayatta hatırı sayılır bir yer edinmişlerdir. Ancak optoelektronik sistemlerde kullanılabilmeleri için çeşitli özelliklerinin hala geliştirilmesi

gerekmektedir. LED'ler aydınlatma, görüntüsistemleri, kablolu ve kablosuz iletişim gibi önemli kullanım alanlarına (Trafik ışıkları, havacılık, gösterge panelleri, araba farları, kumanda alıcı vericileri büyük reklam ekranları) sahiptirler.

LED'ler (Light Emitting Diode –Işık yayan diyot) yarı iletken olarak bilinen ışık kaynaklarıdır. Elektrotlar arasına potansiyel uygulanarak LED içinde elektron- boşluk hareketi sağlanarak ışık üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu olay elektroluminans olarak adlandırılır. İlk olarak 1891 yılında silisyum karbid (SiC) sentezlenerek LED'lerin temelleri atılmış, 1907 yılında Henry Joseph Round yaptığı deneylerde silisyum karbid üzerinden akım geçirince sarı bir ışık elde etmiş ve böylece ilk LED ortaya çıkmıştır. İlk üretilen LED'ler, mavi ışık rengine ve yüzde 0.005 verime sahiptirler. Pratik kullanıma uygun LED'ler ise Nick Holonyak tarafından 1962 yılında üretilmiştir. Ancak kırmızı renkte ışık yayan ve 0.001 lm ışık akısı bu LED'lerin üretimleri, yüksek maliyetleri nedeniyle pek fazla olamamıştır. 1985 yılına kadar üretilen LED'ler elektronik göstergelerde ve hesap makinelerinde kullanılmıştır. 1999 yılından sonra ışık akıları, renk özellikleri, ömürleri ve etkinlik değerleri hızla gelişen LED'ler, günümüzde -laboratuvar koşul-larında olsa dahi- birim güç başına 250 lümen ışık akısı verebilecek hale gelmiştir (<http://www.daimonenergy.com/>).

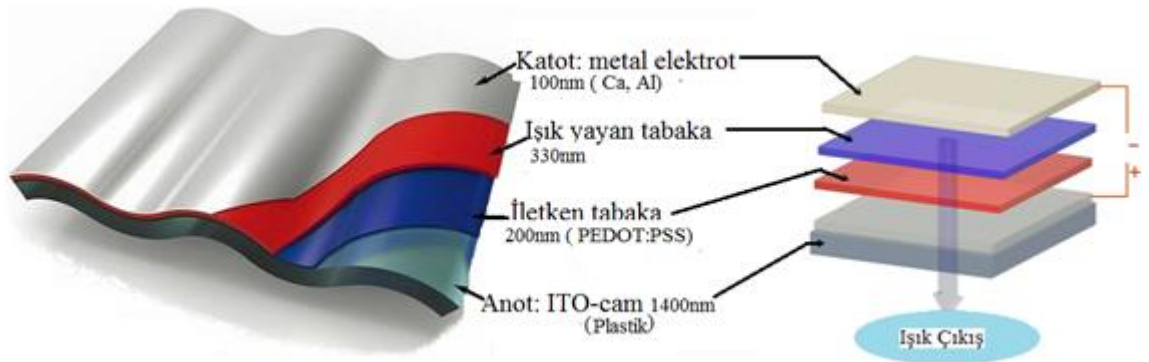
1.3.1. Organik ışık yayan diyotlar (OLED)

Işık yayan diyotlarda inorganik tabanlı maddelerin yerine organik tabanlı yarı iletken malzemelerin kullanılmasıyla organik ışık yayan diot üretimi gerçekleştirilmektedir. Yarı iletken olarak kullanılan malzeme küçük moleküller ya da iletken polimerler olabilir. Organik ışık yayan diyotların tarihsel geçmişi 1960'lı yıllarda organik malzemedan elektrolüminansın gözlenmesine kadar uzanmaktadır (Helfrich ve Schneider, 1965; 1966).

Küçük organik moleküller ya da polimerik malzemeler ile tek veya çok tabakalı OLED üretimi yapılabilmektedir. İlk olarak iletken polimerlerden elektro-lüminesans etki 1990 yılında metalik iki elektrot arasına PPV tek tabakalı cihazdan elde edilmiştir (Holmes ve ark., 1990). Bu cihazda kullanılan ITO kaplı cam şeffaf elektrot cihaz içinde oluşan ışığın dışarı yayılmasına izin verir. Kendi kendine ışık yayabilme, yüksek lüminesans verimi, bütün renk skalasını verebilme, yüksek kontrast, esneklik ve geniş potansiyel aralığı gibi özellikleri yapılarında barındırmaları OLED'leri oldukça cazip hale getirmektedir. Bunun yanında cihaz ömrü renklerin kullanım ömrü (kırmızı: 200 bin, mavi:

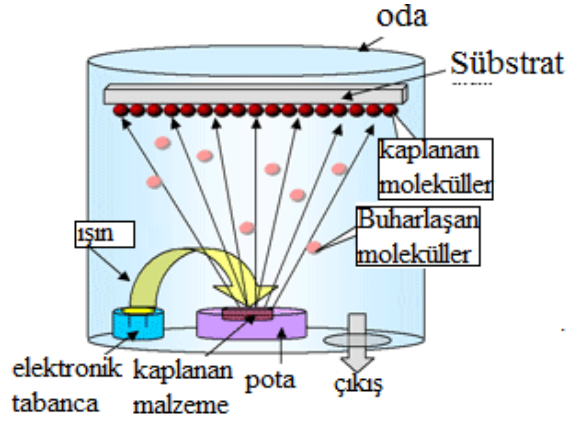
14 bin saat), neme duyarlılık ve yüksek maliyet gibi çeşitli nedenler OLED teknolojisinin dezavantajları olarak görülmektedir. İlk üretilen OLED'lerin ömürleri oldukça kısa olmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalarda beyaz renkli OLED'lerde 20.000 saatlik bir performans elde edilmiştir (Hosokawa ve ark., 2007). Günümüzde elde edilen bu dayanıklılığın ve performansın artırılmasına yönelik çeşitli çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar OLED yapısını oluşturan ideale yakın bir aktif tabakanın üretimi, minimum madde ile maksimum verim eldesini ve şeffaf elektrot (ITO oldukça pahalı bir materyaldir) maliyet ve performansının artırılmasını kapsamaktadır (Leo ve ark., 2006).

Metal bir katot ile şeffaf bir anot elektrot arasına organik yarı iletkenin kaplanmasıyla OLED üretimi gerçekleştirilir. Üretilen bu aracın elektrotları arasında sabit bir potansiyel uygulandığında yapıda bulunan organik maddenin karakteristiğine bağlı olarak bir ışımaya yapılıır. Şekil 1.5'de çift tabakalı bir OLED modeli verilmiştir. Geçirgen elektrotun bulunduğu kısımda cam üzerine kaplanmış ITO bulunur. ITO'nun kullanılmasının iki temel sebebinden birisi şeffaf oluşunun ışık geçişini engellememesi ikincisi ise organik moleküllerin en yüksek enerjili moleküler orbital ile (HOMO) seviyeleri ile önemli ölçüde uyum sağlamasıdır (Shinar, 2004).



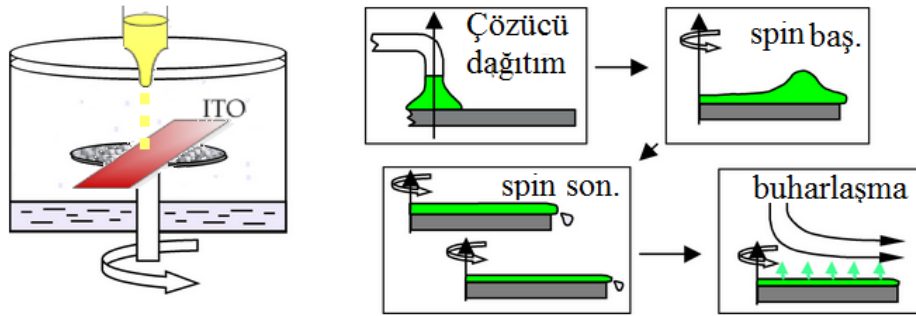
Şekil 1.5. İki tabakalı OLED yapısı

OLED üretiminde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bunlardan ilki OLED yapısında bulunan üst metal elektrotun (katot) temel buharlaştırma ile depolanmasıdır (Şekil 1.6). Yüzey sıcaklığının ve buharlaştırma oranının kontrolü ile istenilen kalınlıklarda ince film yüzeyleri elde edilebilmektedir. Bu tekniğin en önemli avantajı, kaplanan her tabakanın kalınlığının buharlaştırma esnasında hassas olarak kontrol edilebilmesidir. Diğer bir önemli avantajı ise bu yöntemle çok tabakalı ve değişik maskeler kullanarak çok renkli (RGB) OLED cihazları üretmek mümkündür. Karşılıklı yük taşıyıcılarının aktif tabakalar arasında birleşmesi ile foton emisyonu gerçekleşir (Shinar, 2004; Roberts ve ark., 1982).



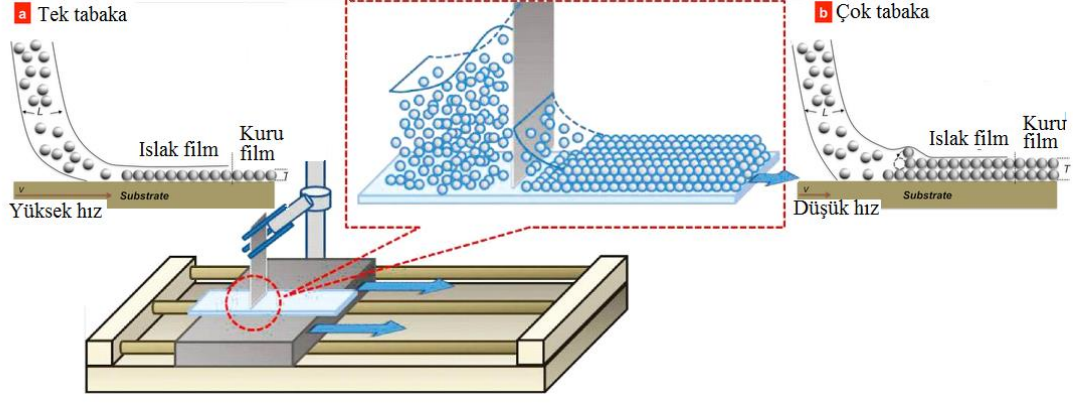
Şekil 1.6. Temal buharlaştırma işlemi

Diğer bir OLED üretim yöntemi ise dönerek kaplama tekniği kullanılarak yapılır. Işıl işlem uygulanan kaplama tekniğinde polimerik maddeler üzerinde istenmeyen reaksiyonlar gerçekleşebildiği için bu yöntemin kullanılması daha sağlıklı olmaktadır. Yüze kaplanacak maddenin uygun çözücünde çözeltisi hazırlanır ve iyice temizlenen sübrat yüzeyine homojen bir şekilde ilave edilir. Kaplama hızı ve çözelti konsantrasyonu ile film kalınlıkları ayarlanabilmektedir ancak çözücü seçimi, dönme hızı, çözelti konsantrasyonu ve ortam sıcaklığı film oluşumunu etkiler, kalın filmler elde edilememektedir (Şekil 1.7) (Shinar, 2004; Usluer, 2010)



Şekil 1.7. ITO yüzeyine dönerek kaplama işlemi

Dönerek kaplamada elde edilemeyen kalınlıktaki filmler için neşter kaplama (Doctor blade) yöntemi uygulanır. Polimer çözeltisi yüzeye uygulanarak 100 nm den daha kalın filmler elde edilebilir. Diğer bir avantajı ise işlem sırasında madde kaybının az olmasıdır (Shinar, 2004; Usluer, 2010)

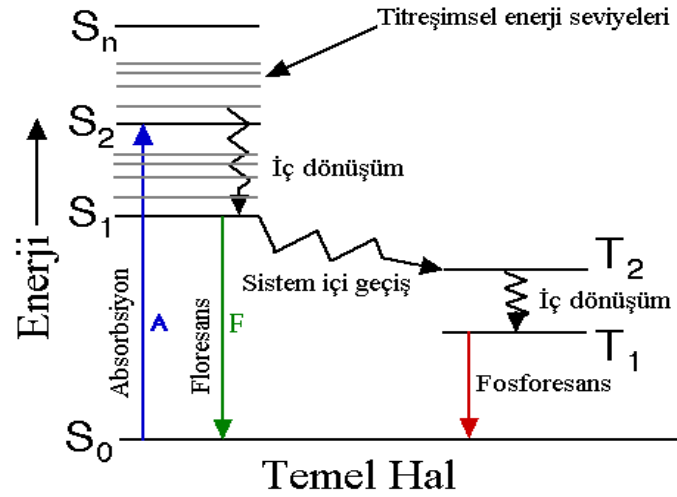


Şekil 1.8. Neşter kaplama (Doctor blade) yöntemi ile a) tek tabaka b) çok tabaka film oluşumu

1.3.2. OLED çalışma prensibi

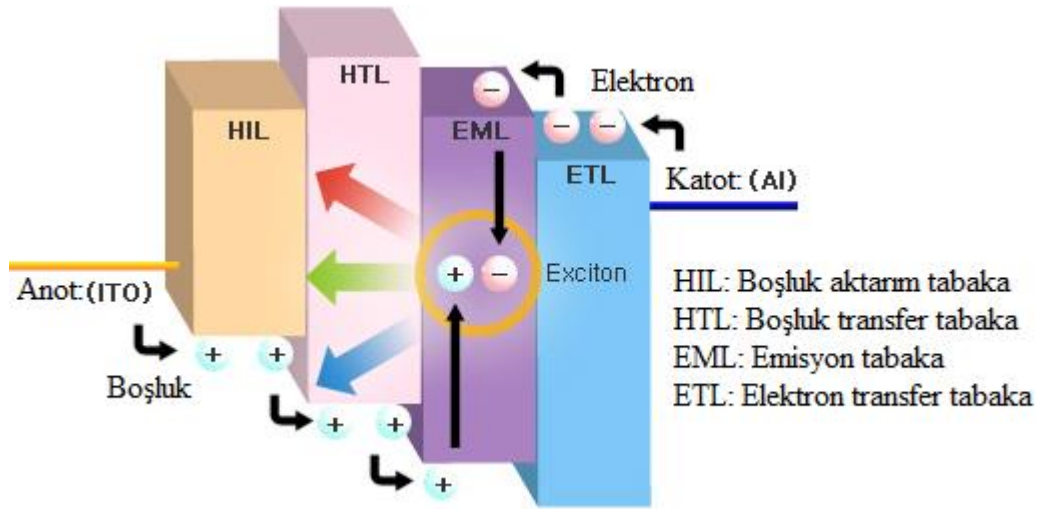
Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan değerlik elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine transfer olması olayıdır. Bu uyarılmış enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel enerji seviyesine olabilir. Foto fiziksel olaylar, uyarılmış haller arasında veya temel hal ile uyarılmış haller arasında gerçekleşen elektron transferleri olarak tanımlanır.

Elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu sonucu uyarılmış hale geçen molekülün, uyarılmış halden temel hale geçmesi için takip edeceği iki yol vardır. Bunlardan birincisi ışımasız bir geçiş olup, sistem uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşmesi sonucu ısı şeklinde verir. Bu ısı, ortamın sıcaklığını arttıracak kadar olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini arttırır. İkincisi ise uyarılma enerjisinin dışarıya ısıma şeklinde verilmesi olarak bilinen lüminesans olayıdır. Lüminesans, temel halin ve uyarılmış halin elektronik yapısına göre floresans ve fosforesans olarak gerçekleşir. Floresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale, fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan ışımali geçişleri temsil etmektedir. Molekülün elektromanyetik radyasyonu absorplaması sonucu oluşacak foto fiziksel prosesler Şekil 1.9’ da Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Jablonski diyagramı

OLED materyalinde floresans olayı katottan (LUMO) bir elektron ve anottan (HOMO) boşluk enjeksiyonu (radikal katyon) ile yük taşıyıcıların birbirini yakalaması ve uyarılmış elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşme süreciyle (electron-hole recombination) meydana gelmektedir. OLED'lerin çalışmasında önemli bir nokta da $e^- h^+$ çiftinin kontrolüdür. e^- lar ve h^+ lar emisyon tabakasında eşit oranlarda karşılaşmalıdırlar.

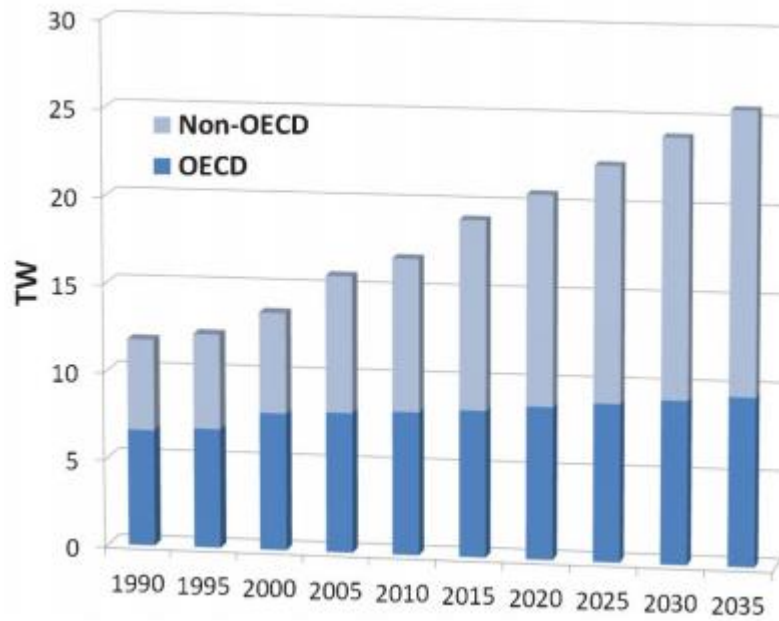


Şekil 1.10. OLED çalışma prensibi

1.4. Organik Fotovoltaikler (OPVs)

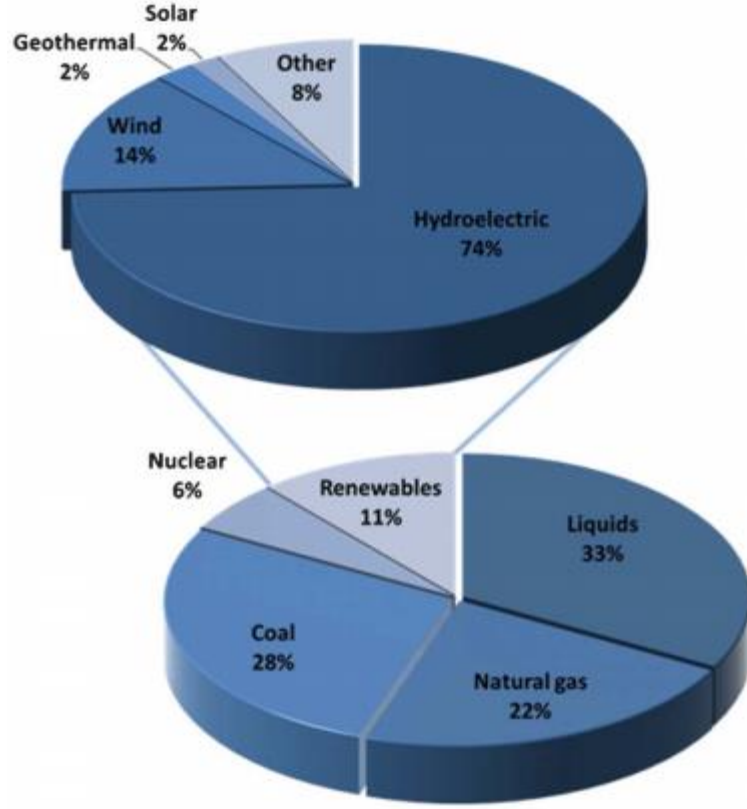
Küresel enerji talebi sanayi devriminden günümüze kadar artarak devam etmektedir. Sanayinin hızlı gelişimi ve artan nüfus küresel kaynakların limitini zorlamaktadır. Şirketlerin ekonomik aktiviteleri, hızlı büyüme ve artan CO₂ emisyonu çevre ve canlı sağlığı açısından büyük sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Enerji artık yaşadığımız gezegende hemen hemen her alan için hayati önem taşıyan bir durum haline gelmiştir. Ayrıca gelişmekte olan ülkelerde artan enerji ihtiyacı sebebiyle büyüyen enerji sorununa katkıda bulunmaktadır. Enerji olmadan geleceğe dönük planların yapılması pek olası görünmemektedir(<http://www.iea.org/>).

Günümüzde 18 TW olan enerji gereksiniminin 2035 yılında 25TW'ın üzerine çıkacağı düşünülmekte 2050 yılında ise yaklaşık 30TW olacağı öngörülmektedir ki bu değer bugünkü kullanım değerinin yaklaşık 2 katına karşılık gelmektedir (Şekil 1.11)



Şekil 1.11.1990- 2035 yılları arasında küresel enerji ihtiyacı

Doğal gaz (%22), kömür (%28), petrol (%33), nükleer (%6) ve yenilenebilir enerji (%11) sahip olduğumuz ve aktif olarak kullandığımız enerji kaynaklarıdır. Günümüzde tüketilen enerjinin %80'den fazlasını fosil yakıtlar oluşturmakta ve bunun yanında yenilenebilir enerji kaynağı kullanımı ise %11 ile sınırlı kalmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde ise %74'lük dilimiyle hidroelektrik enerji oluşturmakta bunu %14 ile rüzgar enerjisi takip etmektedir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Küresel Enerji Kaynakları (2013)

Fosil yakıtlar yaklaşık 200 yıldır sanayinin gelişimine büyük katkı sağlamış bu nedenle alışlagelmiş kullanım ve üretim söz konusudur ve maliyetin düşük olması hala kullanımı cazip halde tutmaktadır. Ancak bu cazibe fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olduğu gerçeğini ortadan kaldırmamaktadır. Ayrıca aktif kullanım çevre ve insan sağlığı için giderek artan olumsuz sonuçlar doğurmaya devam etmektedir ki günümüzde en çok üzerinde durulan hususlardan bir tanesi de küresel ısınmadır (You ve ark., 2013).

Bu kullanımın yanında nükleer enerjide %6'lık bir kullanım alanına sahiptir. Maliyetli bir enerji üretim yöntemi olduğu kadar üretim basamaklarının kontrolü de zordur. Nükleer enerjinin kullanılmaya başlandığı andan itibaren herkesin hala hafızalarında olan büyük çevresel felaketler (1979 Three mile adası, 1986 Çernobil ve 2011 Fukishima) meydana gelmiştir. Bu felaketlerin etkileri uzun yıllardır devam etmekte ve edeceği de açık bir gerçektir.

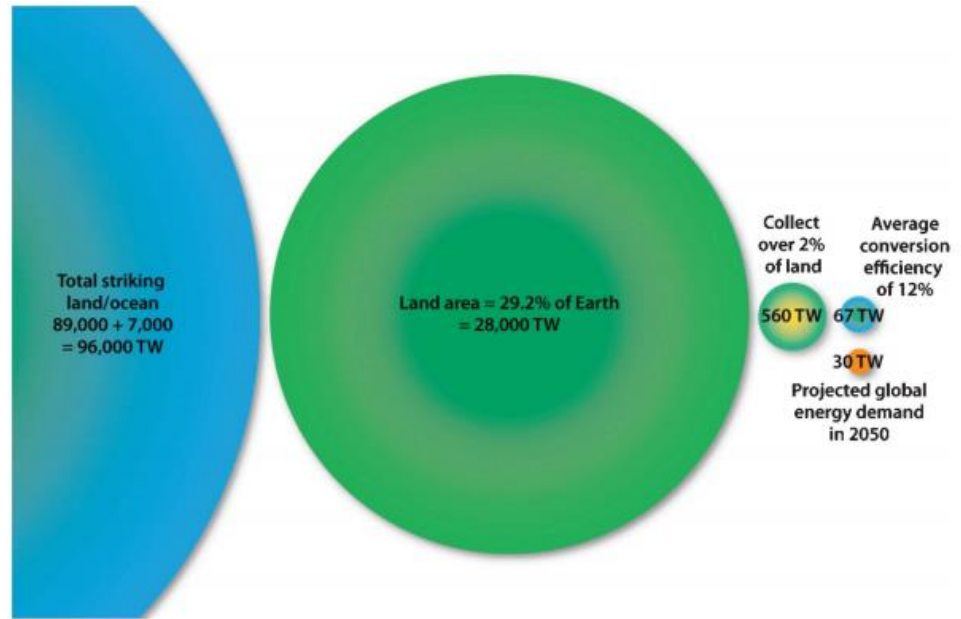
Bu kaynakların yanında yenilenebilir enerji kaynakları hayatımızda oldukça az yer tutmaktadır. Bu kaynakların kullanımı ve yaygınlaştırılması konusunda onlarca sebep üretilebilirken bu kadar sınırlı düzeyde kalmasının en temel sebebi enerji üretimi ve tüketimi konusunda büyük ekonomilerin ve şirketlerin (yükselen ekonomik dinamikler)

aktif rol almasıdır. Öncelikle bu grubun enerji talep politikalarında değişimlerin meydana gelmesi gerekmektedir. 2050 yılına kadar çevresel, ekonomik ve insan sağlığı açısından yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin oldukça artması düşünülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının hemen hemen hepsi doğadan rahatlıkla karşılanabilmektedir. Bunlar içinde hidroelektrik santrallerinden 1TW, rüzgar panellerinden maksimum 6TW enerji elde edilebilmektedir. Jeotermal, okyanus dalgaları ve bio kütleden elde edilebilecek maksimum enerji potansiyeli 1.2 TW ile sınırlı kalmaktadır. Bu veriler dikkate alındığında 2050 yılında gerekli olan enerji ihtiyacının (30TW) 8 TW'lık bir kısmı karşılanmış olmaktadır (Williams ve ark., 1992).

1.4.1. Güneş enerjisi

Araştırmacılar güneşin dünya yüzeyine gezegenin bir yıl boyunca ihtiyacı olan enerjiyi bir gün içerisinde gönderdiğini belirtmektedirler. Enerjinin miktarı Şekil 1.13'te şematik olarak gösterilmektedir.

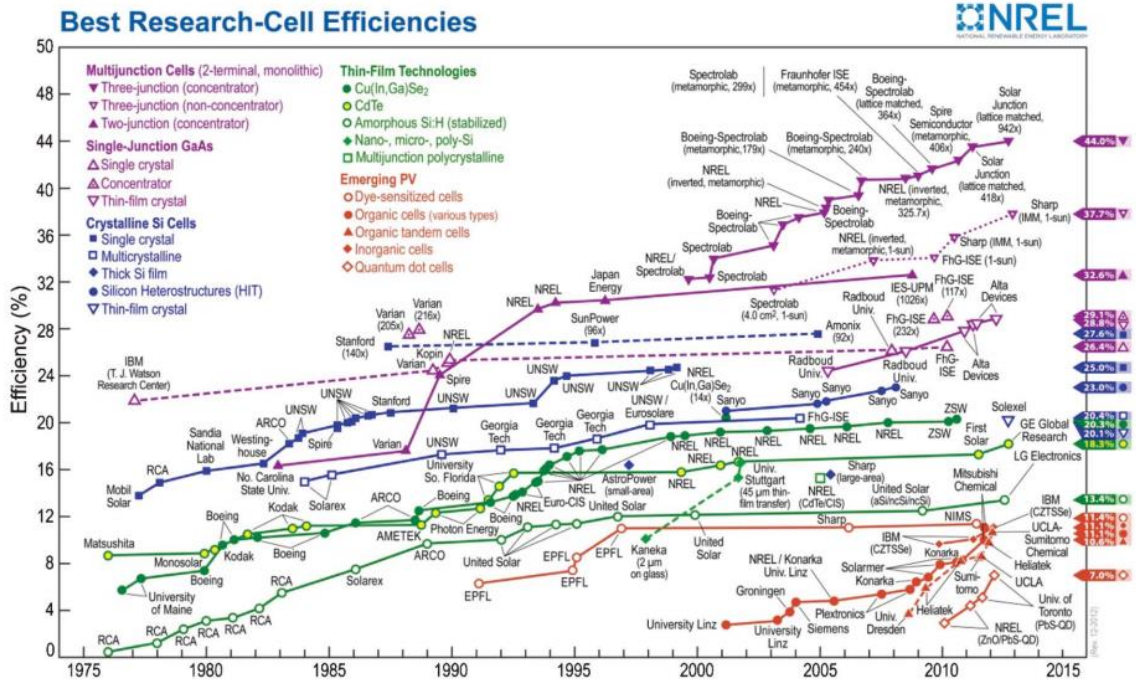


Şekil 1.13. Bir günde dünya üzerine gelen güneş enerjisi ve bu enerjinin dağılımı

Karaya yüzeyine düşen enerji miktarı 28000 TW olarak verilmektedir. Bu enerjinin yaklaşık %2'lik bir kısmı toplanabilmektedir (Queisser, 1961). Toplana bu enerjinin ise %12'lik bir kısmı (67 TW) etkili bir şekilde kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında güneşin tek başına dünyanın ihtiyaç duyduğu enerjiyi rahatlıkla karşılayabileceği düşünülmektedir (Jacobson, 2011). Günümüzde güneş ve rüzgar enerjisinin kullanımı giderek artmaktadır ancak bu enerji türleri kuvvetli rüzgar ve etkili

güneş ışığı altında kullanılabilir. Enerji üretim tekniklerinin yanında depolama tekniklerinin de geliştirilmesi gerekmektedir.

Fotovoltaikler güneş enerjisini toplayabilmek için çeşitli materyallerden üretilen cihazlardır. Bu cihazlar içerisinde silikon tabanlı güneş hücreleri hatırı sayılır bir yüzde ile lider konumdadırlar (Şekil 1.14). Ancak bu tür fotovoltaiklerden enerji üretimi oldukça maliyetli olmaktadır. Yüksek saflıkta silikon üretiminin zor ve maliyetli olması bu türün geniş alanlara uygulanmasını kısıtlamaktadır. Son yıllardaki eğilim silikon tabanlı güneş hücrelerinin üretim maliyeti ve prosesindeki zorluğunu betaraf edebilecek yeni teknolojilerin geliştirilmesine yönelik çalışmaları kapsamaktadır. Bu yeni malzeme türü çevreye karşı duyarlı, esnek, geniş absorpsiyon kapasitesi ve düşük maliyet barındıran yeni tür elektronik cihazlardır.



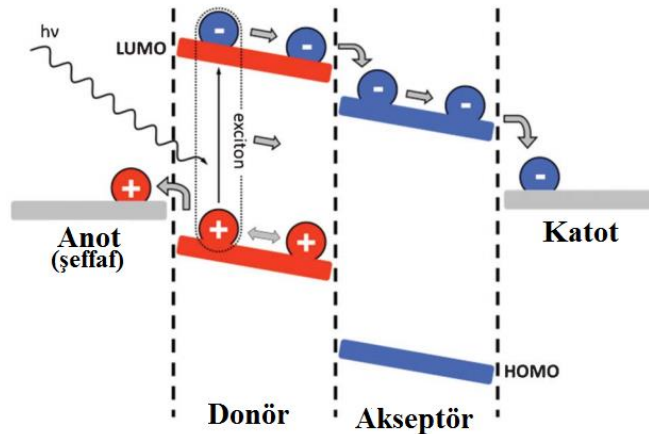
Şekil 1.14. 1976-2015 yılları arasında çeşitli organik fotovoltaik türlerde güç dönüşüm etkinliği (<http://www.nrel.gov/>)

1990'lı yılların başından itibaren organik fotovoltaik teknoloji gelişim göstermektedir. Temel ilke olarak daha yüksek verimli ve düşük fiyat performansı sağlayan güneş hücrelerinin üretimi benimsenmektedir. Bu yönde yapılan çalışmalarda 2012 yılı itibari ile %11.04'lik bir verime ulaşılmıştır (Velosa ve ark., 2011). İlerleyen yıllarda bu parametrelerin giderek daha da iyileştirileceği düşünülmektedir. Silikon güneş

pilleri özel üretim koşulları ve yüksek maliyetleri sebebiyle büyük sorun teşkil etmektedirler (Buonassisi ve ark., 2012).

1.4.2. Organik fotovoltaikler

Organik fotovoltaiklerin çalışma prensipleri diğer güneş hücrelerinden farklılık göstermektedir. İnorganik tabanlı fotovoltaiklerde foton absorblanınca serbest yük taşıyıcılar (elektron ve boşluk) oluşturulur. Organik moleküller genelde düşük dielektrik sabiti değeri gösterirler ve foton absorblanması sonucu oluşan elektronlar ile boşluklar (hole) arasındaki yük geçişleri çok açık değildir. Foton ile uyarılma sonucu elektron ve boşluk (hole) nötral basamakta eksiton olarak bilinen bir çift oluşturur. Organik fotovoltaiklerden etkili bir şekilde yararlanmak için bu çiftlerin mümkün olduğunca ayrılması (ışığın elektrik enerjisine dönüşümünde çok önemli bir basamak) gerekmekte ve bu halin mümkün olduğunca kararlı kalması (elektronların bir elektrottan diğerine göç edebilmesi için) istenilmektedir. Uyarılma durumunda karanlık elektron transferi olarak adlandırılan istenmeyen elektronik geçişlerin önlenmesi ya da mümkün olduğunca yavaşlatılması gerekmektedir. Bu durumu sağlamak için üretilen güneş hücrelerinde aktif tabakada elektron salıcı (donör) ve elektron çekici (akseptör) gruplar bir arada kullanılmaktadır. Donör molekülün HOMO enerji düzeyinden donörün LUMO enerji düzeyine uyarılan elektron moleküller arası transfer ile akseptör molekülün LUMO enerji seviyesine transfer edilir (Şekil 1.15).

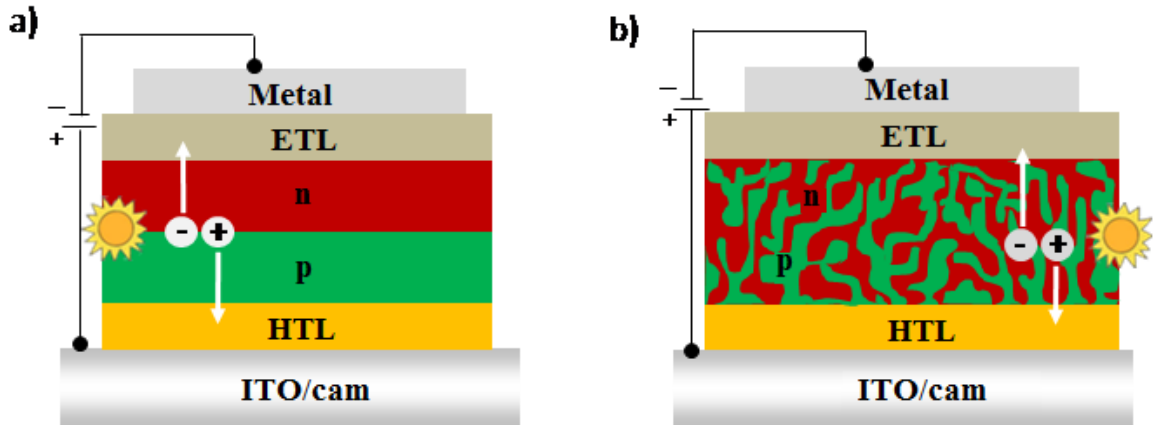


Şekil 1.15. Donör-akseptör tipi güneşpili elektron transfer mekanizması

Bir organik fotovoltaikten alınan maksimum potansiyel (open circuit) donörün HOMO enerji düzeyi ile akseptörün LUMO enerji düzeyi arasındaki fark ile doğru orantılıdır. Deneysel sonuçlar bu farkın 0.6 eV'dan büyük olması gerektiğini

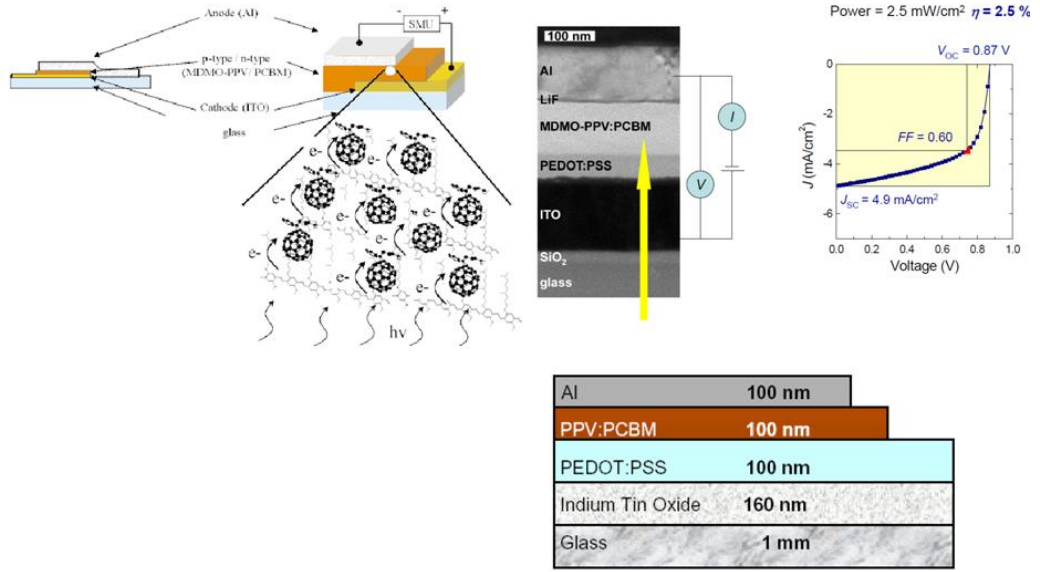
göstermektedir (Janssen ve ark., 2010; Nelson ve ark., 2002). Diğer taraftan optik özellikler de aktif tabakanın HOMO enerji düzeyi ile LUMO enerji düzeyi arasındaki farktan etkilenmektedir. Fotovoltaik hücrelerde yük dağılımı tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir. Bu pilin performansı için önemli bir sorun teşkil etmekte ve bu konu üzerinde son dönemlerde oldukça fazla araştırma yapılmaktadır. Organik malzemelerin ucuz oluşu, kolay üretilebilir olması ve esnek özellikte olması onları cazip hale getirmektedir. Çift tabakalı güneş hücresi, polimerik tabanlı fotovoltaik teknolojiye atılmış ilk adımdır (Zhang, 1993). Donör-akseptör temas yüzeyinin sınırlılığı ve aynı zamanda eksiton difüzyon aralığının etkili yük dağılımı için çok fazla olmasından dolayı (ideal hal= 10-20 nm) bulk-heteroeklem polimerik güneş hücreleri bu durumun çözümü ideal bir yaklaşım olarak düşünülmüştür.

Organik güneş hücreleri aktif tabakanın yüzeylere kaplanma durumuna göre çift tabaka heteroeklem ve bulk heteroeklem şeklinde iki farklı şekilde hazırlanabilmektedir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Çift tabaka heteroeklem güneş pili yapısı a) iki tabaka heteroeklem b) bulk heteroeklem

Tang'ın 1986 yılındaki raporuna göre çift tabakalı güneş hücrelerindeki en önemli gelişmelerden birisi gerçekleştirilmiştir. Bakır ftalosiyenin ve tetrakarboksilik asit türevleriyle üretilmiş olan güneş hücresinde %0.95 verim elde edilmiştir. İlgili çalışmalar, 1992 yılında Sarıçiftçi'nin "konjuge polimerlerden fullerenlere ultra hızlı ışık etkili yük transferi" isimli makalesiyle büyük bir ivme kazanmıştır. Bu çalışmada %2.5 gibi bir verim elde edilmiştir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. PPV-PCBM bulk heteroeklem güneş pili şeması

Yapılan çalışmalarda eksiton ayrışmasının ara yüzeylerde daha fazla gerçekleştiği görülmüştür. Buna karşın etkili bir absorpsiyon için aktif tabakadaki film kalınlığının en az 100 nm olması gerekmektedir (Geens ve ark. 2002). Bu nedenle aktif tabakaların birlikte kaplanarak genişletilmiş ara yüz oluşturulması çalışmaları 1990'lı yıllarda başlamıştır. Yu ve çalışma grubu MEH-PPV ile C₆₀ kullanarak ürettiği pilden %2.9 verim almış ardından Muntens ve grubu (6,6)-fenilC₆₁ bütirik asit metil ester (PCBM), elektron verici malzeme de başka bir PPV türevi, poli-[2-(3,7-dimetiloktiloksi)-5 metiloksi]-*p*-fenilenvinilen (MDMO-PPV) kullanarak ürettiği pilden %3 verim almayı başarmışlardır (Mullens ve ark., 1995; Munters ve ark., 2002).

Son dönemlerde organik fotovoltaikler üzerine yapılan çalışmalarda oldukça iyi verimler elde edilmeye başlanmıştır. Aktif tabaka morfolojisinin kontrolü bu verimlerin elde edilmesinde önemli bir yer tutmaktadır (Hoppe ve ark., 2004). Faz dağılımının ideale olması çözücü türü, termal buharlaştırma koşulları, çözünürlüğe ve donör-akseptör karışma oranına bağlıdır. PPV'in dayanıklılık problemi ve yetersiz ışık absorpsiyonu gibi bazı dezavantajlarından dolayı, fotovoltaik teknolojide poli(3-hekziltiyofen) (P3HT) bundan sonraki yıllarda daha fazla önem kazanmıştır (Sarıçiftçi ve ark., 2003). P3HT ile pillerde yük dönüşüm etkinliği %4-5 civarına kadar çıkartılabilmektedir (Yang ve ark., 2012; Li ve ark., 2010).

Özellikle fotovoltaik teknolojide akseptör olarak kullanılan ve günümüze kadar yapılan çalışmalarda ciddi bir alternatifi olmayan çözünebilir C₆₀-fulleren türevi (PCBM)

ile iyi bir faz ayrımı göstermesinden dolayı, P3HT oldukça kullanışlı bir polimerdir (Şekil 1.18) (Brabec ve ark., 2009).

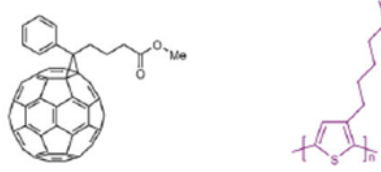
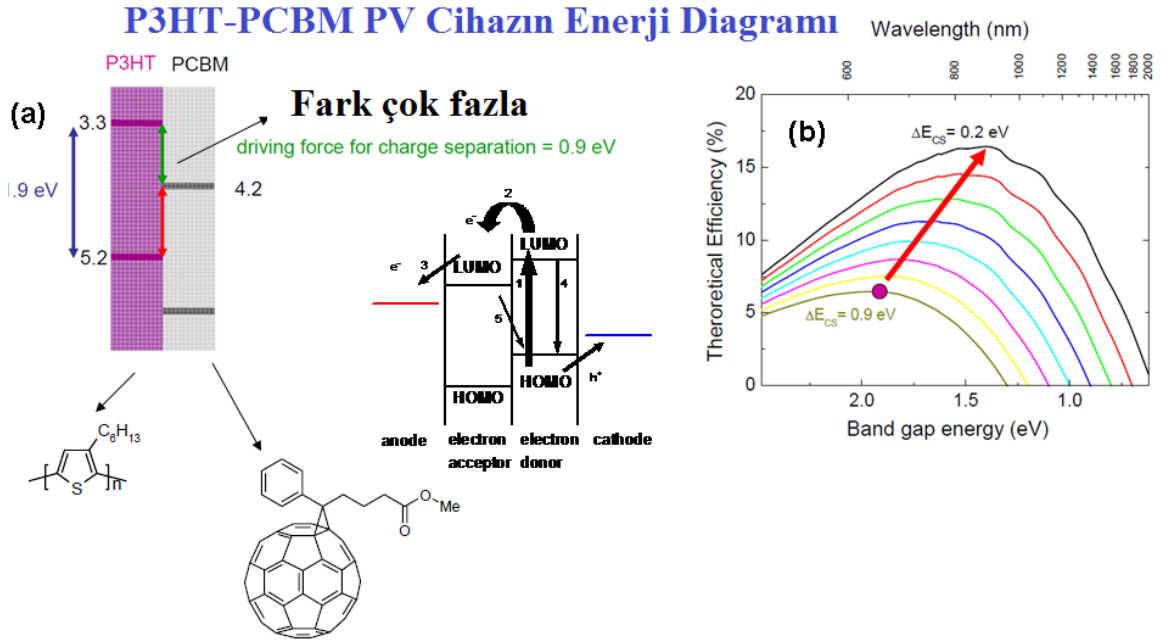


Table 1. Nonexhaustive survey of reports focusing on photovoltaic devices based on P3HT:PCBM blends.

Year	P3HT Provider	M_w [g mol ⁻¹]	Ratio to PCBM (weight)	Layer thickness [nm]	Solvent	Annealing time [min]	Annealing Temp. [°C]	Max EQE [%]	V_{oc} [V]	FF	J_{sc} [mA cm ⁻²]	Eff [%]	Light intensity [mW cm ⁻²]	Ref.
2002	–	–	1: 3	350	–	–	–	76	0.58	0.55	8.7	2.8	100	[24]
2003	–	–	–	110	DCB	4	75	70	0.55	0.6	8.5	3.5	80	[25]
2004	Rieke	–	1: 2	350	CB	4	75	65	0.54	0.37	15.2	3.1	100	[26]
2005	Rieke	100 000	1: 1	70	DCB	60	120	58	0.615	0.61	7.2	2.7	100	[27]
2005	Merck	11 600	1: 1	–	CB	15	140	58	0.61	0.53	9.4	3.0	100	[28]
2005	–	–	1: 1	63	DCB	10	110	–	0.61	0.62	10.6	4.0	100	[29]
2005	Rieke	–	1: 1	220	DCB	10	110	63	0.61	0.67	10.6	4.4	100	[30]
2005	Aldrich	87 000	1: 0.8	–	CB	5	155	–	0.65	0.54	11.1	4.9	80	[31]
2005	Rieke	–	1: 0.8	–	CB	30	150	–	0.63	0.68	9.5	5.0	80	[32]
2006	Merck	21 100	1: 1	175	CB	120	140	70	0.6	0.52	12	4.4	85	[33]
2006	–	–	1: 0.8	–	CB	10	150	88	0.61	0.66	11.1	5.0	90	[2]
2006	Rieke	–	1: 1	320	DCB	10	110	82	0.56	0.48	11.2	3.0	100	[34]
2008	Rieke	–	1: 1	220	DCB	10	120	87	0.64	0.69	11.3	5.0	100	[118]

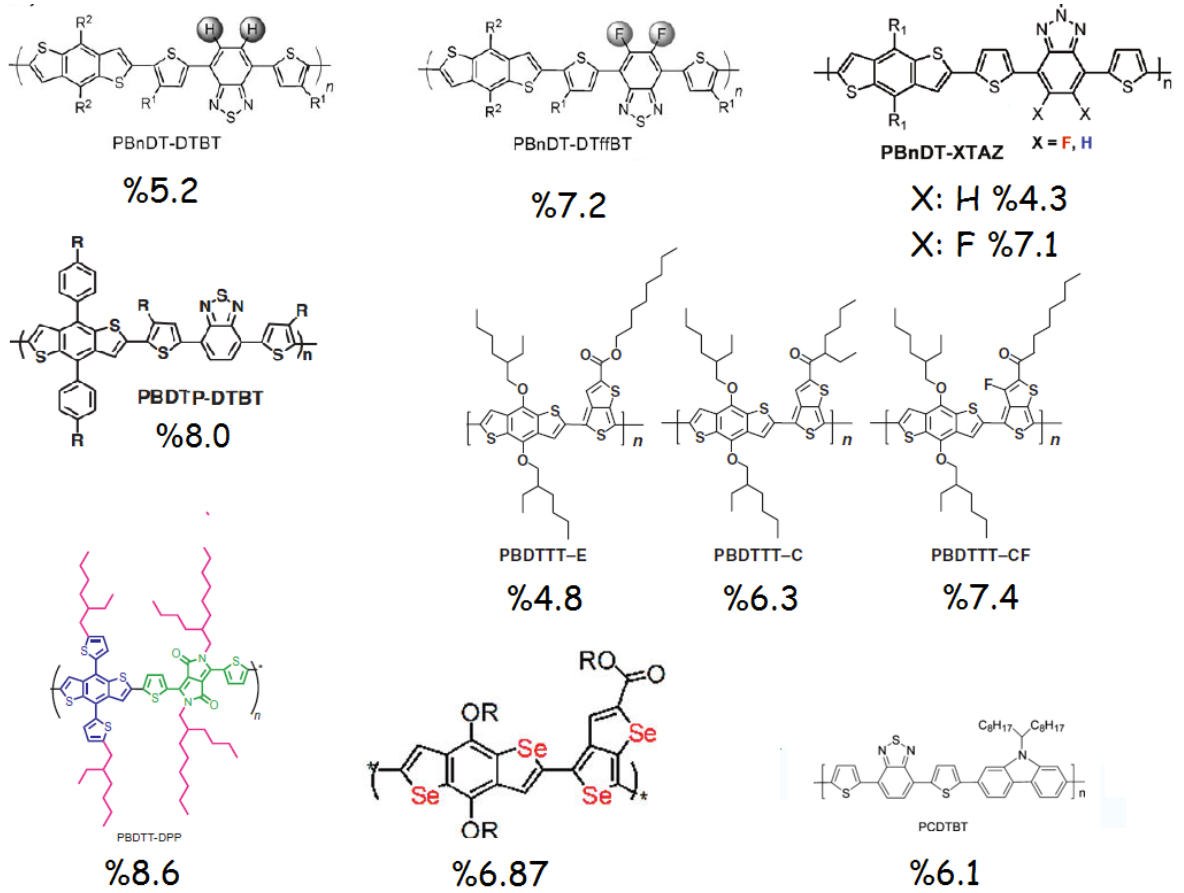
Şekil 1.18. Literatürdeki P3HT-PCBM fotovoltaik cihaz performansları

P3HT' in fotovoltalılık teknolojide kullanımını sınırlayan en önemli iki problemden birincisi, akseptör tabakada kullanılan PCBM' in LUMO seviyesi ile P3HT' in LUMO seviyesi arasındaki farkın etkili elektron transferinin gerçekleşebileceği aralık olan 0.2-0.3 eV civarından oldukça yüksek (0.9 eV) olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 1.19-a). İkinci problem ise, güneş ışığını yeterince absorplayamaması olarak gösterilebilir. Güneş ışığı absorpsiyonu 800-850 nm civarına kadar aktif olduğu halde P3HT bu ışığın film yüzeyinde 650 nm' ye kadar olan kısmını absorplayabilmektedir. Bu da fotovoltaik verimliliği oldukça sınırlayan bir durumdur (Brabec ve ark., 2009; Schilinsky ve ark., 2002; Padinger ve ark., 2003) (Şekil 1.19 -b).



Şekil 1.19. P3HT-PCBM fotovoltaik cihaza ait enerji diyagramı (a) ve ışık absorpsiyonunun teorik olarak verim üzerine etkisi b) fotovoltaik verim

Bu iki problemin çözümü için düşük bant boşluğuna sahip donör-akseptör tipi polimerlerin kullanımı büyük önem kazanmıştır. İlk olarak 2000’li yıllarda bu tür polimerler fotovoltaik teknolojide kullanılmaya başlansa da, ilk verimler ancak %1 civarında kalmıştır (Brabec ve ark., 2002; Janssen ve ark., 2001; Wudl ve ark., 2005). Daha sonra polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımlarının iyileştirilmesi ve buna bağlı olarak fotovoltaik hücrede aktif tabakanın morfolojisinin optimizasyonu, HOMO-LUMO seviyelerinin PCBM’e göre uyumlu hale getirilmesi ve daha fazla ışık absorpsiyonu sağlanması ile günümüzde %8-9 gibi yüksek verimlere ulaşılmıştır. Bu verimler literatürde etki faktörü yüksek ve tüm bilim camiası tarafından kabul edilen dergilerde yayımlanmıştır. Şekil 1.20’de bazı yüksek verimli donör-akseptör polimerlerin yapıları görülmektedir.



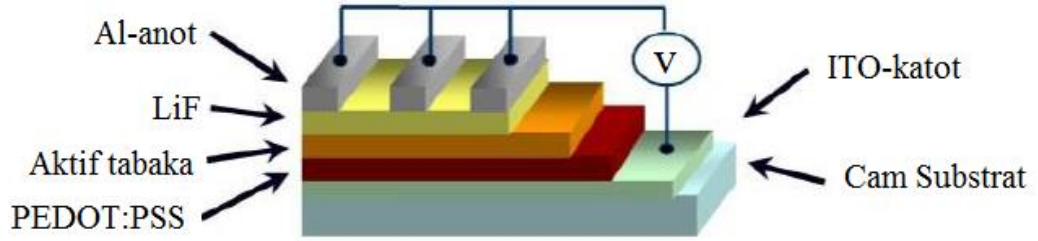
Şekil 1.20. Bazı yüksek verimli donör-akseptör polimerlerin yapıları

Organik fotovoltaiklerde dikkate değer bir gelişme yüksek performanslı donör özellik gösteren küçük (small) moleküller üzerine olmaktadır. Son yıllara kadar iletken polimerler bu alanı oldukça fazla domine etmektedirler ancak son zamanlarda yapılan çalışmalarda küçük moleküller konjuge polimerlere önemli bir rakip olarak ortaya çıkmıştır (Bazan ve ark., 2013). Başlarda çözünürlük problemleri bu moleküllerin OPV uygulamalarını maliyetli ve zahmetli hale getirmektedir fakat son yıllarda çözünür moleküllerin sentezi ile beraber bu sorunlar yavaş yavaş aşılmaya başlanmış ve yapılan cihaz optimizasyonları ile %7 gibi verimler elde edilebilmiştir (Heeger ve ark., 2012).

1.4.3. Güneş hücresi üretimi ve karakterizasyonu

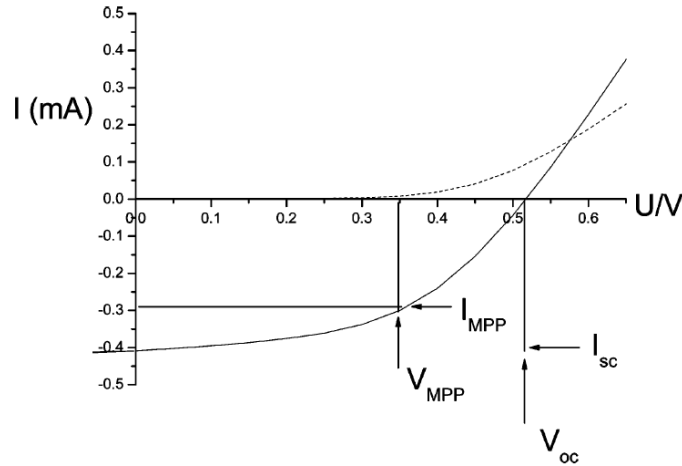
İki farklı elektrot arasına yerleştirilmiş bir yarı iletken ile basit bir güneş hücresi üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu hücrede her iki elektrot türünde (anot ve katot) İTO/cam veya polietilen elektrotlar kullanılabilir. Polietilen elektrotlar esnek pil üretimine olanak sağlar ancak oksijene karşı duyarlılıklarından dolayı uzun vade de karşımıza dayanıklılık problemleri çıkarmaktadırlar. Güneş hücresi üretilirken saydam elektrot

yüzeyi 100-200 nm kalınlığında indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanır. Bu yüzey üzerine iletken tabaka olarak 100 nm kalınlığında poli(3,4-etilendioksi tiyofen):polistrensülfonikasit (PEDOT:PSS) tabakası ile kaplanır. Bu işlem ile ITO elektrotun enerji seviyesi -4.7 eV'dan -5.0 eV'a çekmektedir. Bu tabakanın üst kısmına fotoaktif tabaka döner kaplama veya termal buharlaştırma tekniği ile kaplanır. Negatif elektrot olarak metal tabaka (Al, Ca, Au) 10-100 nm kalınlığında vakum altında en üste kaplanarak basit bir fotovoltajik pil üretimi gerçekleştirilmiş olunur (Parker, 1994). Metal ile organik tabaka arasında iyi bir elektriksel etkileşim için organik tabaka üzerine termal kaplama ile 1 nm kalınlığında lityum florür tabakanın kaplanması avantajlı olduğu bulunmuştur(Sarıçiftçi, ve ark., 2002).



Şekil 1.21. Tek tabakalı bir güneş hücresinin yapısı

Karanlıkta ve aydınlatma altında güneş pili akım gerilim karakteristikleri Şekil 1.21.'de görülmektedir. Karanlık anında neredeyse meydana gelen akım yoktur. Aydınlatma altında cihaz güç üretmeye başlar.



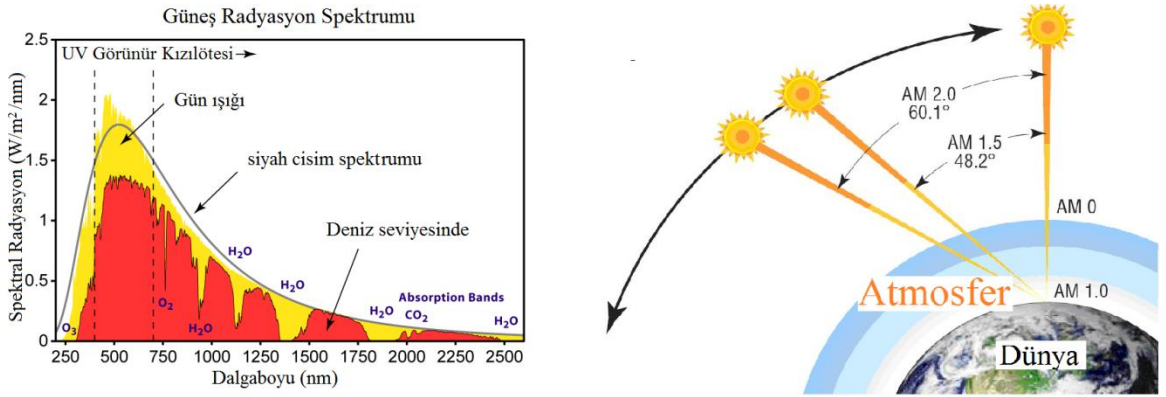
Şekil 1.22. Organik güneş piline ait akım- voltaj (I-V) grafiği

Maksimum güç noktasında akım ve gerilim en büyük değerlere ulaşır (Sarıçiftçi, 2004). Güneş pilinin güç dönüşüm verimi 1.7 ve 1.8'de eşitliklerden hesaplanabilir.

$$\eta_e = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (1.7)$$

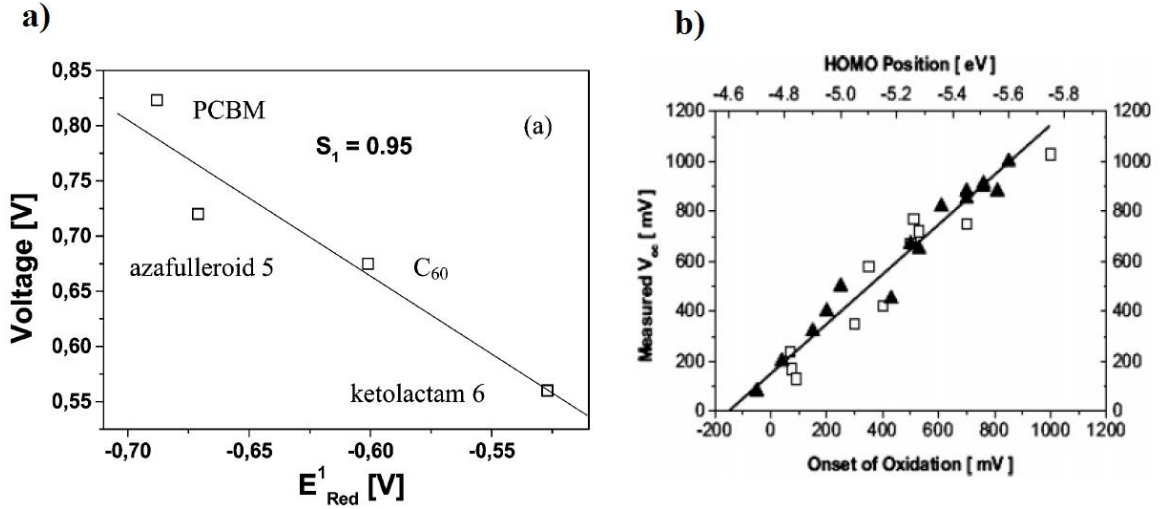
$$FF = \frac{I_{mmp} \cdot V_{mmp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.8)$$

Burada V_{oc} açık devre voltajı, J_{sc} kısa devre akımı, FF dolun faktörünü ve P_{in} de gelen ışık yoğunluğunu simgelemektedir. Bu ışık yoğunluğu $48.2^\circ C$ ile yer yüzüne gelen güneş ışığına göre 1000 W/m^2 spektral yoğunluk dağılımına spektrumuna göre standartlaştırılır buda AM 1.5 spektrum olarak bilinir (Meissner, 2000). I_{mmp} ve V_{mmp} maksimum güç noktasındaki akımı ve voltajı gösterir.



Şekil 1.23. Güneş radyasyon spektrumu

Açık devre voltajı genellikle iki metal elektrot arasındaki çalışma fonksiyonu olarak belirlenir (Parker, 1994). Bununla birlikte organik güneş hücrelerinde açık devre voltajı cihazda yer alan iki yük taşıyıcının donör (HOMO enerji seviyesi) ve akseptör (LUMO enerji seviyesi) molekülün enerji seviyelerinin farkından belirlenir. Brabec ve grubu açık devre voltajının farklı fulleren C_{60} türevlerinde indirgenme potansiyeline bağlı olarak doğrusal bir korelasyon gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca Scharber ve grubu 26 farklı donör yapıdan oluşan heteroeklem güneş pili üzerinde açık devre voltajı üzerinde çalışmalar yapmıştır (Scharber, 2006; Brabec, 2001).



Şekil 1.24. a) C_{60} türevleri b) farklı heteroeklem güneş pillerine ait V_{oc} sonuçları

Kısa devre akımı organik yarı iletkende fotoindüklenmiş yük taşıyıcı yoğunluğu ve şarj taşıyıcı kapasitesi ile belirlenir.

$$I_{sc} = ne\mu E \quad (1.9)$$

η yük taşıyıcı yoğunluğu, e elementel yük, μ akışkanlık ve E ise elektrik alanı simgelemektedir. Heteroeklem yapıda fotoindüklenmiş yük için %100 etkinlik düşünüldüğünde, η birim hacim başına absorblanan foton sayısıdır. Akışkanlık foto aktif malzeme için değil sadece cihaz için bir parametredir. Organik yarı iletken ince film morfolojisine bağlıdır (Patil ve ark., 2013). Film hazırlanırken van der Waals etkileşimler söz konusu olmaktadır. Bunun yanında çözücü tipi, çözücünün buharlaşma (kristalizasyon) zamanı, sübstrat sıcaklığı da film morfolojisini etkilemektedir (Janssen ve ark., 2004; Sarıçiftçi ve ark., 2004).

Mevcut kuantum verimi kısa devre koşullarında toplanan elektron sayısının güç üretiminde aktif rol oynayan fotonların sayısına oranıyla bulunur. IPCE aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

$$IPCE = \frac{1240 \cdot I_{sc}}{\lambda P_{in}} \quad (1.10)$$

Burada λ (nm) yüklenen fotonun dalga boyu, I_{sc} cihazın fotoakımı ve P_{in} ise yüklenen gücü ifade etmektedir.

Dolum faktörü FF teorik güç ile elde edilen maksimum güç arasındaki oranı veren önemli bir parametredir. Bu değer güneş pilinin ne kadar kaliteli çalıştığını bize gösterir.

$$FF = \frac{V_{max}J_{max}}{V_{oc}J_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (1.11)$$

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

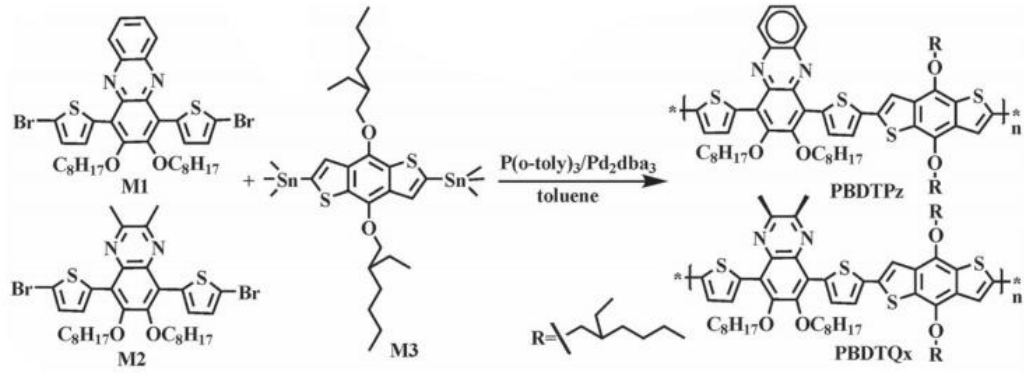
2.1. Elektrokromik Polimerler

Literatürde elektrokromik özellik gösteren polimerlerin büyük bir çoğunluğu polimer ana zinciri üzerinde donör ve akseptör grupları konjuge pozisyonda bulundurmaktadır. Polimere uygulanan potansiyel varlığında absorpsiyon bandlarında bu gruplara ait olan bandlar bir biri ile paralel olarak değişim göstermektedir. Bu da polimer zincirinde donör molekülden akseptör moleküle etkili bir şekilde elektron transferi olduğunu göstermektedir (Reynolds 2007, Zelez 1997).

Elektrokromik malzemelerde renk, malzemenin absorbladığı bölge ile dolayısıyla malzemenin HOMO-LUMO bant boşluğu ile direkt olarak ilgilidir. Bu sebepten dolayı nötral haldeki rengi ayarlayabilmek için HOMO-LUMO enerji seviyelerinin kontrol edilebilmesi en önemli parametredir. Polimer ana zincirinde kullanılan farklı donör gruplar sayesinde HOMO seviyesi kontrol edilebilir, polimerin nötral basamaktaki rengi ayarlanabilir ve istenilen renkte polimer sentezi mümkün olabilir.

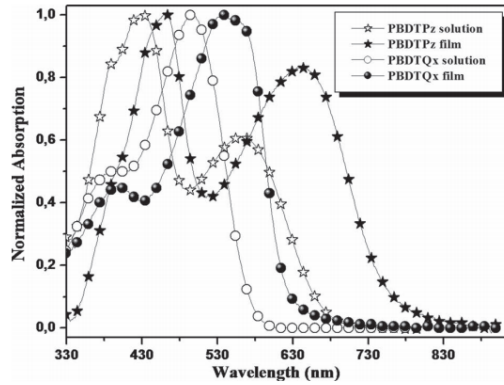
Konjuge polimerlerde kuinoid karakterinin artması band boşluğu değerlerini doğrusal olarak azaltmaktadır (Wudl ve ark., 1985). Ayrıca polimer ana zincirinde yer alan bu gruplar ekstra rezonans kararlılığı da gösterirler (Roncali, 2007). Polimer zincirindeki kuinoid karakteri artırmak için bu yapıyı aromatik gruplar ile fonksiyonlandırmak gerekmektedir ki literatürde bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Wuld ve ark., 1986). Kinoksalin birimleri düşük band boşluğu değerine sahip polimerlerin sentezinde oldukça fazla kullanılmıştır. Altı üyeli halka yapısındaki kinoksalin akseptör grup polimerlere ekstra kararlılık kazandırmaktadır (Andersson ve ark., 2011).

Li ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmayı incelediğimizde kinoksalin grubuna metil grupları ve fenil grubu bağlı bulunan iki molekül sentezi ve bunların polimerleşme reaksiyonlarının çalışıldığı görülmektedir (Li ve ark., 2013).



Şekil 2.1. Kinoksalin köprülü polimerler

Raporda optik, elektrokimyasal ve PV performansta önemli ölçüde değişimlerin olduğu belirtilmiştir. Fenil grubuna bağlı kinoksalin akseptör grup içeren polimerin absorpsiyon spektrumunda iki adet maksimum soğurum elde edilmiştir. Bunlardan 536 nm de yer alan band molekül içi yük transferine karşılık gelen en düşük enerjili geçişlere ait olan banddır. Çözelti ortamında 78 nm film yüzeyinde katı fazda ise 150 nm kırmızı bölgeye kayma rapor etmişlerdir. Ayrıca molekülün LUMO enerji seviyesinde ise gözle görülür bir değişim elde edilmiş ve PV performanslarında ise yaklaşık 5.8 katlık bir artış sağlanmıştır.



■ Table 1. Electrochemical and optical properties of the polymers.

Polymer	$E_{\text{HOMO}}^{\text{a)}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{a)}$ [eV]	$E_{\text{g}}(\text{ec})^{\text{b)}$ [eV]	λ_{abs} [nm] solution	λ_{abs} [nm] film	λ_{onset} [nm] film	$E_{\text{g}}(\text{opt})^{\text{c)}$ [eV]
PBDTPz	-5.17	-3.46	1.71	430 563	462 641	788	1.57
PBDTQx	-5.20	-2.85	2.35	391 497	398 539	638	1.94

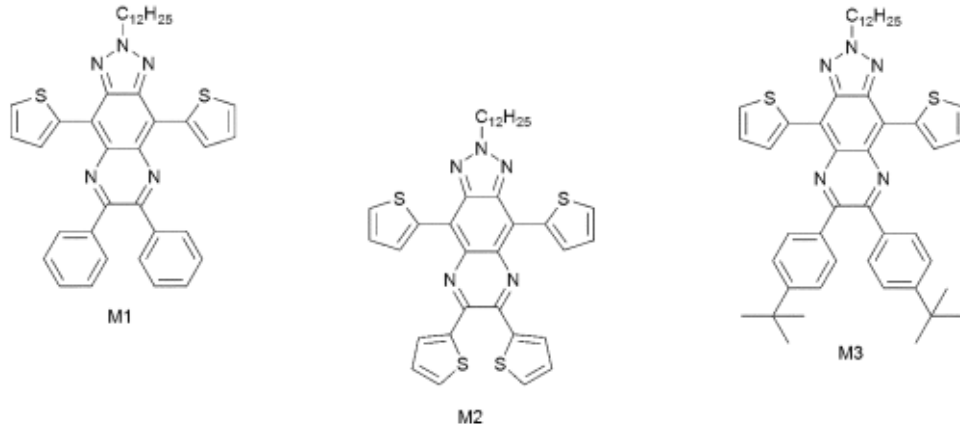
^{a)}HOMO and LUMO levels are estimated from the onset of the oxidation and reduction peaks of cyclic voltammograms, respectively;

^{b)}Determined from the cyclic voltammetry; ^{c)}Bandgap estimated from optical absorption band edge of the film.

Şekil 2.2. PBDTPz ve PBDTQx kodlu polimerlerin elektrokimyasal özellikleri

Toppare ve çalışma grubu tarafından kinoksalin içeren konjuge polimerler üzerine son dönemde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda kinoksalin grubunun akseptör özelliği ve buna bağlı çeşitli donör moleküllerin etkisi incelenmiştir. Bunlardan bir kaçı ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sıra ile verilmiştir.

İlk çalışmalarında polimer yapısında yer alan kinoksalin grubunun kombinasyonu ve bu kombinasyonun molekülün özellikleri üzerindeki değişimler incelenmiştir (Toppare ve ark., 2012).



Şekil 2.3. Kinoksalin köprülü monomerler

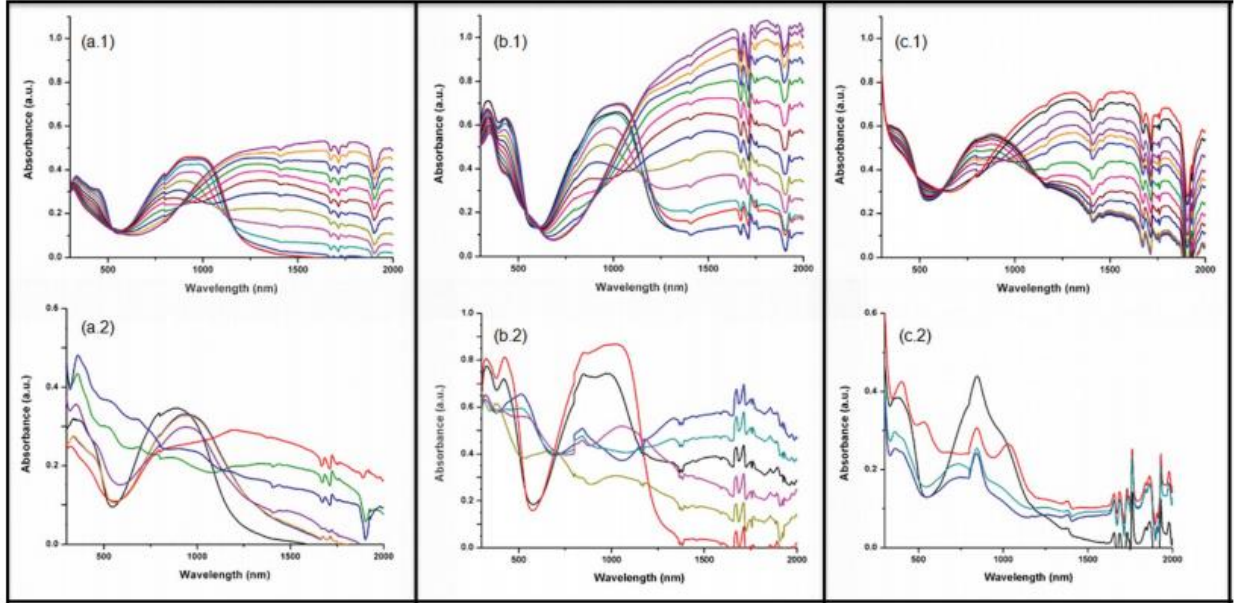
Kinoksalin grubunu fenil, tert-bütül fenil ve tiyofen donör molekülleri ile kombine edilerek 3 adet yeni tür donör akseptör tipi monomer sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bütün özellikler oda koşullarında incelenmiş ve 1.00 eV gibi çok küçük band boşluğu değerleri elde edilmiştir.

Summary of electrochemical and spectroelectrochemical properties of P₁, P₂ and P₃

	$E_{\text{mon}}^{\text{ox}}/V$	$E_{\text{p-doping}}/V$	$E_{\text{p-dedoping}}/V$	$E_{\text{n-doping}}/V$	$E_{\text{n-dedoping}}/V$	HOMO/eV	LUMO/eV	λ_{max}/nm	E_g^{op}/eV	E_g^{sc}/eV
P ₁	0.95	0.54	0.36	-1.38/-1.75	-0.88/-1.46	-5.00	-3.77	450/950	1.02	1.23
P ₂	1.00	0.70	0.52	-1.13/-1.60	-0.60/-1.11	-5.07	-3.89	432/1020	0.98	1.18
P ₃	0.94	0.78	0.70	-1.38/-1.91	-1.04/-1.54	-5.37	-3.88	400/886	0.92	1.49

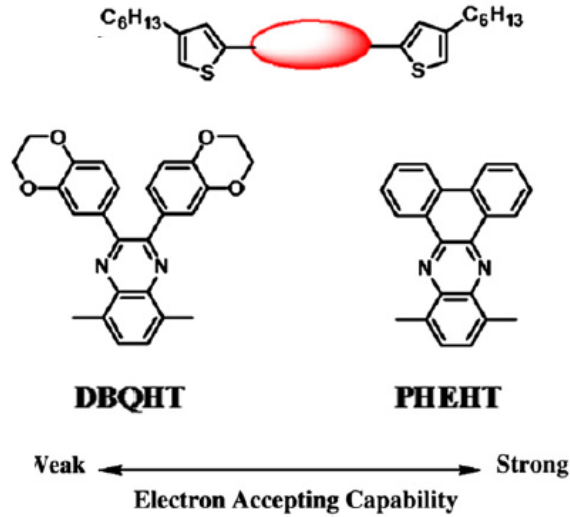
Şekil 2.4. P1(M1), P2(M2) ve P3(M3) kodlu polimerlerin spektroeletrokimyasal verileri

Elde edilen polimerler nötral basamakta yeşil renktedirler ve yükseltgenme basamağında ise şeffafa doğru kaymaktadırlar. Polimerlerin yakın IR bölgede aktif oldukları da görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde polimerlerden maksimum %93 oranında geçirgenlik verimi elde etmişlerdir.



Şekil 2.5. P1 için p-tipi doplama spektrumu (a.1), P2 (b.1) ve P3 (c.1) ve P1 için n-tipi doplama spektrumu (a.2), P2 (b.2) ve P3 (c.2)

Diğer bir çalışmalarında ise yine polimer ana zincirinde yer alan akseptör grubun yapısını değiştirerek elde ettikleri sonuçları rapor olarak yayımlamışlardır (Toppare ve ark., 2012).



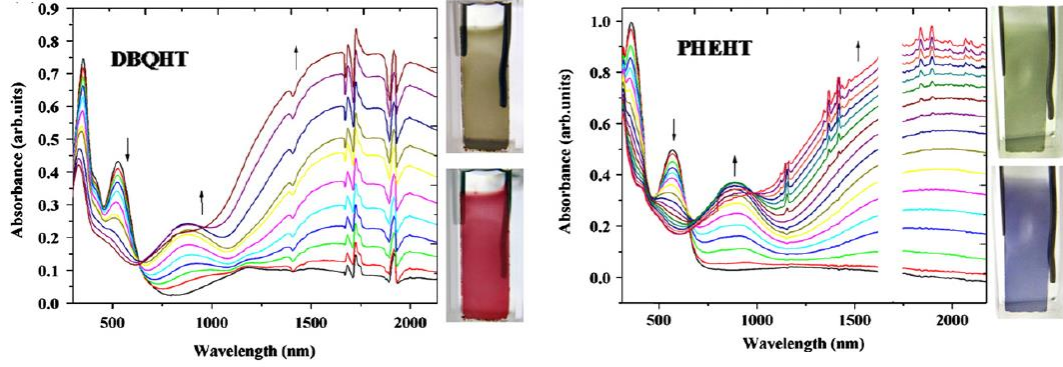
Şekil 2.6. DBQHT ve PHEHT kodlu monomerler

Burada akseptör grubun elektrokimyasal ve optoelektrokimyasal özellikleri üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Bağlı bulunan kuvvetli elektron salıcı grupların etkisi ile moleküldeki elektron yoğunluğunun arttığı buna bağlı olarak yükseltgenme potansiyelinin

daha düşük bölgede geldiği belirtilmiştir. Ayrıca her iki molekülde de multi elektrokromik bir yapı elde edilmiştir.

Electrochemical and optoelectronic properties of PDBQHT and PPHEHT.

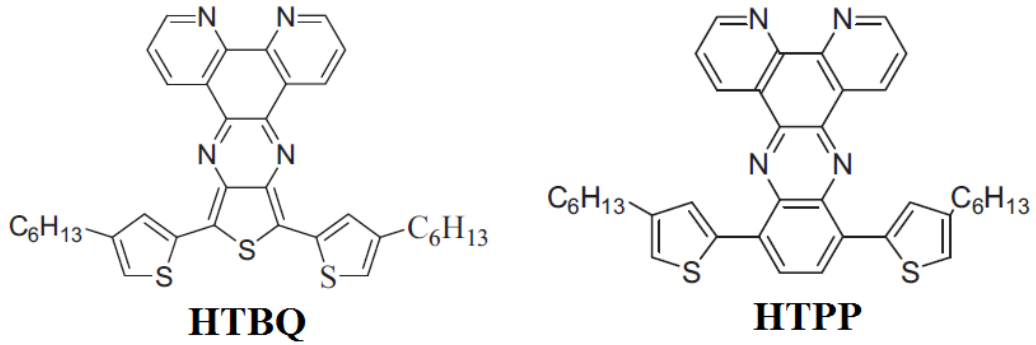
	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
PDBQHT	+0.80	+0.67	1.82	530
PPHEHT	+0.87	+0.80	1.65	570



Şekil 2.7. DBQHT ve PHEHT kodlu moleküllerin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları

Zayıf akseptör özellik gösteren monomerin ITO/cam yüzeyindeki filminde spektro elektrokimyasal ölçümler sonucunda %90 civarında bir geçirgenlik değeri elde edilmiştir.

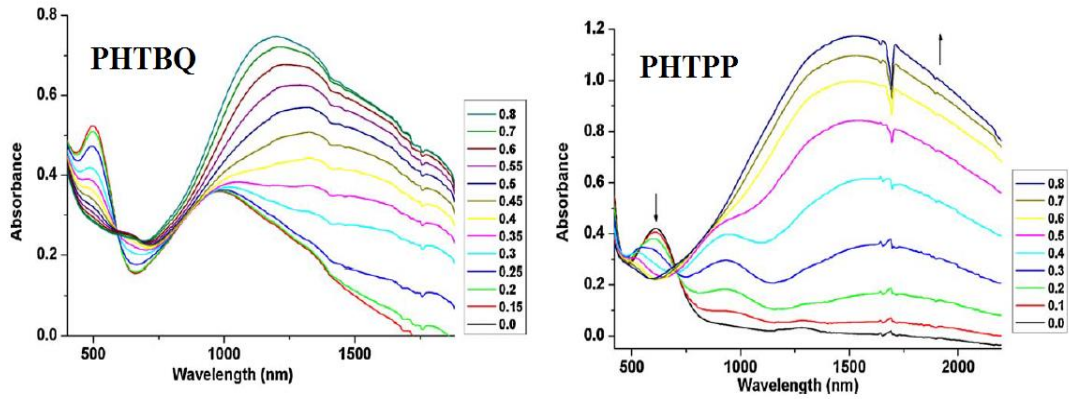
Diğer bir çalışmada ise yakın IR bölgede oldukça aktif ve düşük cevap zamanına sahip elektrokromik polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir(Toppare ve ark., 2011).



Şekil 2.8. HTBQ ve HTPP kodlu IR aktif monomerler

Sentezlenen PHTBQ kodlu polimerde yeşilden griye bir renk değişimi gözlemlenmiştir. PHTBQ kodlu polimerin spektro elektrokimyasal ölçümleri sonucunda %27 gibi bir geçirgenlik değeri ile 0.5s gibi bir cevap zamanı elde edilmiştir. PHTPP kodlu

polimerin 610 nm'de %10 ve 1550 nm'de ise yaklaşık %65 geçirgenlik değeri rapor edilmiştir.



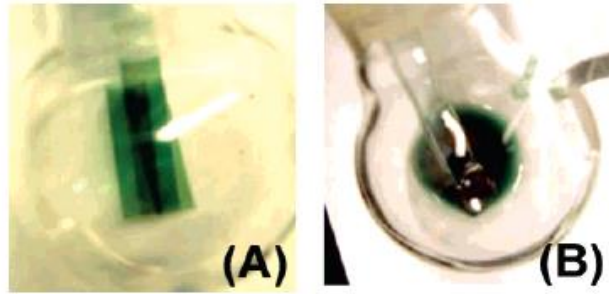
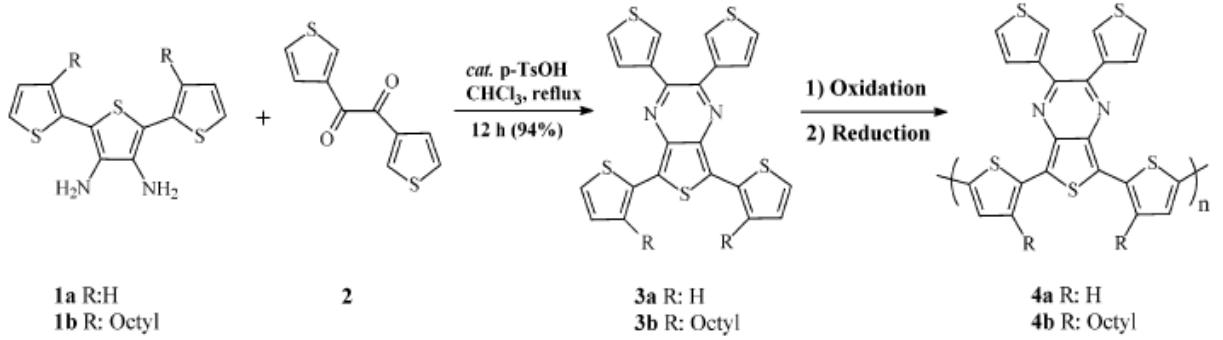
Şekil 2.9. PHTBQ ve PHTPP kodlu polimerlerin spektroelektrokimyasal ölçüm sonuçları

Bu çalışmalar, kinoksalin grubunun aromatik bir yapı ile kombine edilmesi ile molekülün optik ve elektrokimyasal davranışlarının üzerinde önemli etkisinin olduğunu göstermektedir. Verilen örneklerin hepsinde moleküllerde geniş bir absorpsiyon bandı ve yaklaşık olarak %65'in üzerinde geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Öyle ki sentezlenen elektrokromik polimerlerin renk skalasının da geniş olduğu spektro elektrokimyasal ölçüm sonuçlarından da açıkça görülmektedir. Bunun yanında cevap zamanını ölçmek için yapılan çalışmalarda 0.5s gibi oldukça iyi bir sonuç elde edilmiştir. Bu veriler sentezlemeyi amaçladığımız monomerler için kinoksalin akseptör grubun ve buna kombine edilmiş piren donör grubunun iyi sonuçlar verebileceği fikrini oluşturmaktadır.

Ayrıca aşağıda sentezlenmesi düşünülen molekülde yer alacak olan ve çözünürlük ve band boşluğu gibi çeşitli parametrelerin ayarlanmasında kullanılacak donör moleküller ile ilgili yapılmış bazı literatür örnekleri ve bunlardan elde edilmiş veriler yer almaktadır.

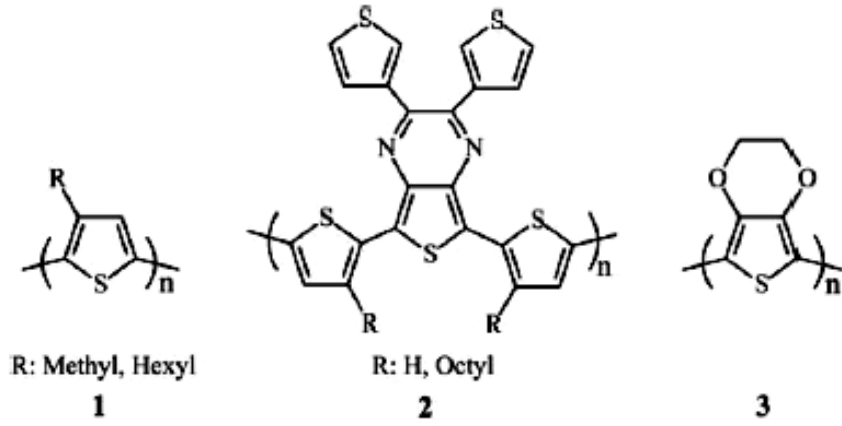
Çözünürlük bir polimerin işlenebilir olabilmesi için en önemli parametredir. Elektrokimyasal polimerizasyonun, katalizör ve başlatıcı kullanmadan direkt olarak film yüzeyinde saf polimer eldesi gibi avantajları olmasına rağmen, uygulamada karşılaşılan en büyük sorunların başında, elde edilen polimerin miktarının çok düşük olması ve çoğu zaman polimerin film yüzeyinden bir çözücü vasıtasıyla alınamaması gelmektedir. Bu konudaki bir başka sorun ise elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanan filmin yüzey mofolojisinin çoğu zaman düzgün olmamasıdır. Elektrokimyasal polimerizasyon ürünlerinin çözünürlük problemleri, monomerlere uzun alkil gruplarının süstitüsüyonu sonucunda ortadan kalkmıştır (Wudl ve ark., 2005; İçli ve ark., 2009).

Elektrokimyasal sentezin en önemli sorunu polimerin çözünürlük problemidir. Sönmez ve grubu tarafından raporedilen çalışmada, monomerin yapısında bulunan alkil zincirlerinin, elektropolimerizasyon sonrasında elde edilen polimer filmin yüzeyden çözücü yardımıyla alınabildiği görülmüştür (Şekil 2.10) (Sönmez ve ark., 2005).



Şekil 2.10. A: ITO/cam yüzeyde ince film B: ITO/cam yüzeyinde ince film polimerin tetrakloro etanda çözünürlüğü

Gürsel Sönmez' in diğer bir çalışmasında, sentezlenen 2,3-di(tiyen-3-il)-5,7-di(tiyen2-il) tiyeno[3,4-b]pirazin (DDTP) monomerinin yapısında iki farklı donör grup bulundurmaktadır. Monomerin elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonu ile elde edilen film nötral basamakta yeşil renklidir ve yükseltgenme basamağında ise yeşil ışığı geçirmektedir. DDTP'nin dioktil ile süstütü edilmesiyle, poli {5,7-bis(3-oktil-tiyofen-2-il)-2,3-ditiyofen-3-il-tieno-[3,4-b]pirazin} çözünebilir yeşil renkte elektrokromik polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeşil renk veren elektrokromik bir polimerlerin elde edilmesi ile kırmızı [örneğin poli-{3-hegzil tiyofen}] ve mavi (örneğin, poli-(3,4-etilendioksitiyofen) polimerlerin tek bir cihaz yapısında birleştirilmesi sonucu hedeflenen temel renk skalası tamamlanmaktadır (Şekil 2.11) (Sönmez ve ark.,2004).

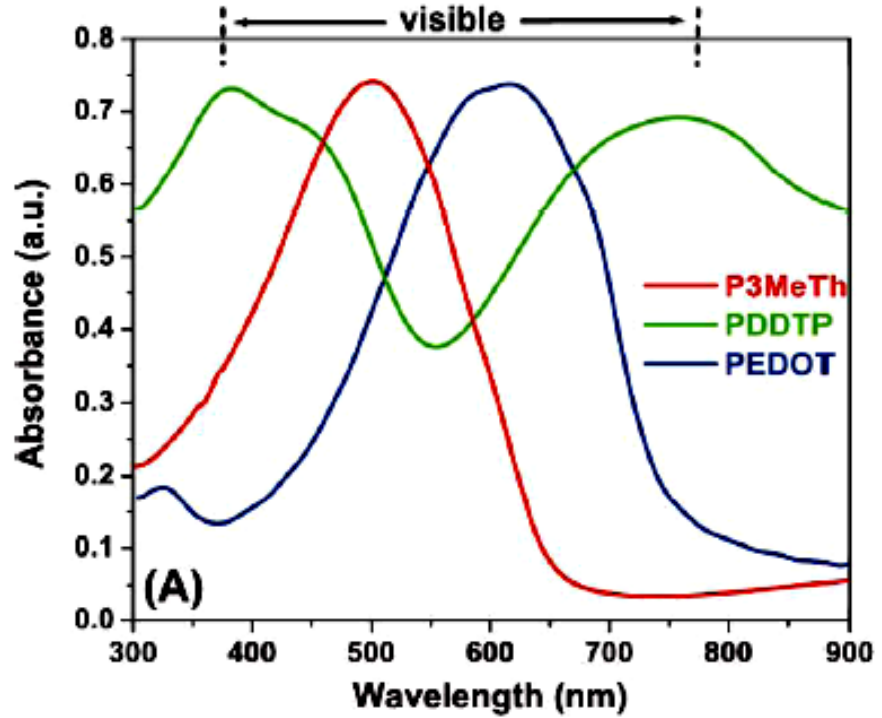


Kırmızı

Yeşil

Mavi

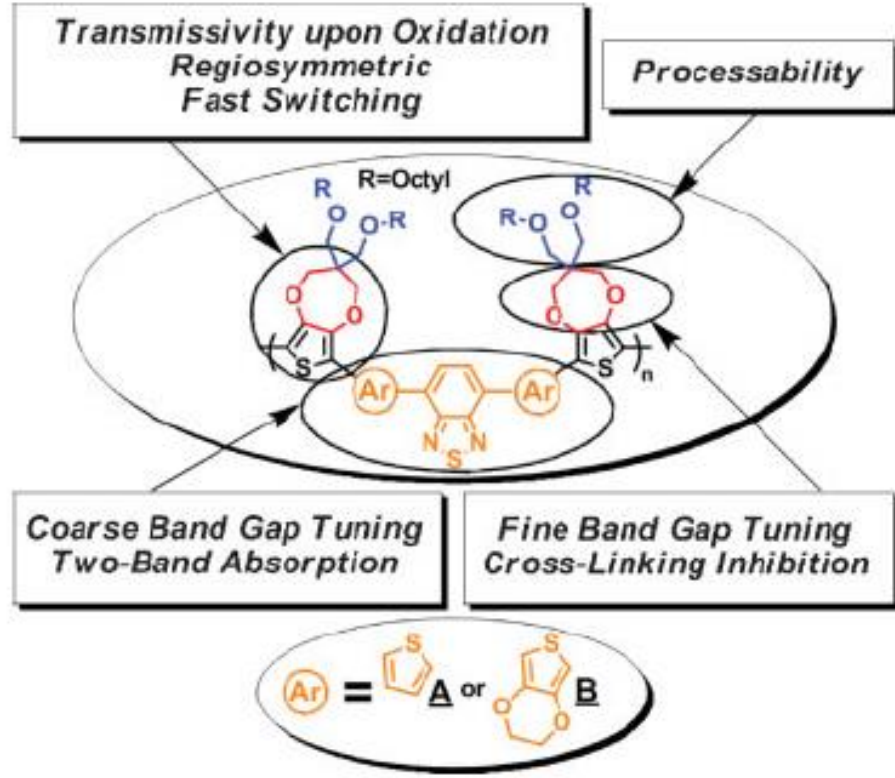
Şekil 2.11. RGB renk skalasına örnek verilebilecek iletken polimerler, **1.** P-3MT (poli(3-metiltiyofen)) veya P-3HT (poli(3-hekziltiyofen)) **2.** poli{2,3-di(tiyen-3-il)-7,7-di(tiyen-2-il)-tiyeno-[3,4-*b*]pirazin} ve poli{5,7-bis-(3-oktil-tiyofen-2-il)-2,3-ditiyofen-3-il-tiyeno-[3,4-*b*]pirazin} **3.** PEDOT (poli(3,4-etilendioksitiyofen))



Şekil 2.12. RGB renk skalasında iletken polimerlerin absorpsiyon grafiği

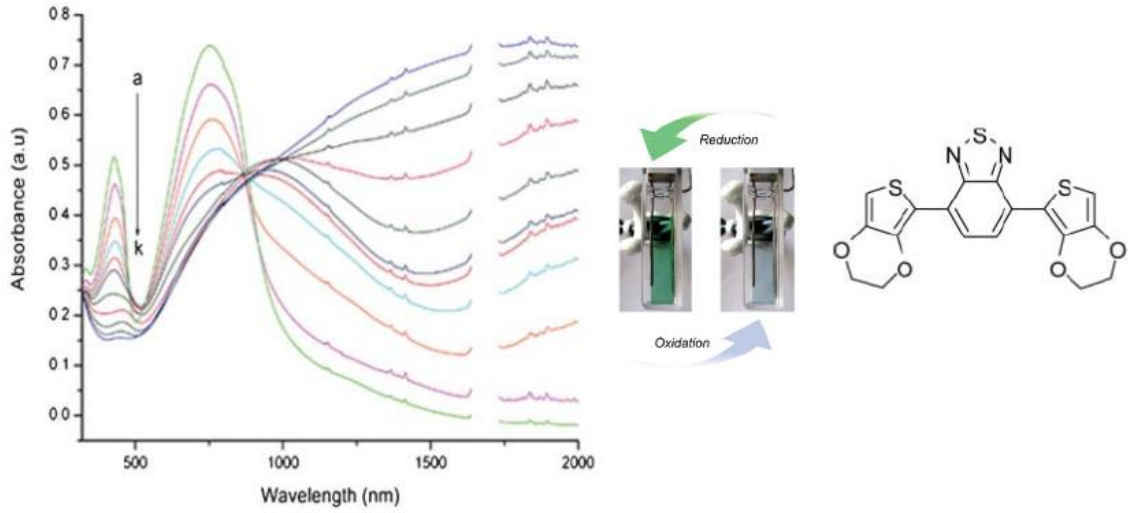
Reynolds ve grubu tarafından rapor edilen bir çalışmada, kimyasal yolla polimerleşebilecek türde yeşil renkli pentamer sentezlenmiş ve sprey ile kaplama yöntemiyle ITO/cam yüzeyine kaplanarak elektrokromik özelliği incelenmiştir.

Sentezlenen pentamerden hazırlanan yeşil renkli filmin, yükseltgenme sırasında renksiz olduğu, oldukça hızlı renk değişim zamanına sahip olduğu, yapısındaki uzun alkil zincirlerinden dolayı çözünür ve dolayısıyla da işlenebilir olduğu, yapısındaki donör ve akseptör gruplardan dolayı iki ayrı absorpsiyon bandının bulunduğu ve band boşluğunun kolaylıkla ayarlanabildiği sonuçlarına varılmıştır (Şekil 2.13) (Reynolds ve ark.,2008).



Şekil 2.13. Sentezlenen Pentamer yapısı ve özellikleri

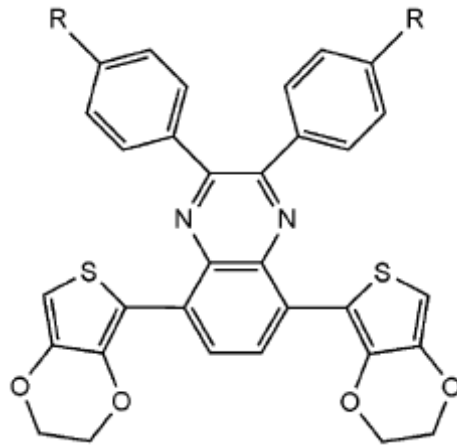
Levent Toppare ve grubu, EDOT içeren ve donör-akseptör tipi yapıya sahip literatürde yer alan ikinci yeşil renkte elektrokromik polimerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Toppare ve ark., 2007). Elde edilen yeşil renkteki polimerin yapısı aşağıda gösterilmektedir.

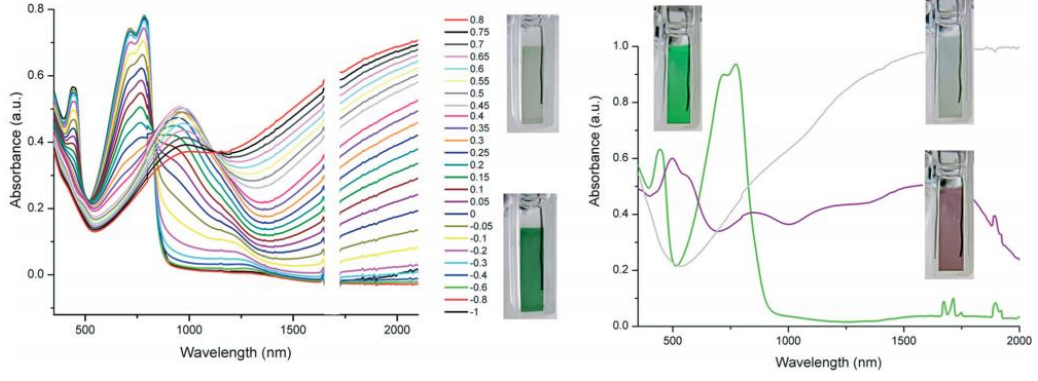


Şekil 2.14. Donor-akseptör tipi yeşil renkli elektrokromik polimer

Bu polimerden 500 nm’de %51 lik yakın IR bölgede ise %72’ lik geçirgenlik değeri elde etmişlerdir. Kararlılık ölçümlerinde ise -0.8 V ile 0.7 V da ardı ardına yapılan 5000 tarama sonucunda %2 lik bir aktiflik kaybı saptamışlardır. Ayrıca 0.4s gibi oldukça hızlı bir cevap zamanı da elde etmişlerdir.

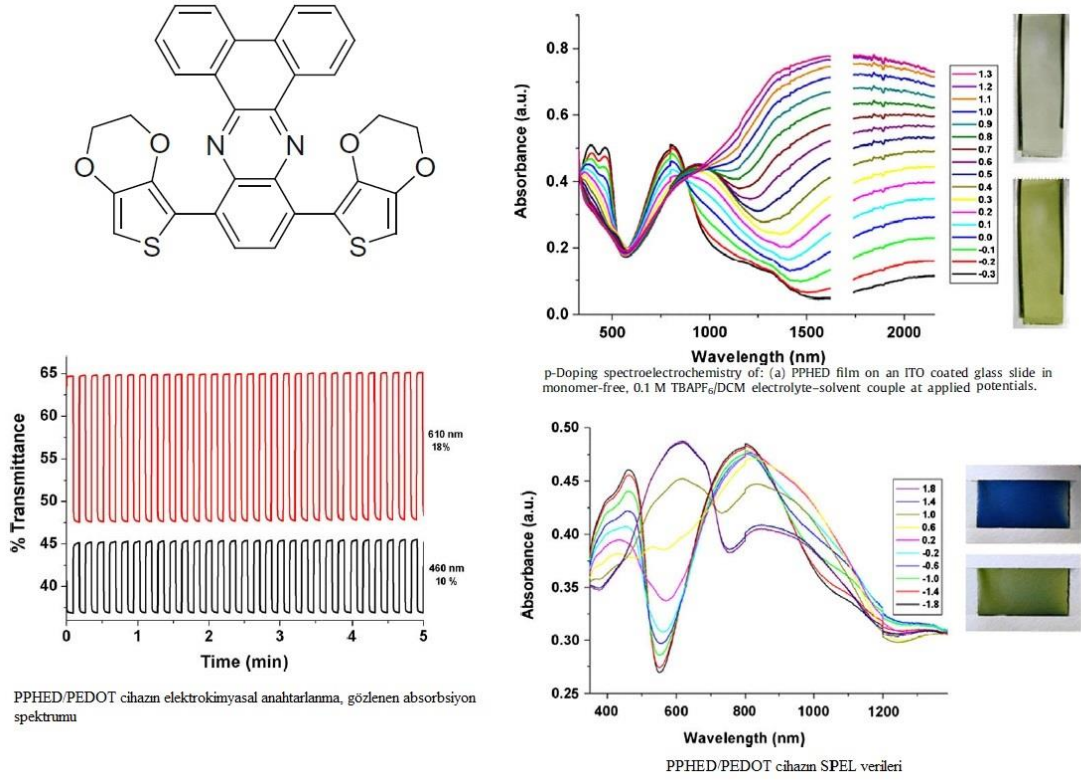
Diğer bir çalışmalarında ise EDOT içeren kinoksalin köprülü elektrokromik bir polimer sentezi gerçekleştirmişlerdir (Toppare ve ark., 2008). Polimerin n ve p doplanmış haldeki spektroeletrokimyasal sonuçları incelendiğinde multielektrokromik bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. 1500 nm’de yükseltgenme anında polimerden %77 gibi oldukça yüksek bir geçirgenlik değeri elde edilmektedir. Ayrıca polimerin 452 ve 711 nm’de 0.8s gibi mükemmel bir cevap zamanına sahip olduğu bulunmuştur.





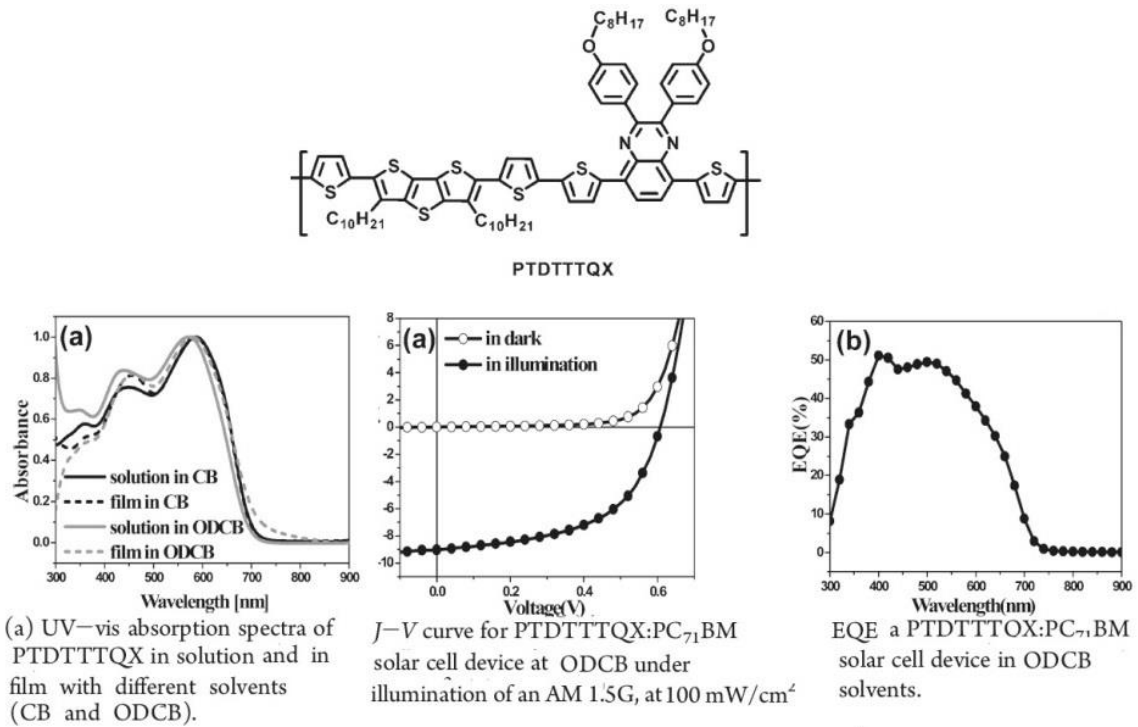
Şekil 2.15. Multielektrokromik donör akseptör elektrokromik polimer ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları

Toppare ve çalışma grubu tarafından donör-akseptör-donör tipi kinoksalin (konjuge fenil halkası içeren) polimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapıdaki π - π geçişlerinin absorpsiyonu daha yüksek dalga boylarına kaydırıldığı tespit edilmiştir. Polimerlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve spektroeletrokimyasal analizleri yapılmıştır. PPHEd kodlu polimerin 470 nm de 0,9 s, 790 nm deki anahtarlanma zamanı 1.2 s ve 1600 nm de ise 1.4 saniye olarak tespit edilmiştir (Toppare ve ark., 2010).



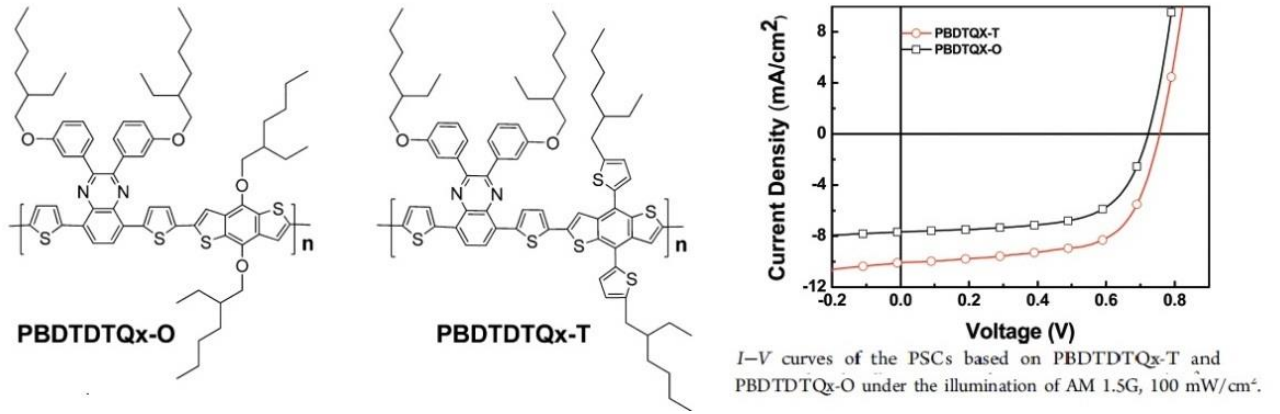
Şekil 2.16. Fenatren içeren elektrokromik monomer ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları

Lee ve grubu tarafından yapılan diğ er bir ç alışmada ise tiyofen köprülü düşük band boşluğuna sahip bir kinoksalin polimerinin sentezi karakterizasyonu ve fotovoltaik uygulaması yapılmıştır. Yapıda tiyofen köprüsü sterik engel oluşturmak, polimerin konjugasyonuna katkı sağlamak, molekülün absorpsiyonunu artırmak ve yük transfer özelliğini iyileştirmek üzere kullanılmıştır. Bunun yanında tiyofen birimlerinin ç özünürlük problemlerinin etkilerini azaltmak ve yapıya işlenebilir özellik kazandırmak için yapıya uzun alkoksi grupları eklenmiştir. Bu sayede polimerde iyi π - π istiflenmesi, iyi bir ç özünürlük ve kararlılık sağlanmıştır. Polimerin fotovoltaik uygulamasında güç dönüşüm verimi %2,96 olarak elde edilmiştir(Lee ve ark., 2011).



şekil 2.17. PTDTTQX kodlu polimer ve fotofiziksel karakterizasyon verileri

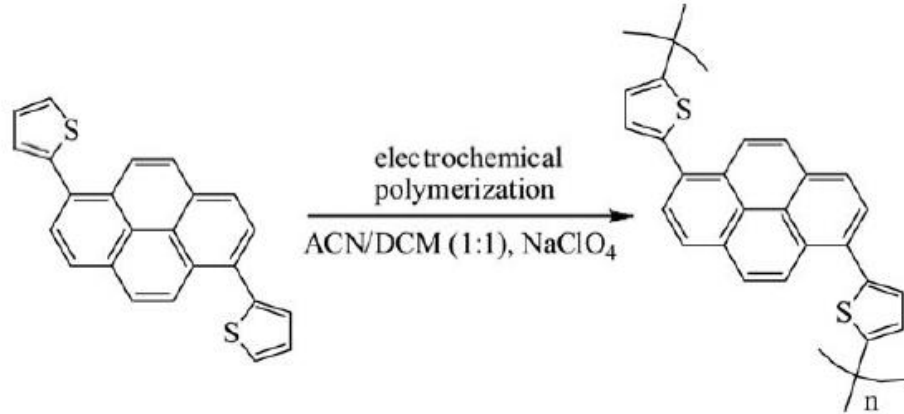
Hou ve grubu tarafından yapılan diğ er bir ç alışmada ise D-A tipi 2 boyutlu benzo-dityofen kinoksalin polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin geniş bir absorpsiyona sahip oldukları saptanmıştır. PBDTDTQx-T kodlu polimerin % 4,95 güç dönüşüm verimi gösterdiği gözlemlenmiştir (Hou ve ark., 2012).

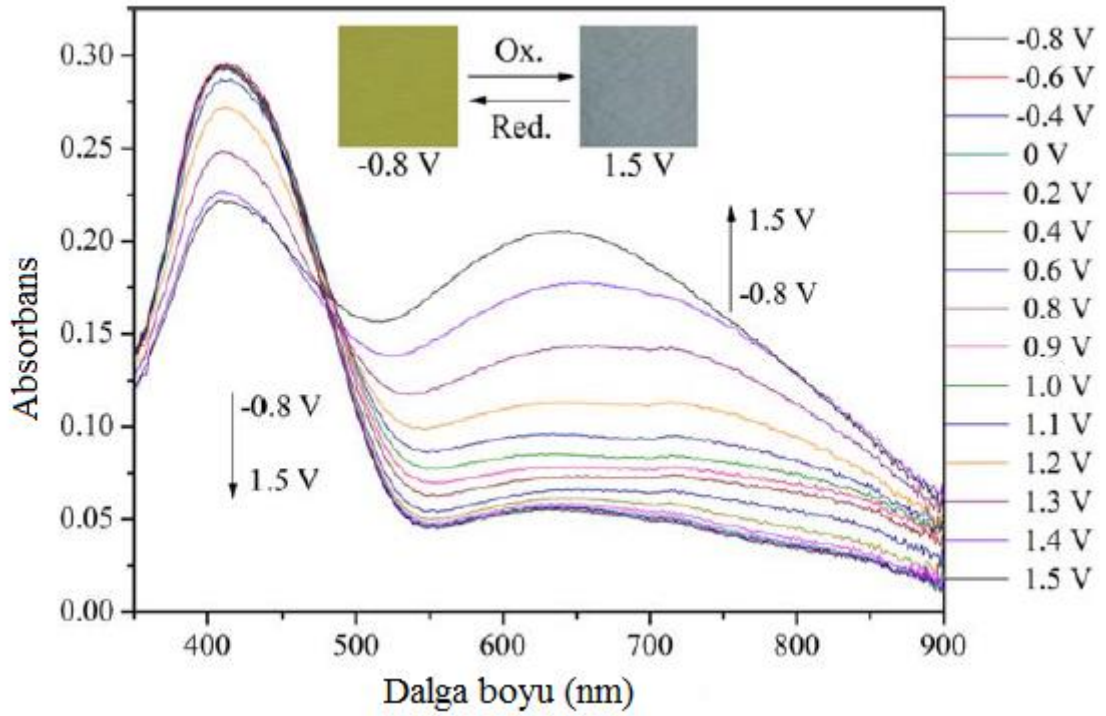


Şekil 2.18. PBDDTDQ_x-T ve PBDDTDQ_x-O kodlu polimerler ve akım-voltaj grafikleri

Piren donör grup içeren elektrokromik polimerler için literatür araştırması yapıldığında, bu grubun polimer ana zincirinde ya da yan grup olarak yer aldığı çalışmalara ulaşılmıştır. Bunlardan bazıları ise aşağıdaki gibidir.

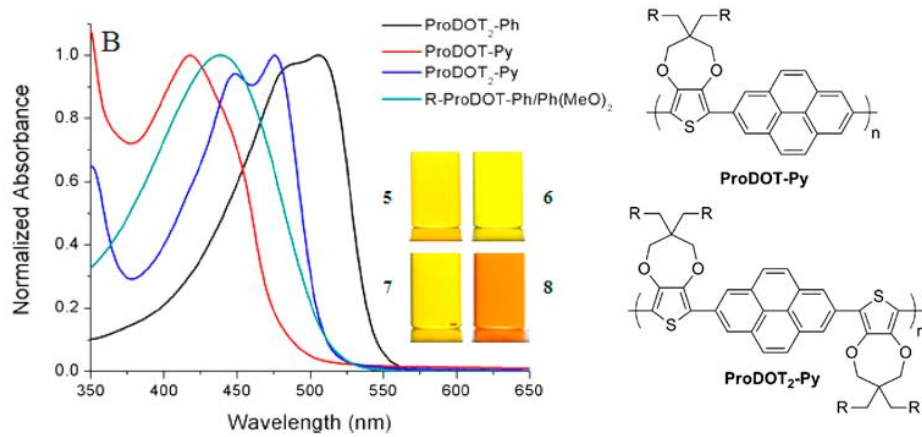
Zhang ve grubu tarafından 6-bis(2-thienyl)piren monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. ITO/cam yüzeyine kaplanan ince filmin spektroelettrokimyasal ölçümler sonucunda 700 nm’de %29 geçirgenlik değerine sahip olduğu ve cevap zamanının da 1.2 s olduğu belirtilmiştir(Zhang ve ark., 2014).





Şekil 2.19. 6-bis(2-thienil)piren monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu ve spektroeletrokimyasal ölçüm verileri

Reynolds ve ark. nötral basamakta sarı yükseltgenme basamağında transparan olan çeşitli elektrokromik polimerlerin sentezini gerçekleştirmiş ve bunların optik ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Polimerin ana zincir üzerinde konjugasyona katılmış halde piren donor grup içeren ProDOT birimleri bulunmaktadır (Reynolds ve ark., 2014).



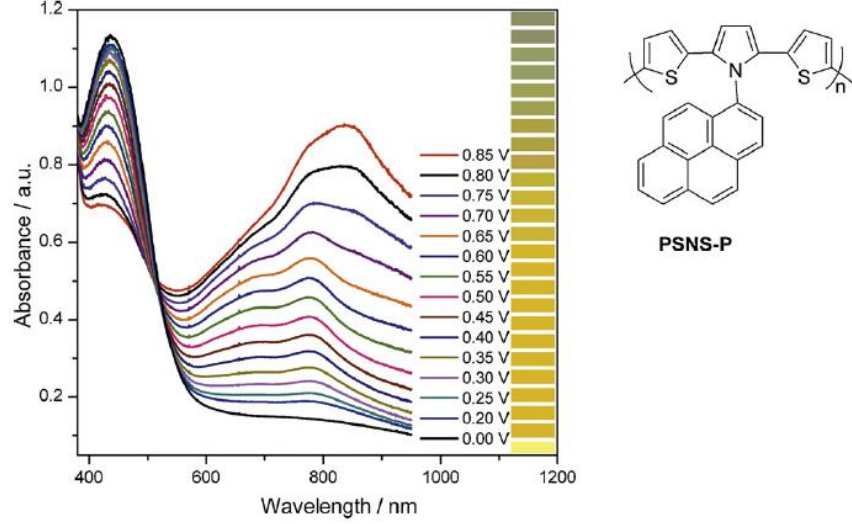
Şekil 2.20. ProDOT-Py ve ProDOT₂-Py polimerlerin absorpsiyon spektrumu

ProDOT-Py ve ProDOT₂-Py kodlu elektrokromik polimerlerin elektrokimyasal davranışları incelendiğinde oldukça düşük bir yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları görülmektedir.

polymer	E_{ox}^a (mV vs Ag/Ag ⁺)	λ_{max}^b (nm)	E_g^c (eV)	λ_{max}^c (nm)	neutral state L^*, a^*, b^* color coordinates ^c
ProDOT-Ph	500	449	2.42	445	97.4, -8.91, 72.8
ProDOT-Fl	650	436	2.51	435	98.3, -11.6, 58.3
ProDOT-Cbz	450	447 ^d	2.48	445	97.0, -10.1, 76.1
		466		472	
ProDOT-Ph(MeO) ₂	270	423	2.25	480	85.7, 24.8, 60.0
R-ProDOT Ph/Ph(MeO) ₂	320	439	2.26	462	84.0, 14.5, 59.6
ProDOT ₂ -Ph	300	506	2.23	488	85.6, 31.1, 43.1
ProDOT-Py	460	418 ^d	2.59	419	92.0, -9.97, 47.6
		349		350	
ProDOT ₂ -Py	320	476 ^d	2.42	480	90.5, -3.43, 70.8
		447		448	
		350		352	

Şekil 2.21. ProDOT-Py ve ProDOT₂-Py kodlu polimerlerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyon verileri

Cihaner ve grubu yeni bir hibrit monomer sentezi gerçekleştirip bu monomerin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon çalışmalarını yapmışlardır. Polimerlerin multi elektrokromik ve floresans özellik gösterdiği rapor edilmiştir(Cihaner, 2013). Elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimer filmin spektro elektrokimyasal ölçümleri incelendiğinde filmin önce sarı sonra sarımsı yeşil son olarak da yeşil ve maviye doğru renginin değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 450 nm’de filmin 0.7 s cevap zamanına sahip olduğu belirlenmiştir.



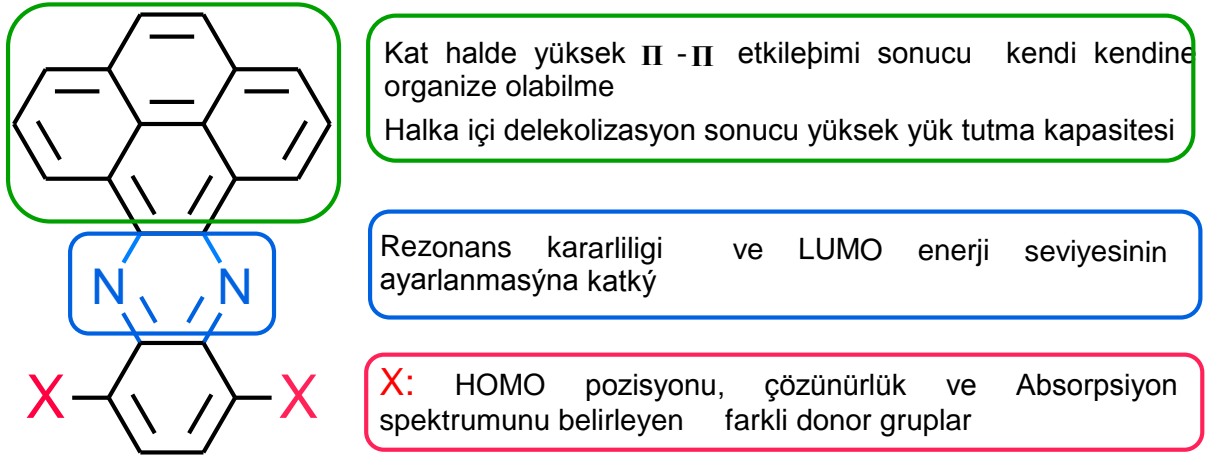
Şekil 2.22. PSNS-P kodlu polimerin 0 ile 0.85 V arasında optik davranışı

Literatür özetinde organik fotovoltaik ve elektro kromik cihazların üretimi için sentezlenmesi düşünülen, donör (tiyofen, EDOT gibi) ve akseptör (kinoksalin) birimlerine sahip makro moleküllerin yapıya gibi kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırdığı ve bu özelliklerin cihaz uygulama sonuçlarına ne gibi katkı sağladığından kısaca bahsedilmiştir. Literatür araştırmasında kinoksalin akseptör birimine bağlı piren yapılarının elektrokromik malzemeler alanında uygulamalarına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmalar daha çok pirenin yüksek lüminesans özelliğinden yararlanılarak organik ışık yayan diyotlar (OLED) deki kullanımına yöneliktir.

Elektrokromik polimerlerin yapısal olarak HOMO-LUMO band boşluğu değerlerinin kontrol edilebilmesi, rengin kolaylıkla ayarlanabilmesi, işlenebilirlik, hızlı renk değiştirebilme ve yüksek kontrast kabiliyeti gibi önemli avantajlarından dolayı, onlara olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi kinoksalin köprüsünde yan grup olarak bulunan piren grubunun köprü grup ile konjuge olmasından dolayı hem uyarılmış halde yüksek yük tutma kapasitesine sahip olması, hem de düzlemsel yapısından dolayı katı fazda yüksek π - π etkileşimlerinin kararlılığını oldukça artırması beklenmektedir.

Ayrıca kinoksalin köprüsüne polimer ana zincirinde yer alacak donör gruplar bağlanarak band boşluğu değerlerinin kontrol edilebilmesi ayrıca bu grupların yapının optik özelliklerini iyileştirme (en az iki adet soğurma bandı) ve düşük yükseltgenme potansiyeli ve redoks kararlılığına katkı vermesi öngörülmektedir. Ayrıca kinoksalin yapısına bağlı bulunan donör birimlerde alkil gruplarının yer almasıyla molekülün çözünür

özelliğinde ve işlenebilir olması sağlanacaktır. Aşağıda bu tez kapsamında sentezlenmesi düşünülen donör akseptör tipi monomerlerin genel şeması görülmektedir.



2.2. Piren İçeren Organik Işık Yayan Diyotlar (OLEDs)

1987 yılında boşluk aktarım materyali olarak 1,1-bis(4-(dip-tolilamino)fenil)sikloheksan (TAPC), ışık yayan tabaka olarak ise tris(8-kuinolinolato)alüminyum (Alq3) 'ın şeffaf ITO elektrotlar arasında sandviç metodu ile kaplanması sonucu çift tabaka OLED üretimi gerçekleştirilmiştir (Tang, 1987). Bu cihaz ile 10 V civarında 1000 cd m⁻² gibi bir verim elde edilebilmiştir. İlerleyen zamanlarda tek tabaka OLED poly(p-phenylene vinylene), ITO/polimer/Ca kombinasyonunda 1990 yılında üretilmiştir (Holmes, 1990). Bu iki önemli gelişme sayesinde OLED teknolojisinde yapılan çalışmaların hızlanmasına neden olmuştur. OLED üretiminde kullanılacak polimer veya küçük moleküllerin fosforesans ya da floresans özellik göstermesi gerekmektedir. Fosforesans moleküller yüksek verimli OLED cihazların üretimine imkân sağlarken floresans moleküllerde bu oran yaklaşık 1/4 oranında kalmaktadır. Geleneksel OLED cihazlar maksimum %5-6 verime ulaşabilmektedirler. Son dönemlerde OLED üretiminde temel amaç yüksek lüminesans verimini düşük çalışma potansiyelinde elde etmektir.

Son dönemlerde yoğun lüminesans etki, yüksek termal ve optik kararlılık gösteren iyi yük aktarımı ve enjeksiyonu yapabilen, son derece iyi yüzey morfolojisine sahip yüksek performanslı yeni tür elektrolüminesans moleküllerin üretimine yönelik yoğun bir çalışma yapılmaktadır (Cao, 2006; Wang, 2005; Wang, 2006; Heeger, 2005; Wudl, 2004).

Mükemmel kırmızı, yeşil ve mavi ışık yayan materyaller, görüntüleme teknolojileri için oldukça büyük önem taşımaktadır. Örneğin mavi ışık yayan materyaller

dayanıklılık, etkinlik ve renk saflığı bakımında diğer türlere göre geri kalmıştır. Bu nedenle yüksek kararlılık ve lüminesans verimine sahip mavi ışık yayan metaryellerin üretimi oldukça önem kazanmaktadır. Işık yayan araçlarda etkili yük enjeksiyonunun yüksek performans ve verime ulaşmada temel faktör olduğu düşünülmektedir. Boşluk aktarım ve enjeksiyonunu kolaylaştıracak yüksek HOMO enerji seviyesine sahip etkili ve verimli lüminesans özellik gösteren moleküllerin sentezi hedeflenmektedir. Kompleks çok tabakalı cihazların üretimleri karmaşık, zor ve maliyetli olmaktadır. Bu yüzden basit ucuz ve mümkün olduğunca az aktif materyal ile bu işin üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır. Bu nedenle cihaz içerisinde boşluk aktarım materyali ve ışık yayan tabakanın ikisinin aynı anda kullanımı yerine bu iki özelliği de yapısında barındıran lüminesans moleküllerin sentezini zorunlu hale getirmektedir (Mullen, 2011; Yang, 2005; Jen, 2005).

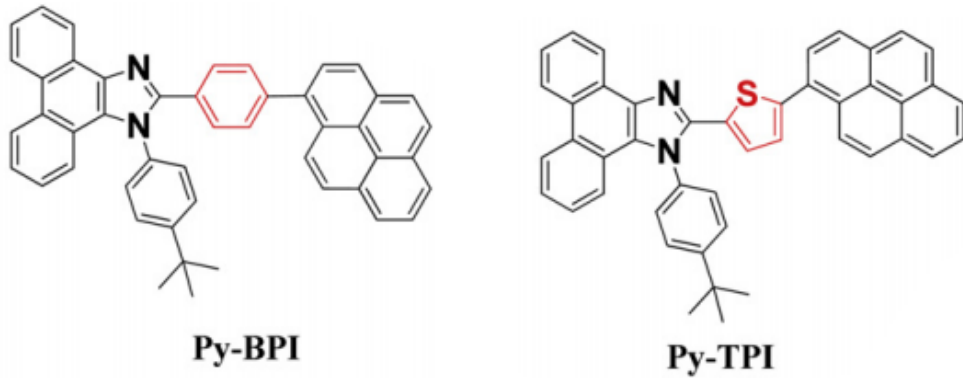
Bu sebeple ışık yayan cihaz üretiminde yüksek kimyasal kararlılık, yük taşıma kapasitesi ve kendiliğinden düzenlenebilme özellikleri sayesinde piren donör molekülünün iyi bir mavi ışık yayıcı kromofor olarak kullanılabilmesi öngörülmektedir. Ancak burada önemli olan bir nokta OLED’lerde piren donör molekülünün eximer durumunda emisyonunu kırmızı bölgeye kaydırma ve floresans yüzdesini azaltma eğiliminden dolayı uygun bir materyal olarak kullanılamamasıdır. Bu gerçek nedeniyle pirenin ışık yayan cihazlarda kullanımı sınırlanmaktadır. Bununla beraber agregasyonu önlemek ve floresans verimi artırmak için piren molekülünün çeşitli yapısal modifikasyonlarına gidilmektedir. Geniş konjuge aromatik sistemlerde piren tek başına yüksek fotolüminesans verim ve yüksek yük taşıma kapasitesi için yeterli değildir (Tumer, 1992). Ancak diğer taraftan diğer kromoforlarla karşılaştırıldığında mükemmel boşluk aktarım karakteri göstermektedir.

Pirenin kimyasal ve fotofiziksel özellikleri bu molekülü yeni organik ışık yayan cihazlar ve elektronikler için çekici hale getirmektedir. Yapılan literatür taramalarında ve sentezlerde pirenin 1,3,6 ve 8 pozisyonlarından fonksiyonlandırılabilmesi görülmüştür (Streeck,1937; Berliner,1966) ancak bunun tek istisnası tert-bütillleme reaksiyonudur (Dennington, 1989). Piren 1,3,6 ve 8 pozisyonlarında kolaylıkla elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu verebilmektedir.

Ayrıca piren halkasında yer alan 4,5,9,10 pozisyonları direk olarak süstitüe edilebilmektedir. Bu pozisyonlardan başarılı bir şekilde yaralanabilmek için 2,7 pozisyonları tert-bütilklorür ile süstitüsyon reaksiyonu fonksiyonlandırılmaktadır. Bu işlem aktif olan bu uçları pasifize etmek ve aynı zamanda sonraki basamaklarda elde

edilecek olan makro molekülün çözünürlük sorununu ortadan kaldırmak için yapılmaktadır. 2,7-di-tertbutilpiren asit katalizli ortamda (Fe tozu) moleküler brom varlığında oda sıcaklığında DKM ve CCl₄ içinde 4 saat gibi kısa bir zaman diliminde tetra boromo ürün vermek üzere kolaylıkla bromlanabilmektedir (Yamato, 1997).

Lee tarafından yapılan çalışmada mavi emisyon yapan piren içeren makro molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Py-BPI kodlu molekülden %40 gibi bir kuantum verimi elde edilmiş ve 137°C gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığı elde edilmiştir. Py-BPI den çeşitli kombinasyonlarda cihaz fabrikasyonları yapılmış ve 3.93 cd/A ve 3.2 lm/W gibi yüksek etkinlik elde edilmiştir. Parlaklık ise 5000 cd/m² olarak belirlenmiştir (Lee ve ark., 2013).



Py-BPI: OLED performans sonuçları

Devices	V _{Onset} ^a (V)	V at 20 mA/cm ² (V)	EL _{max} (nm)	CE _{max} ^b (cd/A)	PE _{max} ^c (lm/W)	CIE (x, y)
Trilayer-BPhen	2.5	4.0	468	3.27	3.17	0.15, 0.18
Trilayer-TPBI	3.0	5.0	468	2.96	2.00	0.15, 0.19
Bilayer-BPhen	3.4	7.6	468	3.93	3.20	0.16, 0.20
Bilayer-TPBI	3.2	5.4	468	2.03	1.00	0.15, 0.15

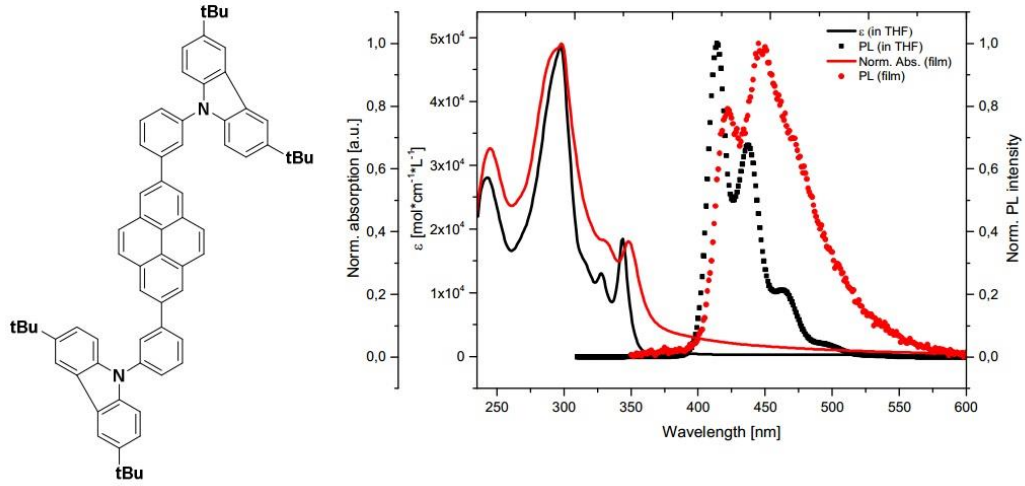
^a Obtained at 1 cd/m².

^b Current efficiency of the devices.

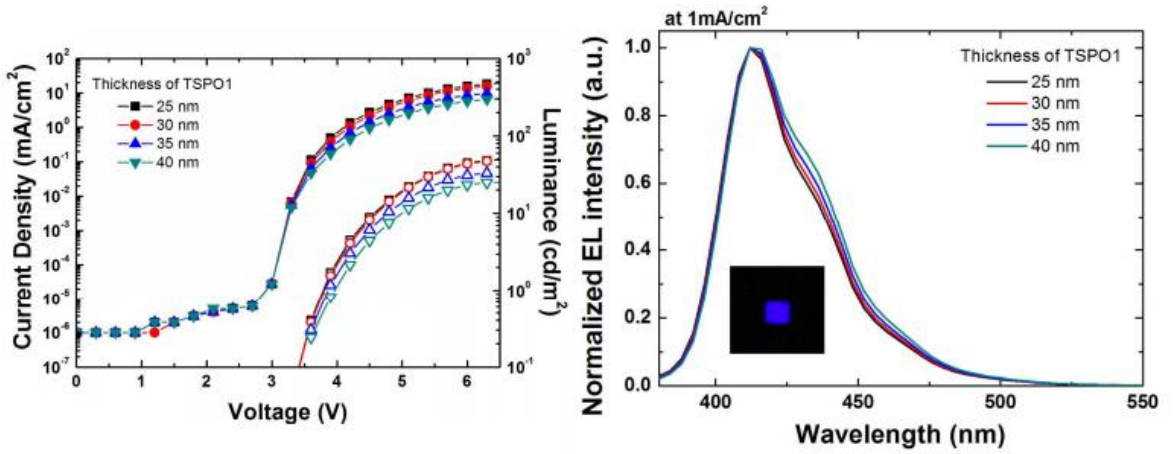
^c Power efficiency of the devices.

Şekil 2.23. Py-BPI:OLED performans sonuçları

Mullen, 2,7 pozisyonlarından fonksiyonlandırılmış piren içeren yüksek etkinlikli OLED cihaz geliştirdiklerini rapor etmişlerdir. Molekül derin mavi floresans karaktere sahiptir. Üretilen cihazdan %3.1 gibi yüksek bir kuantum verimi elde etmiştir (Mullen, 2012).

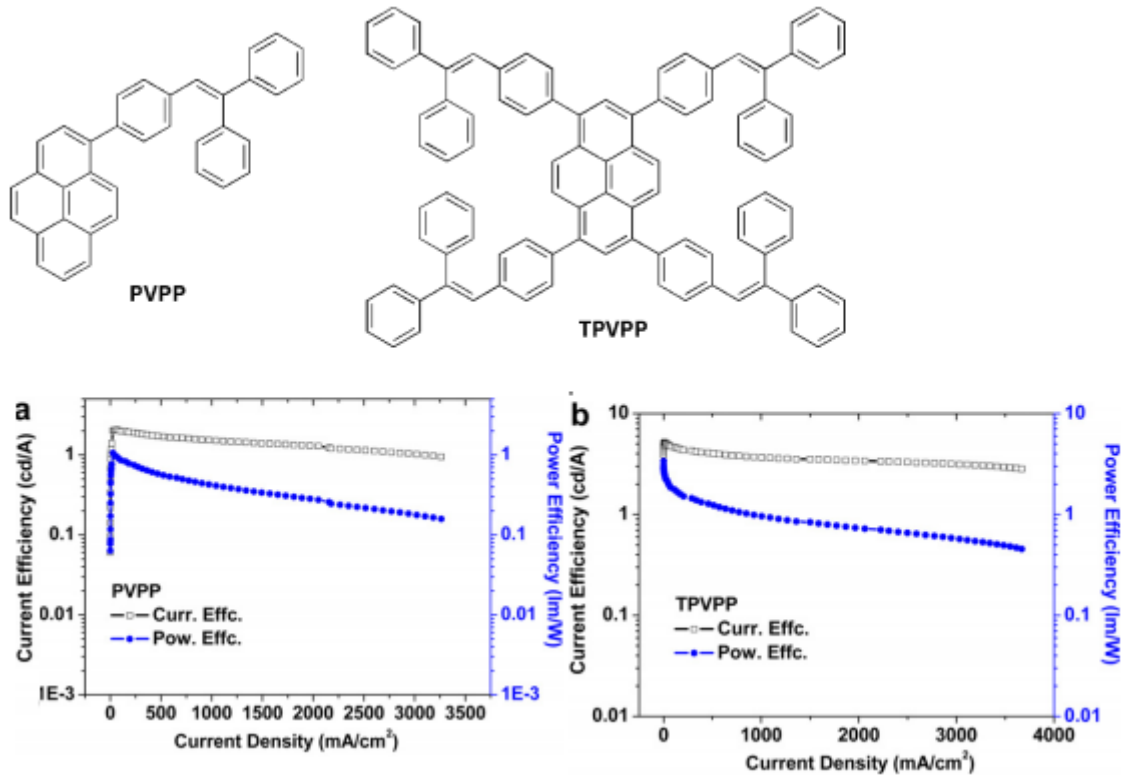


Şekil 2.24. Piren merkezli makromolekül ve absorpsiyon spektrumu



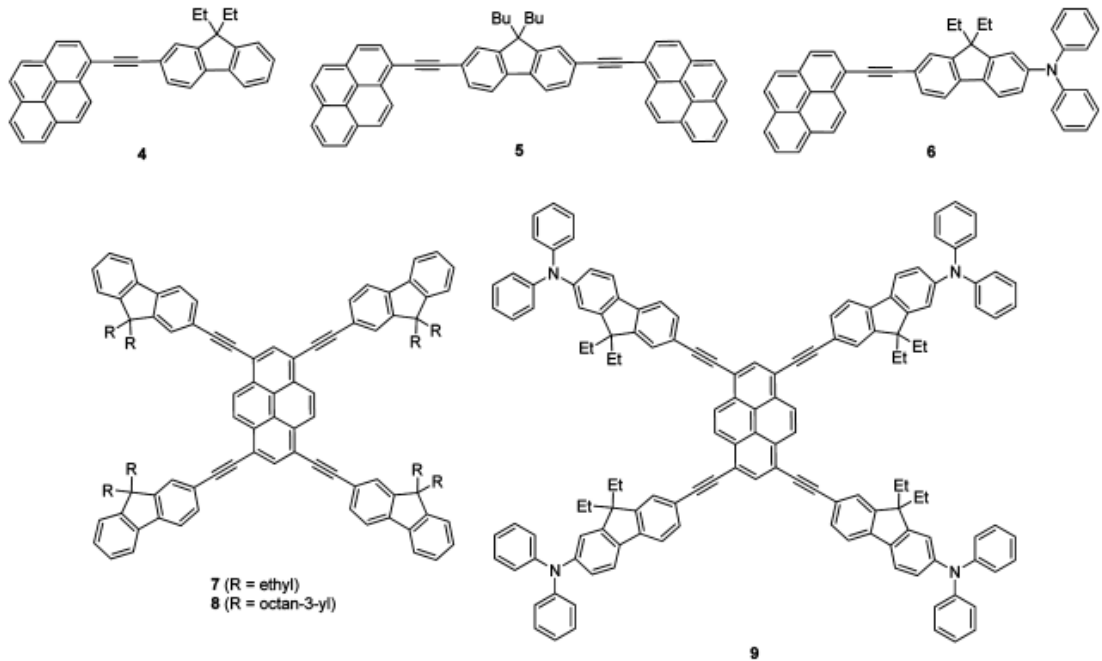
Şekil 2.25. Piren merkezli makromolekülün akım voltaj grafiği ve EL spektrumu

Tao ve çalışma arkadaşları tarafından iki farklı makro molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Moleküllerin yüksek termal kararlılık gösterdikleri ve camsı geçiş sıcaklık değerlerinin de 127-150°C olarak bulunduğu rapor edilmiştir. TPVPP kodlu molekülden 103835 cd/m² parlaklık değeri, 5.19 cd/A akım ve 3.38 lm/W maksimum güç etkinliği değerlerini elde etmişlerdir (Tao ve ark., 2012).



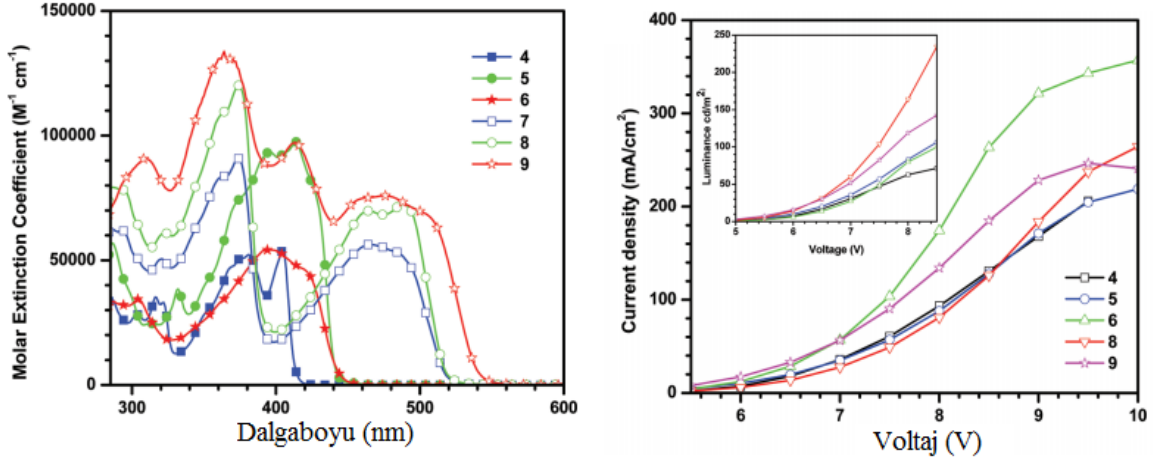
Şekil 2.26. TPVPP ve PVPP kodlu moleküllerin akım yoğunluğu -verim grafikleri

Jou ve çalışma grubu piren merkezli asetilen köprü içeren ve yan grup olarak da fluoren barındıran mavi ve sarı lüminesansa sahip makro molekül sentezi gerçekleştirmişlerdir.



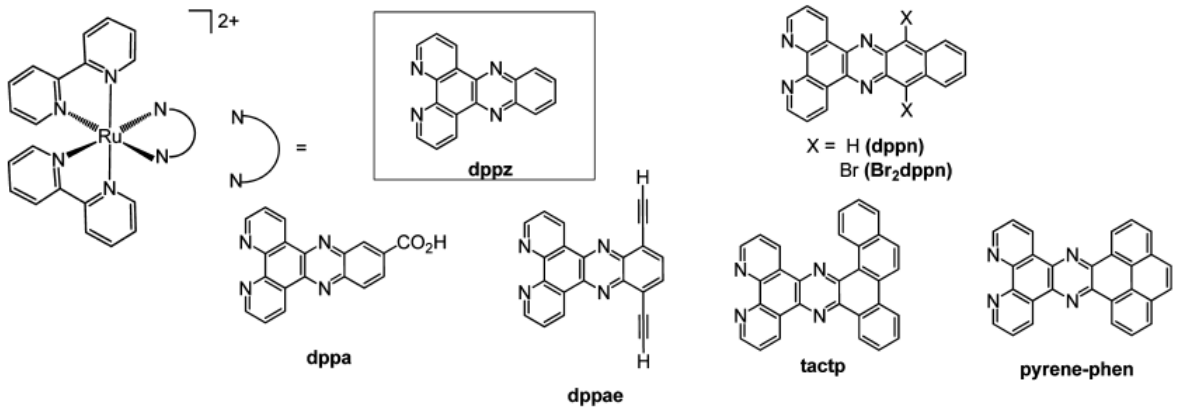
Şekil 2.27. Sarı lüminesansa sahip makro molekül

1,3,6,8-tetra sübtitüe piren molekülünden üretilen cihazdan 4630 cd/m² lik bir floresans verimi elde edilmiş, güç etkinliği 3.8 lm/W ve akım etkinliği de 7.1 cd/A olarak belirlenmiştir (Jou ve ark., 2012).



Şekil 2.28. 1,3,6,8-tetra sübtitüe piren moleküllerinin akım voltaj grafikleri

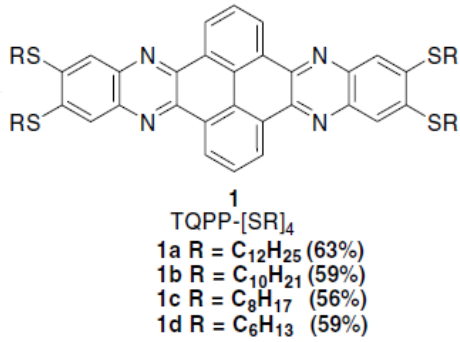
Barton ve grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada ise DNA zinciri üzerinde bulunan kusurların tespitini hedefleyen çeşitli makro moleküllerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada çok düşük sıcaklıklarda dahi (77 K) cevap verebilen değerli Ru metalinin lüminesansa ve lüminesans ömrüne katkı sağlayan kinoksalin ve buna bağlı bulunan konjuge piren, fenilen ve fenantrolin aromatik gruplarından oluşan ligantlar ile elde edilen metal komplekslerinin uygulaması yapılmıştır (Barton ve ark., 2012).



Şekil 2.29. DNA zinciri üzerinde aktif kinoksalin köprülü moleküller

Jabbour ve çalışma grubu tarafından potansiyel elektronik uygulamalar için piren, farklı uzunlukta alkil grupları ve kinoksalin köprülü konjuge fenil halkaları içeren yüksek

yük taşıma kapasitesine sahip makro moleküllerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmış ve boşluk aktarım kapasitesi yaklaşık olarak $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ bulunmuştur(Jabbour, 2007).

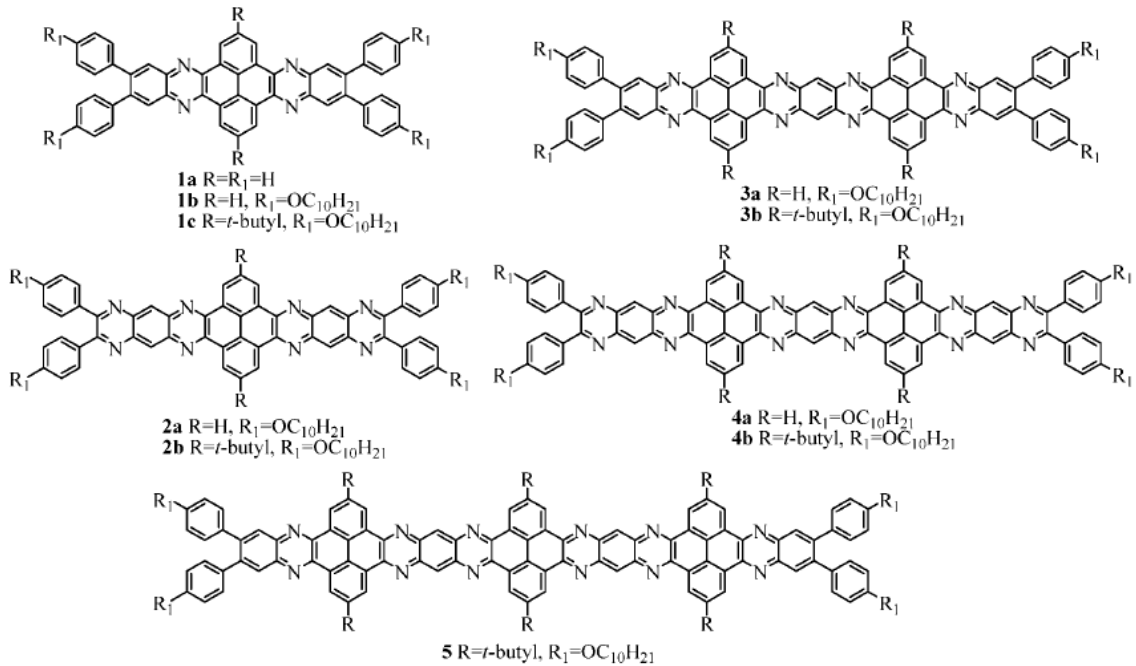


TQPP-[SR]₄'ün indirgenme potansiyelleri

Compound	R	Reduction potential ^a (V)
1a	C ₁₂ H ₂₅	-1.83/-1.98
1b	C ₁₀ H ₂₁	-1.83/-1.96
1c	C ₈ H ₁₇	-1.84/-1.98
1d	C ₆ H ₁₃	-1.83/-1.98

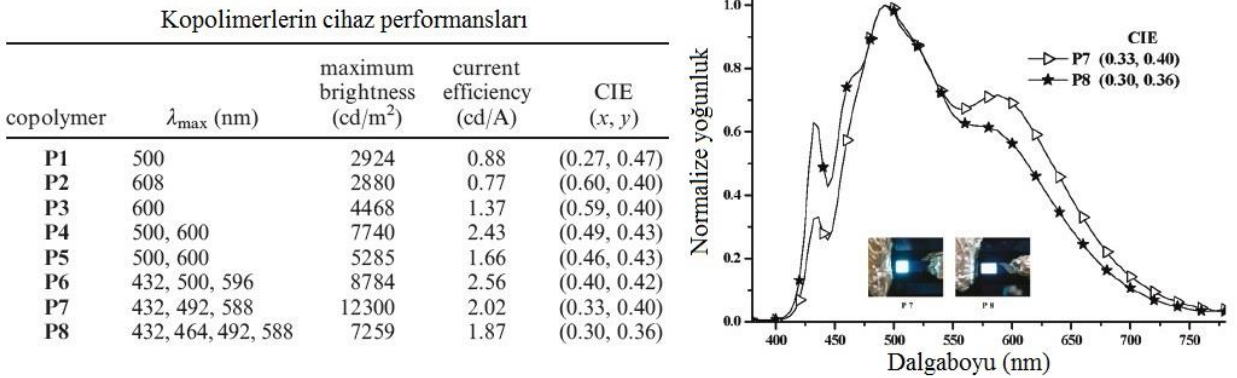
Şekil 2.30. TQPP-[SR]₄ kodlu moleküllerin indirgenme potansiyelleri

Diğer bir çalışmada Wang ve grubu doğrusal düzlemde 1,2 diamin ve 1,2 diketon birimlerinin aromatik halkalar ile kondenzasyonu sonucu oluşan pirazin birimleri içeren makro moleküllerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Yapıların çok iyi delekolize olmasından dolayı optik enerji aralığının azaldığı görülmüştür. Ayrıca moleküllerdeki pirazin biriminin artmasıyla moleküllere ait olan indirgenme piklerinin oset değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Bu moleküllerin yapısal modifikasyon, kararlılık, yüksek elektron yoğunluğu gibi özelliklerinden dolayı n-tipi yarı iletken uygulamalarında iyi sonuçlar alındığı rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2008).



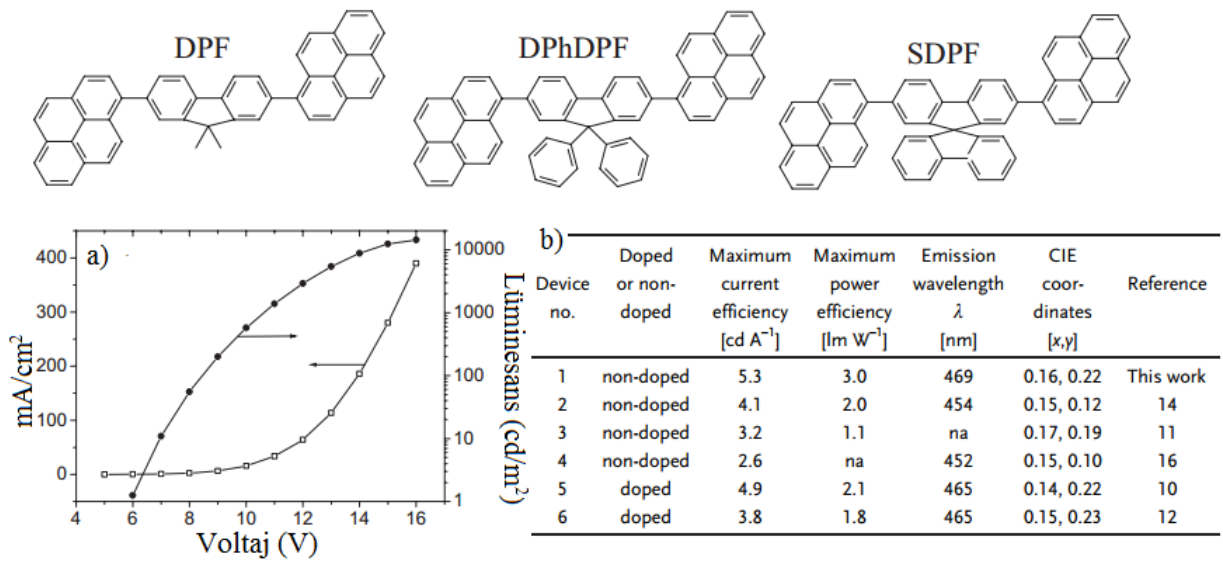
Şekil 2.31. Farklı sayıda aromatik halka ve kinoksalin köprü içeren piren makromoleküller

Lin ve çalışma grubu tarafından sentezi yapılan kinoksalin ve fluoren kopolimerlerinin sentezi karakterizasyonu ve elektrolüminesans araç uygulamaları yapılmıştır. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları 21600 ile 25900 g/mol olarak saptanmış ve PDI değeri 1.79 ile 1.87 arasında bulunmuştur. Polimer bileşimindeki monomer oranlarının değişimi ile mavi, yeşil ve kırmızı emisyon pikleri elde edilmiştir. Sentezlenen kopolimerler içerisinde P7 kodlu polimerin uygulamasından 2,56 cd A⁻¹ akım yoğunluğunda 12300 cd/m² gibi çok yüksek parlaklık elde edilmiştir(Lin ve ark., 2010).



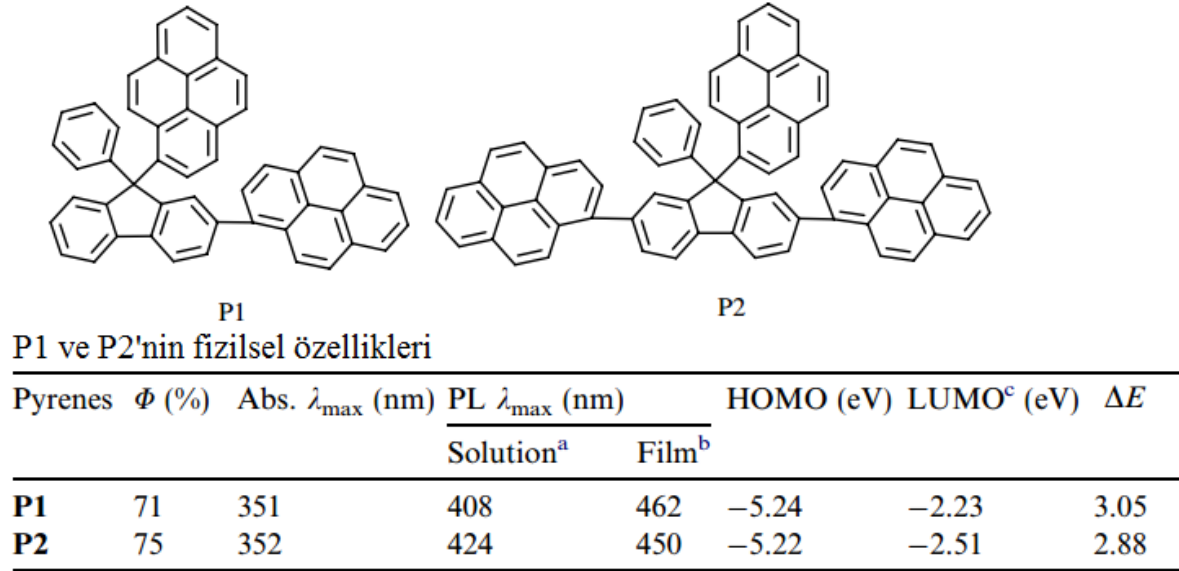
Şekil 2.32. Kopolimerlerin OLED cihaz performansları

Bir başka çalışmada ise mavi emisyon yapan başka bir piren türevi makromolekül grubunun sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir. 145-195°C gibi yüksek camı geçiş sıcaklığına bağlı yüksek termal kararlılık ve iyi bir floresans kuantum verimi elde etmişlerdir (Lee, 2005).

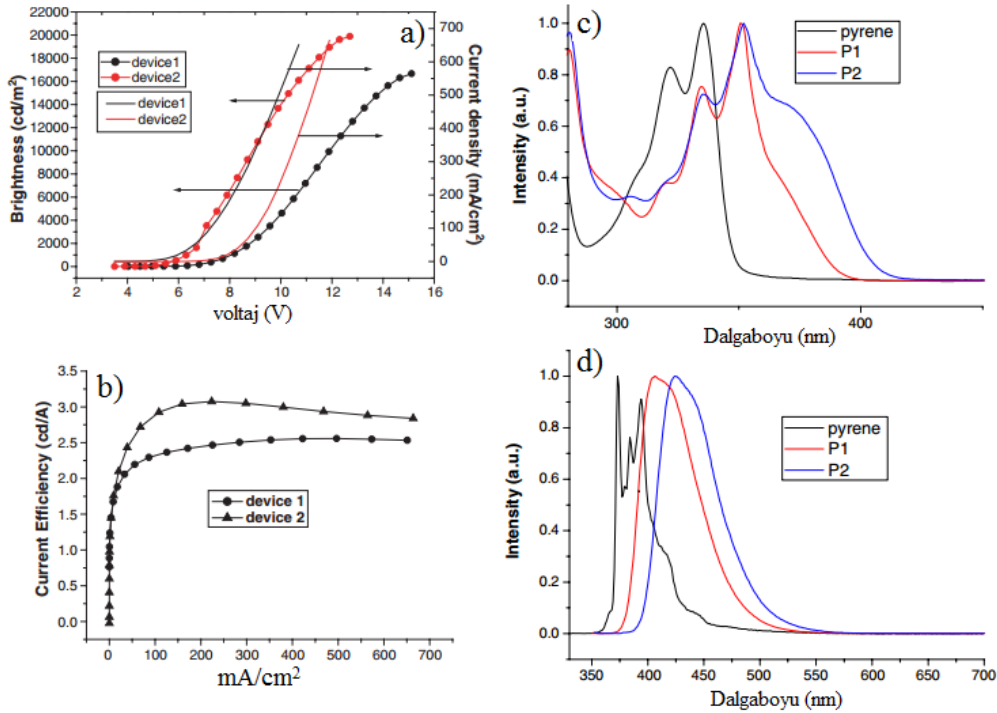


Şekil 2.33. a) DPV OLED akım voltaj grafiği b) mavi OLED elektrolüminesans verileri

Huang rapor ettiği çalışmada iki adet mavi emisyon yapan piren içeren makromolekül sentezini gerçekleştirmiş ve bu moleküllerin optik, elektrokimyasal ve fotofiziksel karakterizasyonları üzerine çalışmalar yapmıştır. P2 kodlu molekülde 3.5 V gibi düşük çalışma potansiyelinde 3.08 cd/A, ve 1.17 lm/W gibi bir etkinlik elde etmiştir. Parlaklık ise 19885 cd/m² olarak belirlenmiştir (Huang, 2006).



Şekil 2.34. P1 ve P2'nin fiziksel özellikleri



Şekil 2.35. P1 ve P2 moleküllerinin a) akım potansiyel grafiği, b) akım etkinlik grafiği, c) absorpsiyon grafiği, d) emisyon spektrumu

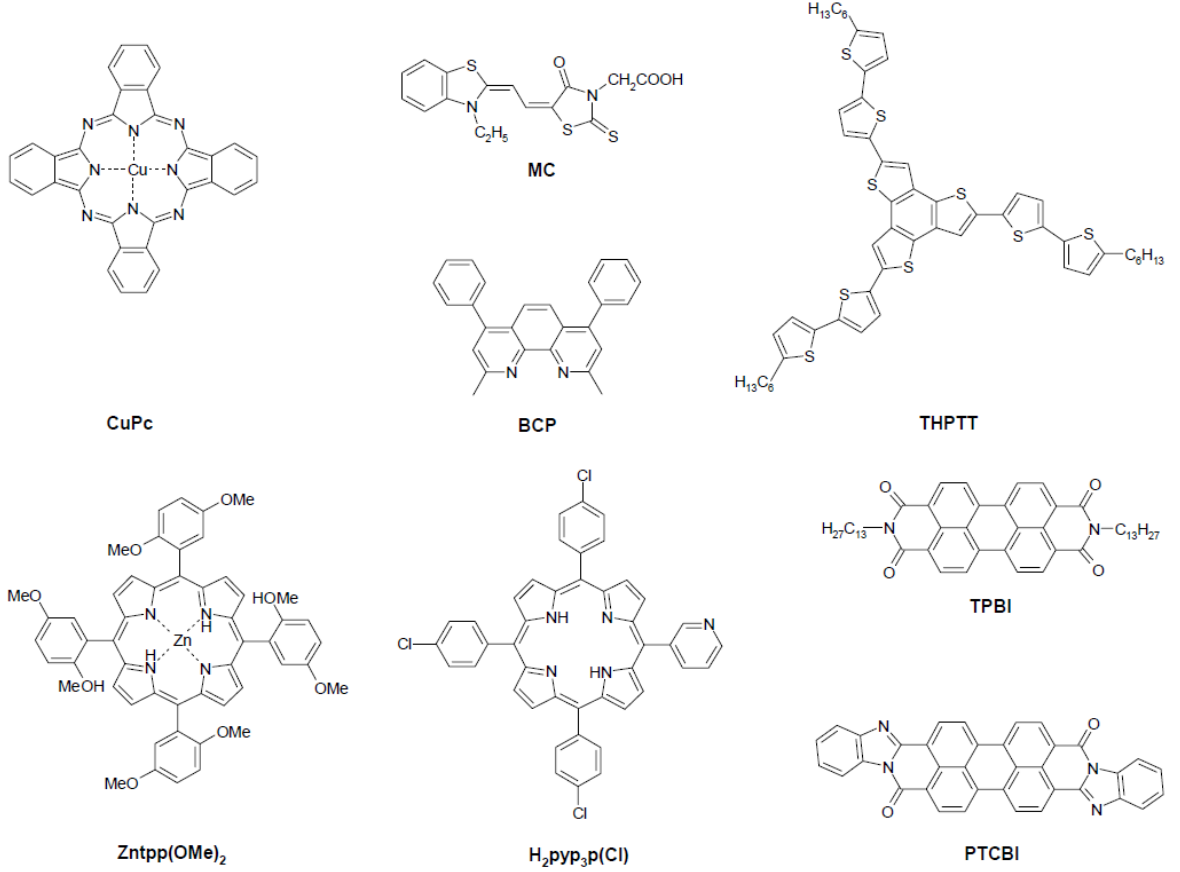
Bu veriler bize tetra süstitüe piren moleküllerinin sentezi için büyük avantaj sağlamaktadır. Pirenin bu özellikleri dikkate alındığında bu tez kapsamında aşağıdaki molekülün sentezi ve cihaz uygulamaları düşünülmektedir.

2.3. Piren İçeren Organik Heteroeklem Güneş Hücreleri

Bilindiği gibi organik fotovoltaiik hücreler (OSCs) anot ve katot arasına kaplanan bir dizi malzemeden oluşmaktadır ve bu malzemelerin birbirine göre uyumlu olması gerekmektedir. Literatürdeki çalışmalar sonucunda bilim adamları fotovoltaiiklerin performansını özellikle 3 farklı parametrenin etkilediği sonucuna varmışlardır; i) tabakalar arası HOMO-LUMO enerji seviyesi uyumluluğu ii) tabakalar arası ara yüzey ilişkileri, ve iii)aktif tabakada PCBM ile konjuge polimerin nano düzeyde faz ayrımı göstermesi. Bu üç problemin çözümü için fotovoltaiik hücrenin aktif tabakasında düşük bant boşluğuna sahip ve uygun uzunlukta alkil yan zincirler barındıran, donör-akseptör tipi konjuge polimerlerin kullanımı son yıllarda ilgili teknoloji için büyük önem kazanmıştır.

İlk çift tabakalı heteroeklem organik güneş hücreleri üzerine çalışma Tang ve grubu tarafından rapor edilen çalışmada donör grup olarak bakır ftalosiyenin (CuPc) ve akseptör grup olarak perilene-3,4,9,10-tetrakarboksi-bis-benzimidazol (PTCBI) yapıları kullanılmıştır(Hashimoto, 1952). Bu hücre şeffaf ITO/cam elektrot ile gümüş Ag) elektrot arasına 30-50 nm kalınlığında malzeme kaplanarak oluşturulmuştur. AM 1.5 koşullar altında bu hücreden açık devre potansiyeli $V_{oc}= 0.45V$, kısa devre akımı $J_{sc}=2.3 \text{ mA/cm}^2$ ve dolun faktörü değeri $FF=\%65$ olarak bulunmuş pilden $\%0.95$ güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Ancak üretilen bu hücre beş gün gibi kısa bir zamanda bozunmuştur.

Sonraki dönemde porfirin aktif tabakaları, elektron akseptör perilen birimleri ve merosiyanin donör birimleri kullanılarak 3 tabakalı hücreler üretilmiştir (Murata, ve ark., 2000). Bu üç tabakalı hücreden 445 nm monokromatik ışık altında (0.12 W/m^2) güç dönüşüm verimi $\eta=\%3.5$ elde edilmiştir. Bu dalga boyunda açık devre gerilimi $V_{oc}= 0.39V$, dolun faktörü $FF= \%51$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.36. Çok tabakalı heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılan donör-akseptör tipi küçük moleküller

Diğer bir yaklaşım ise katı fazda 420 nm'de maksimum absorpsiyon gösteren düzlemsel yıldız şeklinde 2,5,8-tris-(5'-hegzil-2,2'-bitiyofenyl-5-yl)-1,4,7-tritia-trinden (THPTT) olan oligo tiyofen üzerinedir (Roncalli ve ark., 2004 ve 2003). THPTT ve TPBI ile üretilen çift tabakalı hücreden AM 1.5 koşullar (19W/m^2) altında %1.3 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Bununla beraber ışık gücü 770 W/m^2 'ye çıkarıldığında etkinliğin %0.80'ne kadar düştüğü gözlemlenmiştir.

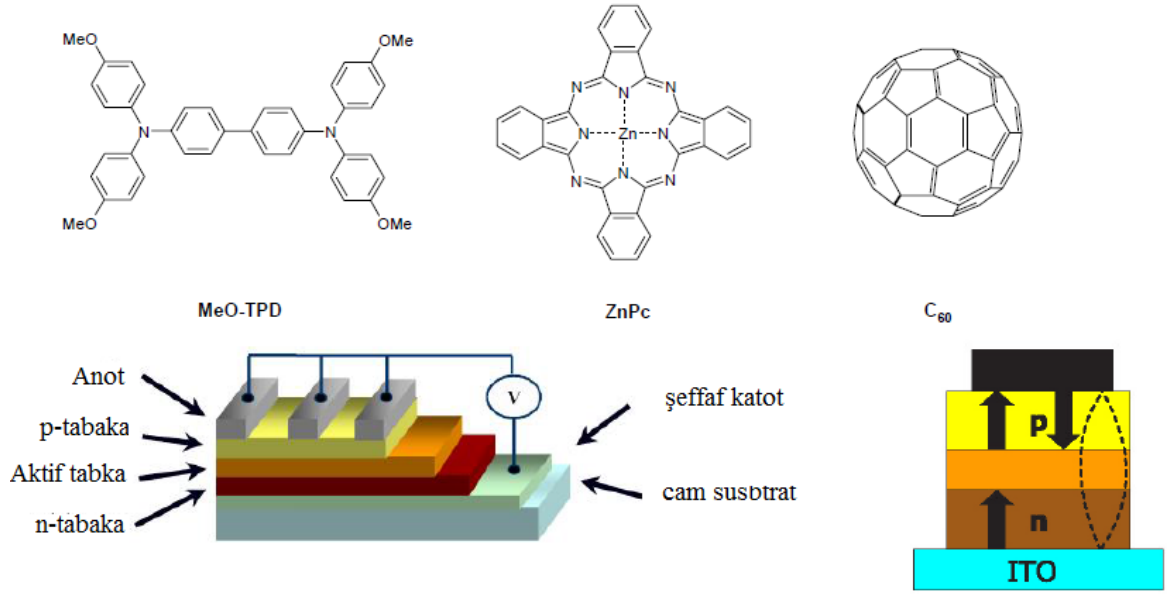
Forrest ve grubu donör grup olarak bakır ftolasiyanin (CuPc) ile akseptör grup fulleren (C_{60})'in 1:1 oranında kombinasyonunda termal kaplama yöntemi ile fotovoltaik cihaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. Donör ve akseptör tabaka arasına boşluk engelleme tabakası olarak 7.5nm kalınlığında, 9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantroline birimleri kaplanmıştır (Forrest ve ark., 1997). Üretilen cihazdan AM 1.5 (1000 W/m^2) koşullarında %3.5 gibi yüksek bir verim elde etmişlerdir. Bu cihaz veriminde %4'ün üzerine çıkmıştır. Bu versiyonunda 20 nm kalınlığında CuPc, 40 nm kalınlığında saf C_{60} ve boşluk engelleme tabakası olarakta 10 nm kalınlığında BCP ile oluşturulan cihazdan %4.2 gibi bir verim

elde edilmiştir. Modifikasyona devam edilerek ITO/CuPc (15 nm)/CuPc:C60 (1:1) (10 nm)/C60 (35 nm)/BCP (10 nm)/Ag kombinasyonunda hazırlanan hücreden ise AM1.5 koşulları altında %5 gibi bir maksimum verim elde edilmiştir (Forrest ve ark.,2005).

Çizelge 2.1. Çok tabakalı heteroeklem güneş hücrelerinin cihaz yapısı ve fotovoltaiik performans verileri

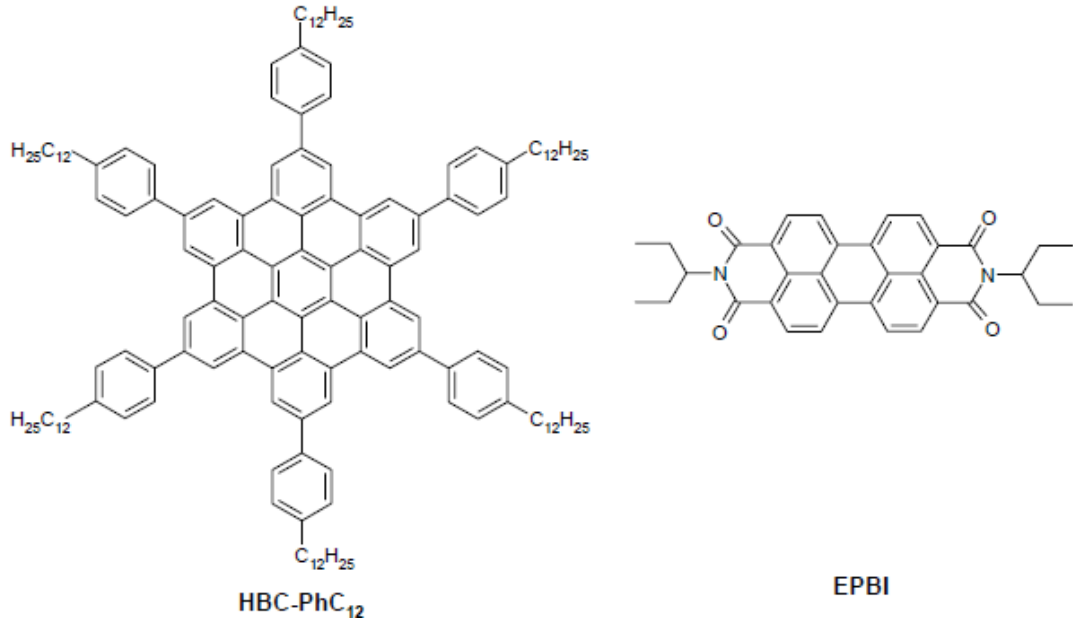
Cihaz yapısı	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	max. EQE [%] (dalga boyu)	Efficiency under AM1.5G ışık yoğunluğu
ITO/CuPc (30 nm)/ PTCBI (50 nm)/Ag ^[1]	2.3	0.45	0.65	15 % (620 nm)	0.95 % (750 W/m ²)
ITO/PEDOT:PSS/ THPTT (20 nm)/ TPBI (20nm)/LiF/Al ^[36]	1.35 (0.053)	0.86 (0.78)	0.51 (0.59)	17 % (420 nm) (17 % / 420 nm)	0.77 % (770 W/m ²) (1.27 % / 19 W/m ²)
ITO/CuPc:C ₆₀ [1:1] (33 nm)/ C ₆₀ (10 nm)/BCP (7.5 nm)/ Ag ^[39]	15.4	0.50	0.46	N/A	3.5 % (1000 W/m ²)
ITO/CuPc (20 nm)/ C ₆₀ (40 nm)/BCP (10 nm)/ Ag ^[40]	11.5 (120)	0.52 (0.60)	0.60 (0.59)	N/A (N/A)	3.6 % (1000 W/m ²) (4.2 % / 10000 W/m ²)
ITO/CuPc (15 nm)/ CuPc:C ₆₀ [1:1] (10 nm)/C ₆₀ (35 nm)/BCP (10 nm)/Ag ^[41]	18.0	0.54	0.61	N/A	5.0 % (1200 W/m ²)
ITO/ MeO-TPD (50 nm)/ ZnPc:C ₆₀ [1:1] (30 nm)/ C ₆₀ (30 nm)/Al ^[45]	9.8	0.44	0.45	40 % (620 nm)	1.9 % (1000 W/m ²)

Etkili bir p-i-n tipi fotovoltaiik cihaz çinko ftalosiyanın ile C₆₀ birimlerinin 1:1 konfigürasyonunda 30 nm kalınlığında ve boşluk aktarım tabakası olarak araya 50 nm kalınlıkta *N,N,N',N'*-tetrakis (4-methoxyphenyl)-benzidine(MeO-TPD) ile 50 nm kalınlığında C₆₀ akseptör tabakası arasına vakum kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Üretilen cihaz AM 1.5 koşullarında %1.9 güç dönüşüm verimi göstermiş ve bu cihazın açık devre potansiyeli 0.44V, kısa devre akımı 9.8 mA/cm²ve dolun faktöründe %45 olarak bulunmuştur (Hoppe ve ark.,2004).



Şekil 2.37 *p-i-n*-tipi fotovoltaik cihazın yapısı

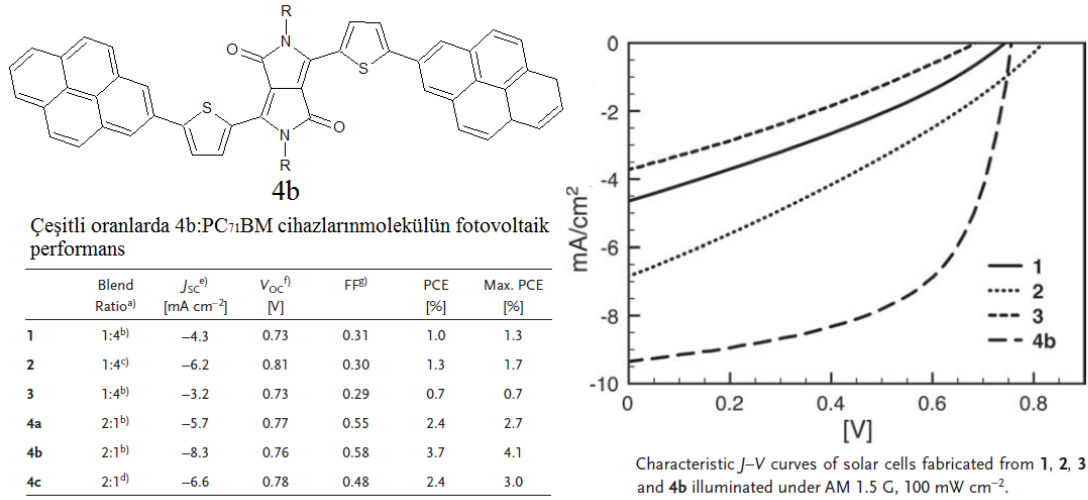
2001 yılında fotoaktif tabakanın morfolojisinin kendi kendine organize olabilen sıvı kristaller ile kontrol edilebilir olduğu rapor edilmiştir. HBC-PhC₁₂ ve EPBI kullanılarak hazırlanan 60:40 oranında cihaz ile 490 nm ışık altında %1.95 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (Müllen ve ark., 2004).



Şekil 2.38. Bulk heteroeklem güneş hücresi için donör ve akseptör tipi küçük moleküller

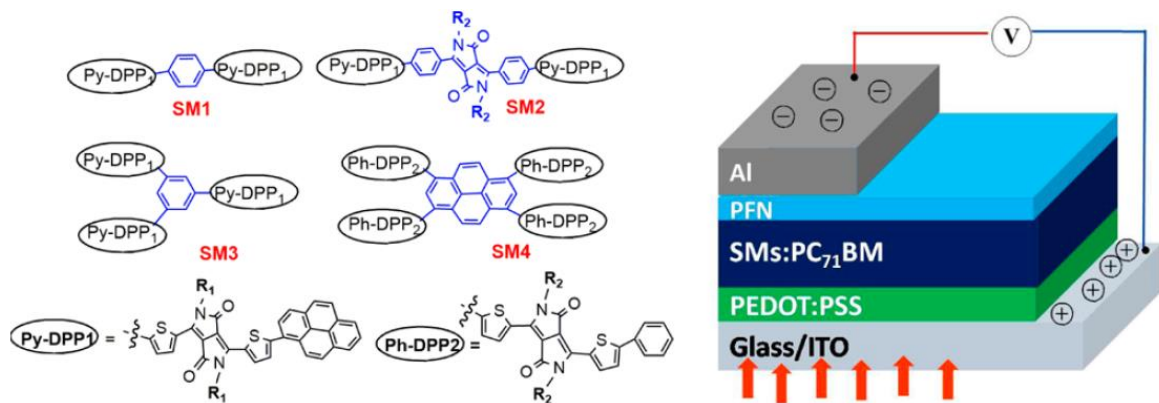
Frechet ve grubu tarafından rapor edilen çalışmada donör ve akseptör grup içeren düzlemsel ve simetrik bir molekül yapısı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Diketopirol

akseptör çekirdek içeren molekülde π - π etkileşimlerinden kaynaklanan yüksek güç dönüşüm verimliliği, düzgün istiflenme ve yüksek dolum faktörü değerleri elde edilmiştir. Bu çalışma kendiliğinden düzenlenenbilen moleküllerin tasarımı ve uygulamalarının OPV cihazlar için ideal bir alan olduğunu bize kanıtlamaktadır (Frechet ve ark., 2011).

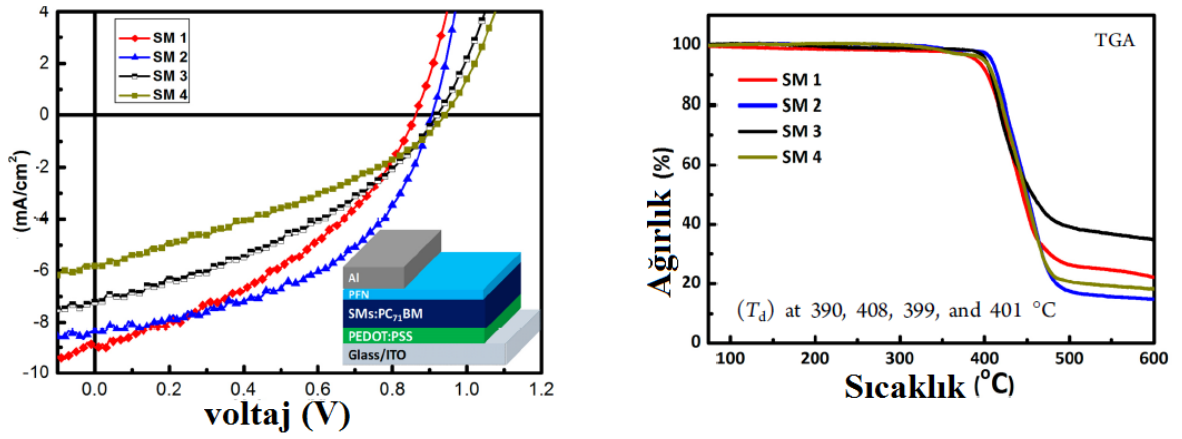


Şekil 2.39. Diketopiren molekülünün akım potansiyel grafiği

Bir başka çalışmada ise Chen ve grubu OPV ve OFET alanlarında kullanılabilecek piren içeren multidiketopirol makromolekülleri üzerine çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen moleküllerin geniş bir absorpsiyona ve oldukça iyi bir termal kararlılığa ($T_d=390-401^{\circ}C$) sahip oldukları belirtilmiştir. Bu moleküllerden üretilmiş olan güneş hücrelerinden %3.71 güç dönüşüm verimi almayı başarmışlardır (Chen ve ark., 2014).

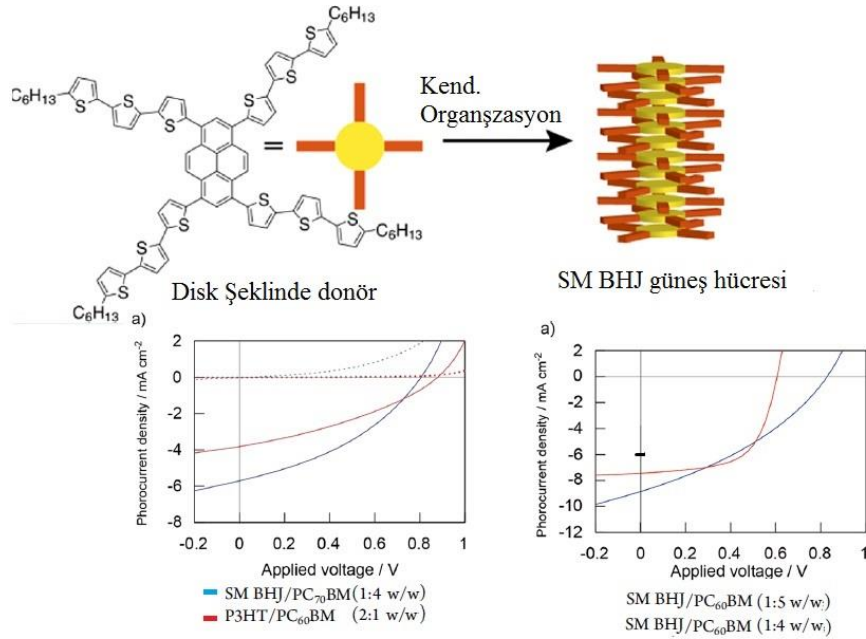


Şekil 2.40. SM1, MS2, SM3 ve SM4 kodlu moleküller ve cihaz yapısı



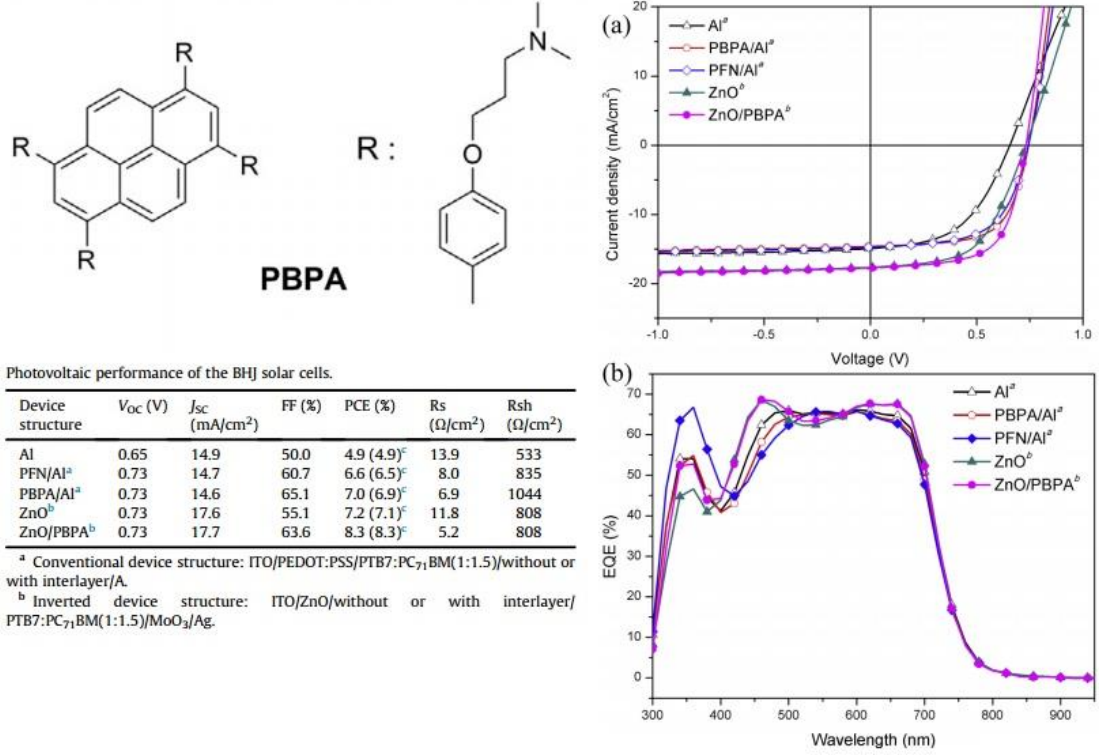
Şekil 2.41. SM1, MS2, SM3 ve SM4 kodlu moleküllerin fotovoltaiik performansları ve termal davranışları

Kimura ve grubu tarafından rapor edilen bir diğer çalışmada ise merkezde piren çekirdek bulunan ve yan grup olarak da dört adet uzun alkil zinciri içeren oligo tiyofen birimlerinden oluşan moleküler disk şeklinde makro molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Kendi kendine organize olabilen bu molekül türünden üretilen cihazdan %2.6 güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (Kimura ve ark., 2012).



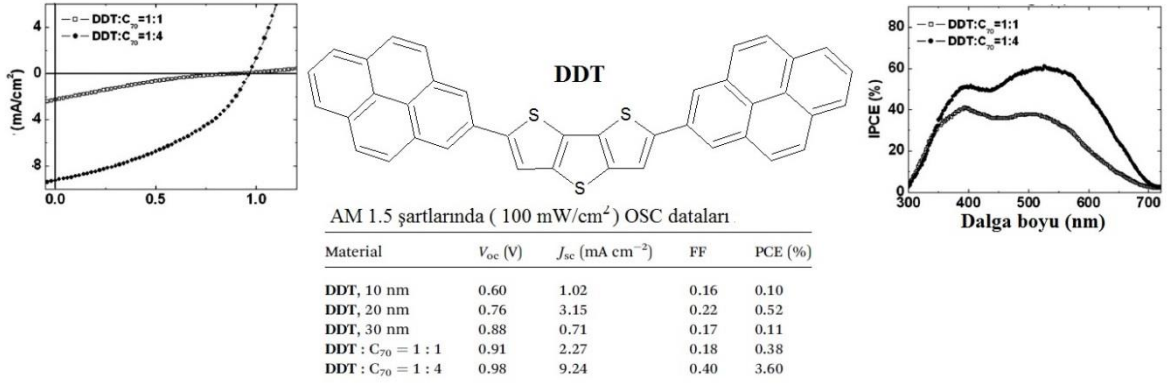
Şekil 2.42. Kendi kendine organize olabilen makromolekül ve fotovoltaiik hücre performansı

Moon ve çalışma arkadaşları alkol ve suda çözünebilir diskotik bir piren türü sentezlenmişlerdir. Üretilen cihazda 0.73 V açık devre potansiyeli, 14.6 mA/cm² akım yoğunluğu, %65.1 doluluk faktörü (FF) ve %7.0 güç dönüşüm verimi elde etmişlerdir. Üretilen bu cihaz da diskotik yapısına rağmen fluoren ko-polimer ile üretilen cihaza oranla (%60.7) doluluk faktörünün arttığı gözlemlenmiştir (Moon ve ark., 2015).



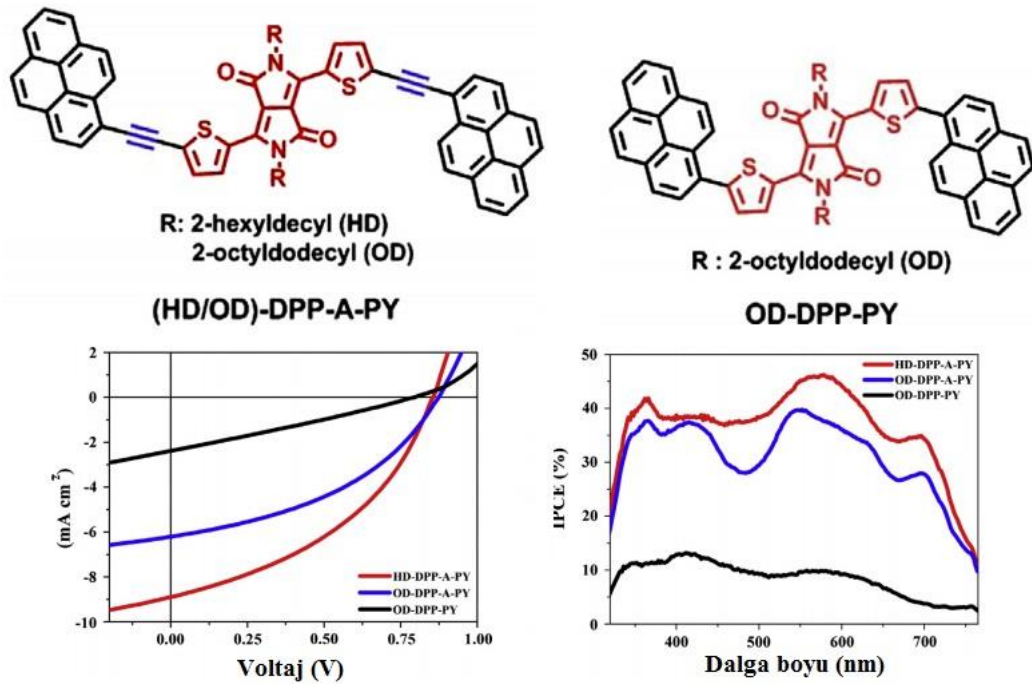
Şekil 2.43. PBPA kodlu molekülün fotovoltaik performansı

Hong ve grubu tarafından yan grup olarak piren birimleri içeren (2,6-di(piren-1-yl)ditiyeno [3,2-b:20,30-d]thiofen (DDT)) küçük molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu molekülden DDT:C₇₀ (1:4) kombinasyonunda üretilen güneş hücresi ile AM 1.5 şartları altında açık devre potansiyeli (V_{oc}) 0.98 V, kısa devre akımı (J_{sc}) 9.24 mA/cm² ve güç dönüşüm verimini de %3.60 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca molekülün oldukça yüksek termal kararlılığa (T_d= 432°C) sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Hong ve ark., 2014).



Şekil 2.44. DDT kodlu molekül ve fotovoltaik performansı

Park ve grubu tarafından asetilen köprü içeren donör-akseptör-donör tipinde piren yan grup ve diketopirrol çekirdek içeren küçük molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. PC₇₀BM akseptör yapı kullanılarak üretilen güneş hücresinden ((HD/OD)-DPP-A-PY:PC₇₀BM) açık devre potansiyelini (V_{oc}) 0.85V kısa devre akımını (J_{sc}) 8.89mA/cm² olarak ve %3.15 güç dönüşüm verimi elde edildiğini rapor etmişlerdir (Park ve ark., 2013).



Şekil 2.45.(HD/OD)-DPP-A-PY ve OD-DPP-PY kodlu moleküller ve fotovoltaik performansları

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Piren ve tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF6) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF), metanol (MeOH), Hegzan, kloroform (CHCl₃), asetonitril (CH₃CN), toluen (C₆H₅CH₃), diklorometan (DKM), etanol (EtOH), karbontetraklorür (CCl₄), hidroklorik asit (HCl), aseton (CH₃COCH₃) Merck ; Potasyum hidroksit (KOH), 3-hegzil tiyofen (3HT), poli-3,4-etilendioksitiyofen polistren sülfonat (PEDOT:PSS), Sodyum karbonat (Na₂CO₃), p-toluen sülfonik asit (PTSA), Alüminyum klorür (AlCl₃), Sodyum bikarbonat (NaHCO₃), Magnezyum sülfat (MgSO₄), Potasyum karbonat (K₂CO₃), RuCl₃.xH₂O, 4-brom-1,2-fenilen diamin, 2-tiyofen boronik asit, 4-vinil fenil boronik asit, Pentaerythritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat), 5'-hegzil-2,4-bitiyofen-5-boronik asit pinakol ester Sigma firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi

Çomü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü aletli analiz laboratuvarında yer alan Perkin Elmer Spektrum One model spektrofotometre reaksiyon takibinde kullanılmıştır. Reaksiyon basamaklarında fonksiyonlu grupların değişimi takip edilmiştir.

3.2.2. ¹H-NMR spektroskopisi

Çıkış bileşikleri ve sonuç ürünlerinin karakterizasyonunda Anadolu Üniversitesinde bulunan Bruker Avance DPX-400 model NMR ünitesinden alınan veriler kullanılmıştır. Ölçüm sırasında ortam sıcaklığı 25⁰C, standart olarak TMS (tetrametil silan) ve çözücü olarak moleküllerin çözünürlük özelliklerine göre CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücüler kullanılmıştır.

3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

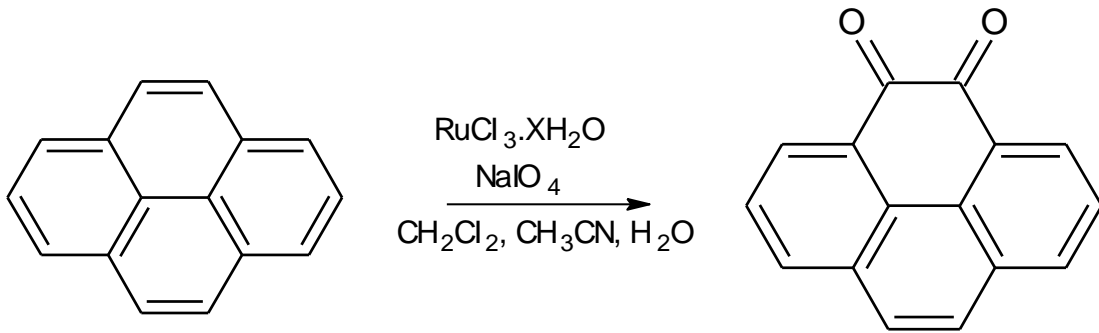
Analytik Jena Specord S600 tipi UV-Vis spektrofotometresi (ÇOMÜ), sentezlenen moleküllere ait absorpsiyon ölçümlerinde kullanılmıştır. Elde edilen veriler optik band boşluğu (Eg') değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler esnasında çözücü olarak DKM veya CHCl₃ ve 1 cm x 1 cm x 4 cm ebatlarında kuartz küvetler kullanılmıştır.

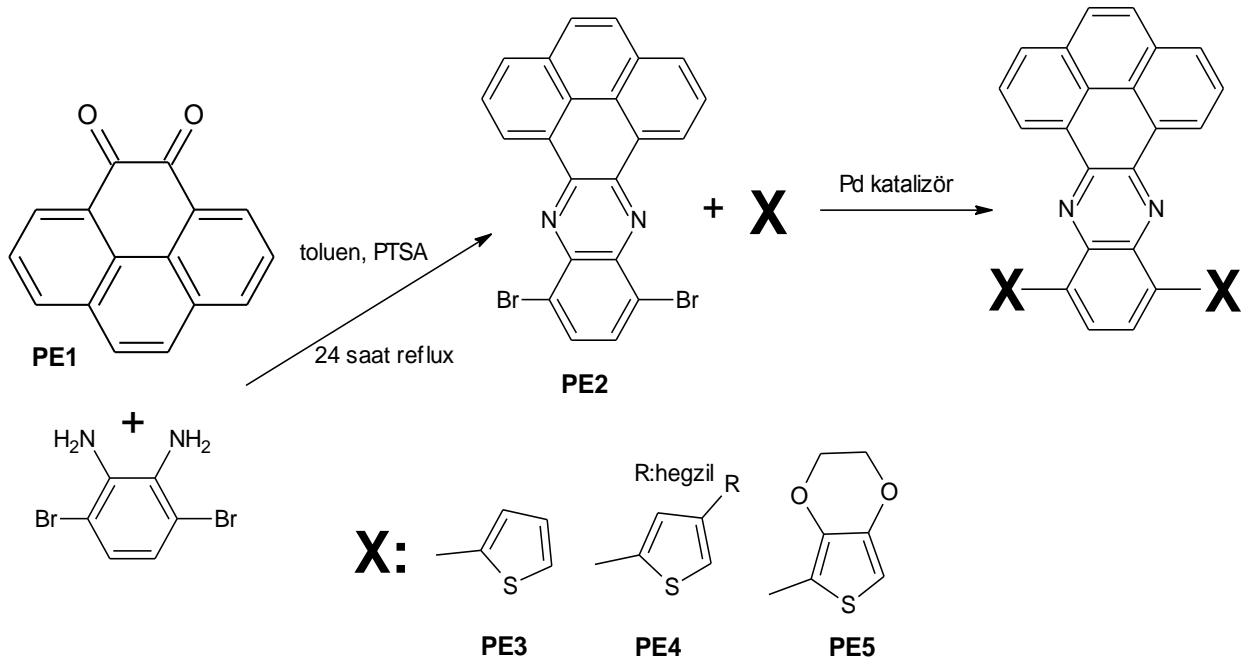
3.2.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Biologic SP 50 model elektrokimyasal çalışma ünitesi (potansiyostat-galvanostat) (ÇOMÜ) moleküllerin uygulanan potansiyel karşısında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen değerlerden moleküllere ait temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO), uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) ve bu değerler arasındaki enerji farkından elektrokimyasal bant boşluğu (Eg) değerleri hesaplanmıştır. Çalışma ünitesinde, referans elektrot olarak gümüş (Ag), yardımcı elektrot olarak platin (Pt) tel, çalışma elektrotu olarak camısı karbon elektrot ve Pt elektrot kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında destek elektrolit olarak asetonitril, diklorometan/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre diklorometan içerisinde hazırlanmış 0,1 M TBAPF₆ (tetrabütülamonyumheksaflorofosfat) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümlerden önce destek elektrolit, argon gazı ile doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 300 mV/sn arasında değişmiştir.

3.3. Piren İçeren Donör Akseptör Elektrokromik Monomer Sentezi

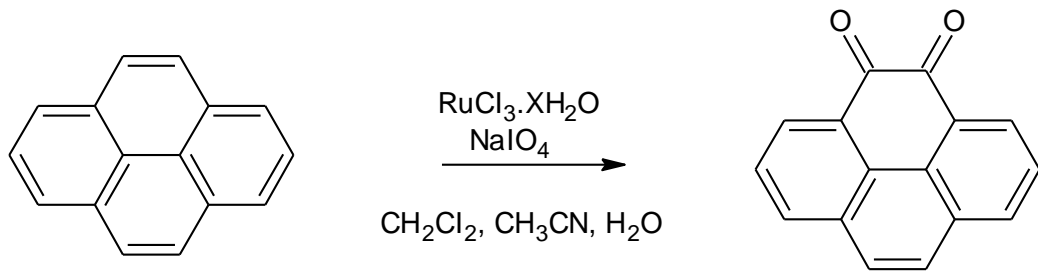
Piren-4,5-dion (Harris ve ark., 2005), molekülünün daha önceden sentezi literatürde rapor edilmiştir. Still (Koyuncu ve ark., 2014) ve Suzuki (Promarak ve ark., 2007) kenetlenme reaksiyonları literatürde rapor edildiği şekilde kullanılmıştır.





3.3.1. Piren-4,5-dion sentezi (PE1)

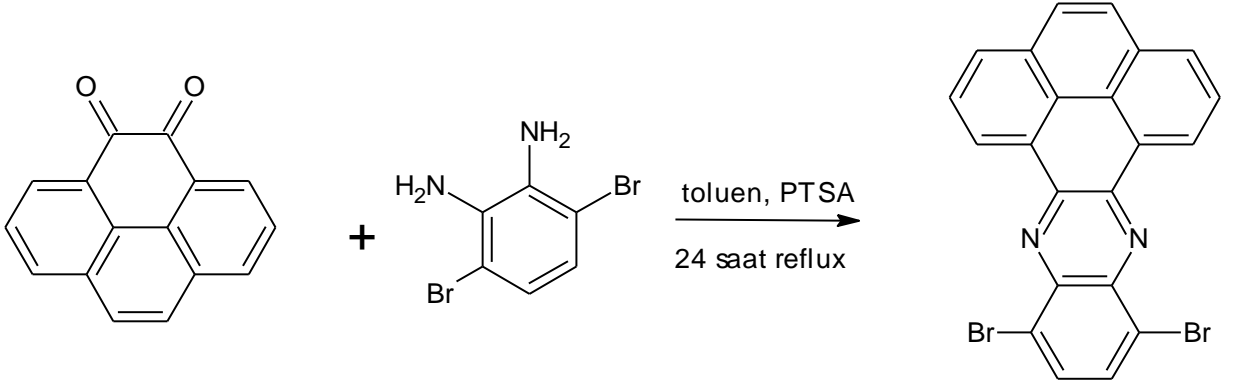
Piren 2g (10mmol), 10g sodyum periyodat (NaIO₄, 46mmol), 0.2 g RuCl₃.xH₂O 50 mL H₂O, 40 mL DCM ve 40 mL ACN süspansiyonuna eklendi. Koyu kahve renkli karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Karışım 500 mL saf su içerisine döküldükten sonra birkaç defa DKM ile ekstrakte edildi. Çözücü uçurulduktan sonra elde edilen turuncu ham ürüne etilasetat-hekzan (1-1,5) karışımında kolon kromatografisi uygulandı ve ürün saf olarak elde edildi (Turuncu ürün, verim: %55).



UV-Vis (λ_{\max} , nm)(CHCl₃): 291, 424; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3075; (C=O imit) 1664; (C=C aromatik) 1613; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,44 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8,14 (d, 4H, Ar-H_{cc}); 7,82 (d, 4H, Ar-H_{dd}); 7,74 (d, 4H, Ar-H_{bb}).

3.3.2. PE2 molekülünün (1,4-dibromopirenazin) sentezi

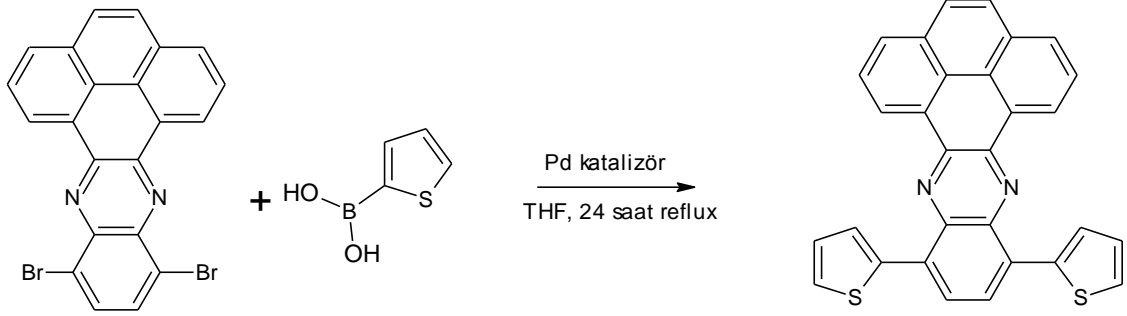
1 g PE1 molekülü (4 mmol) ve 1,2 g 3,6-dibrom-1,2 fenilen daimin (10 mmol) 50 ml toluen içerisinde çözüldü. Daha sonra balon Deen-stark düzeneği içeren sisteme yerleştirildi ve ortam sıcaklığı 110⁰C'ye kadar yükseltildi. Sonra ortama PTSA ilave edilerek karışım 24-48 saat reflux edildi (reaksiyon zaman zaman TLC ile kontrol edildi). Reaksiyon sonunda ortamda bulunan çözücü uzaklaştırıldı ve ham ürün elde edildi. Ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve saklama kabına alındı (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃, sarı ürün verim: %65).



UV-Vis (λ_{\max})(CHCl₃): 285, 443; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3033; (C=N imit) 1621(C=C aromatik) 1605, 1584; (C-Br) 769; ¹H-NMR (CHCl₃-d): İyi çözünmediği için ¹H-NMR alınamamıştır.

3.3.3. PE3 molekülünün (1,4-ditiyofenpirenazin) sentezi

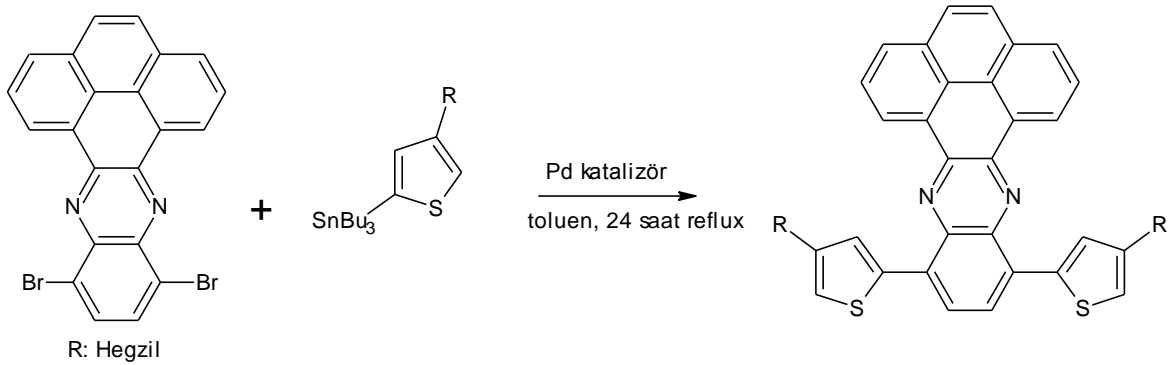
0,5 g PE2 monomeri ve 2-tiyofen boronik asit THF içerisinde çözüldü ve ortama 5 mL 2 M Na₂CO₃ çözeltisi ilave edildi. . Ortamdan 15dk bulp yaptırılarak argon gazı geçirildi. Daha sonra Pd katalizör ilave edildi, sıcaklık 80⁰C'ye getirilerek reaksiyon başlatıldı ve karışım argon altında 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü ve çözücüsü vakum altında uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃-hegzan (1:1) koyu koyu sarı ürün verim: %71)



UV-Vis (λ_{\max} , nm)(CHCl₃): 451; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3055; (C=N imit) 1586; (C=C aromatik) 1540, 1479; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 9.43 (s, 2H, Ar-H_{dd}); 8.55 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8.36 (d, 2H, Ar-H_{ee}); 8.02 (s, 2H, Ar-H_{gg}); 7.84 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.72 (m, 2H, Ar-H_{bb}); 6.98 (m, 2H, Ar-H_{hh}); 6.62 (d, 2H, Ar-H_{ff}).

3.3.4. PE4 molekülünün (1,4-di(3-hegzil-2-tiyofen)pirenazin)sentezi

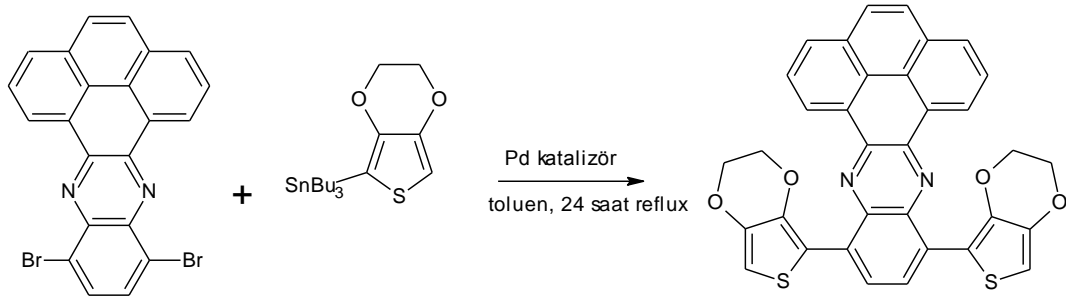
0,5 g PE2 monomeri ve 1.2 g 5-(tri-bütüstanil)-3-hegzil tiyofen toluen içerisinde çözüldü. Ortamdan 15dk bulp yaptırılarak argon gazı geçirildi. Daha sonra Pd katalizör ilave edildi, sıcaklık 110⁰C'ye getirilerek reaksiyon başlatıldı ve karışım argon altında 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü ve çözücüsü vakum altında uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃-hegzan (1:1) koyu turuncu renkli ürün verim: %75)



UV-Vis (λ_{\max} , nm)(CHCl₃): 271, 312, 455; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3051; (C–H, alifatik) 2959, 2918, 2848; (C=N imit) 1622; (C=C aromatik) 1544, 1486; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 9.59 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8,17 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 8,06 (m, 2H, Ar-H_{bb}); 8,01 (s, 2H, Ar-H_{dd}); 7,91 (s, 2H, Ar-H_{ee}); 7,77 (d, 2H, Ar-H_{gg}); 7,28 (s, 2H, Ar-H_{ff}); 2,79 (m, 4H, C-H alifatik); 1,82 (m, 4 H, C-H alifatik); 1,58 (m, 4 H, C-H alifatik); 1,43 (m, 8 H, C-H alifatik); 0,97 (m, 6H, -CH₃ alifatik).

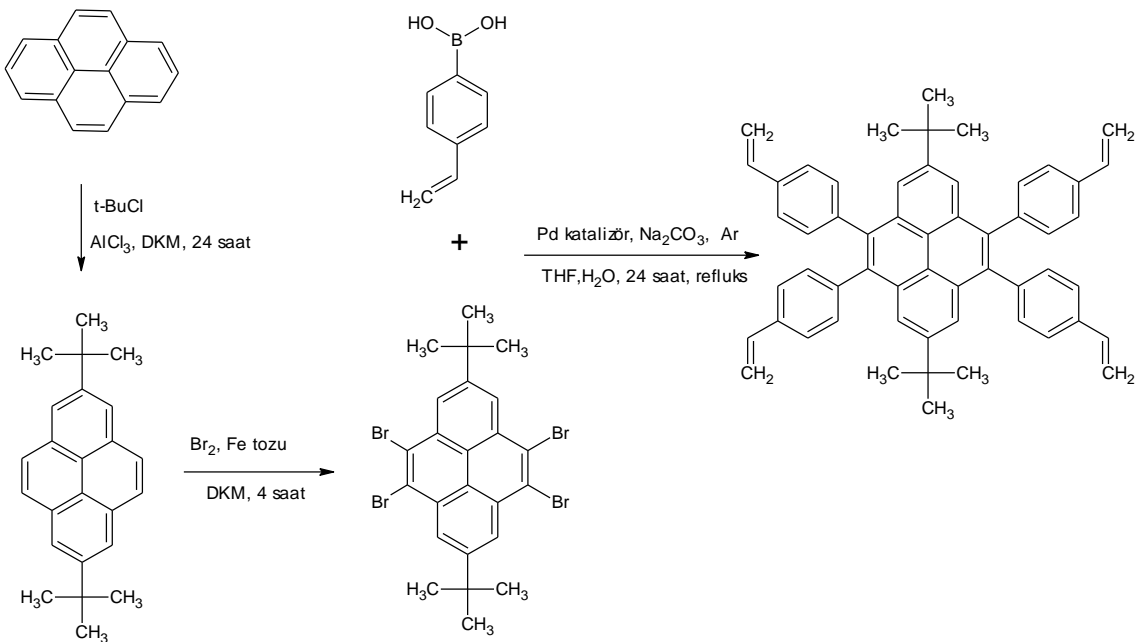
3.3.5. PE5 molekülünün (1,4-di(3,4-etilendioksitiyofen)pirenazın) sentezi

0,5 g PE2 monomeri ve 1.0 g 2-(tri-bütüstanil)-3,4-etilendioksitiyofen toluen içerisinde çözüldü. Ortamdan 15 dk bulp yaptırılarak argon gazı geçirildi. Daha sonra Pd katalizör ilave edildi, sıcaklık 110⁰C'ye getirilerek reaksiyon başlatıldı ve karışım argon altında 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü ve çözücüsü vakum altında uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃-hegzan (1:1) açık turuncu renkli ürün verim: %75)



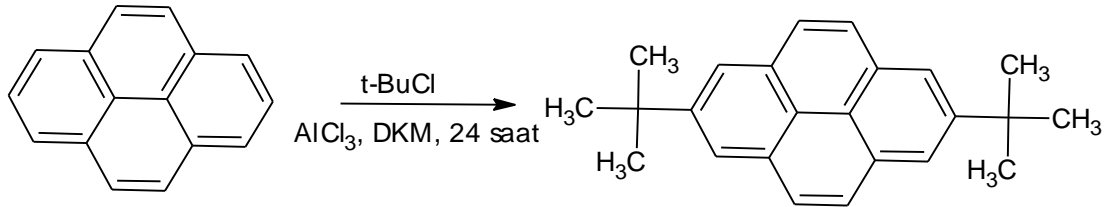
UV-Vis (λ_{\max} , nm)(CHCl₃): 452, 550; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3110; (C-H, alifatik) 2921, 2869; (C=N imit) 1650; (C=C aromatik) 1580, 1485; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8.94 (d, 2H, Ar-H_{dd}); 8,36 (d, 2H, Ar-H_{bb}); 8,26 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8,18 (m, 2H, Ar-H_{cc}); 7,47 (d, 2H, Ar-H_{ii}); 6.35 (s, 2H, Ar-H_{ee}); 4.30 (m, 2H, C-H alifatik); 4.22 (m, 2H, C-H alifatik)

3.4. Piren İçeren Çapraz Bağlanabilir Makromolekül Sentezi



3.4.1. PO1 molekülünün sentezi (2,7-di-tert-butilpiren)

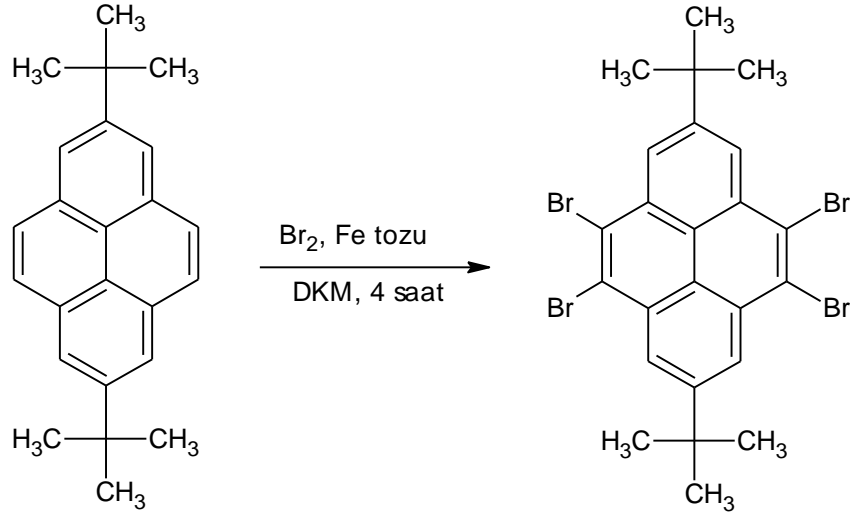
Molekülün sentezi Yamato ve grubunun 1993 ve 1997 yılında ki raporlarında yer alan sentez prosedürlerine göre gerçekleştirilmiştir. İki boyunlu bir balona argon atmosferi altında, 50 ml DKM içerisine AlCl_3 (18,6g, 12 mmol) ilave edildi ve ortam sıcaklığı 0°C 'ye ayarlandı. Daha sonra piren (4g, 14 mmol) ve tert-bütilklorürün (4,5 mL, 0,05mol) 15 mL DKM içerisindeki çözeltisi ortama damla damla ilave edildi. Ortamın renginin koyulaştığı gözlemlendi ve karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 10 mL HCl içeren 100 mL buzlu su içerisine karışım dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra karışımın rengi yeşile dönene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım sırasıyla 2M HCl, su ve NaHCO_3 ile yıkanarak organik faz MgSO_4 ile kurutulduktan sonra çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silika jel, yürütücü faz: hegzan, beyaz renkli ürün 4.0 g, verim: %85)



UV-Vis (λ_{max})(CHCl_3): 276, 332, 338; FT-IR (cm^{-1}): (C-H, aromatik) 3042, (C-H, alifatik) 2955, 2899, 2863; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$): ppm, 8,37 (d, 4H, Ar- H_{aa}); 8,19 (d, 4H, Ar- H_{bb}); 1,75 (s, 18H, $-\text{CH}_3$ alifatik).

3.4.2. PO2 molekülünün sentezi (4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butilpiren)

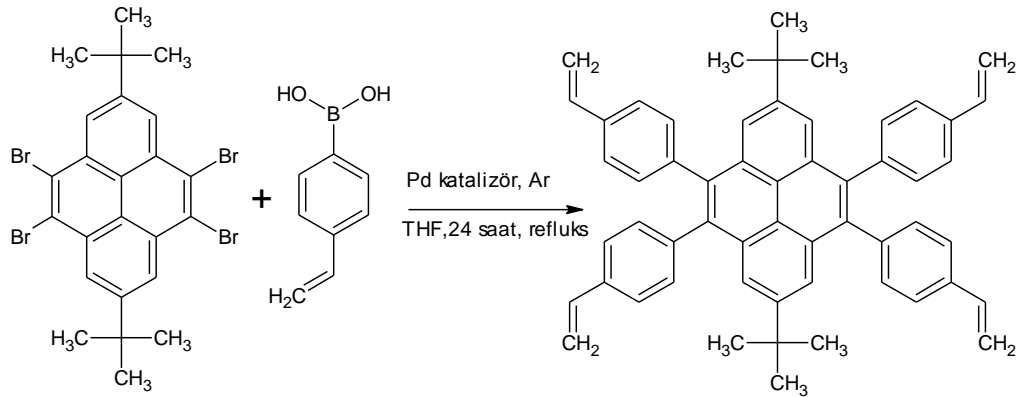
Molekülün sentezi Yamato ve grubunun 1993 ve 1997 yılında ki raporlarında yer alan sentez prosedürlerine göre gerçekleştirilmiştir. 1g 2,7-di-tert-butilpiren (3,18 mmol) ve 0.5g demir tozunun kuru DKM içerisindeki karışımına 0°C 'de DKM içerisindeki brom (1.0g, 8.7 mmol) çözeltisi 1 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Sonra karışım oda sıcaklığına getirildi ve 4 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım buzlu su içerisine döküldü ve organik faz %10'luk tiosülfat çözeltisi ile yıkandı. Organik kısım MgCO_3 ile kurutuldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün sıcak hegzan ile yıkanarak süzüldü. Süzgeç kağıdında kalan ürün sonraki basamak için saklama kabına alındı. (açık sarı ürün 1.5g verim: %85)



UV-Vis (λ_{\max})(CHCl₃): 287, 332, 351; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 309, (C–H, alifatik) 2952, 2903, 2870 (C–Br) 720; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 8,57 (s, 4H, Ar-H_{aa}); 1.52 (s, 18 H, tBu),

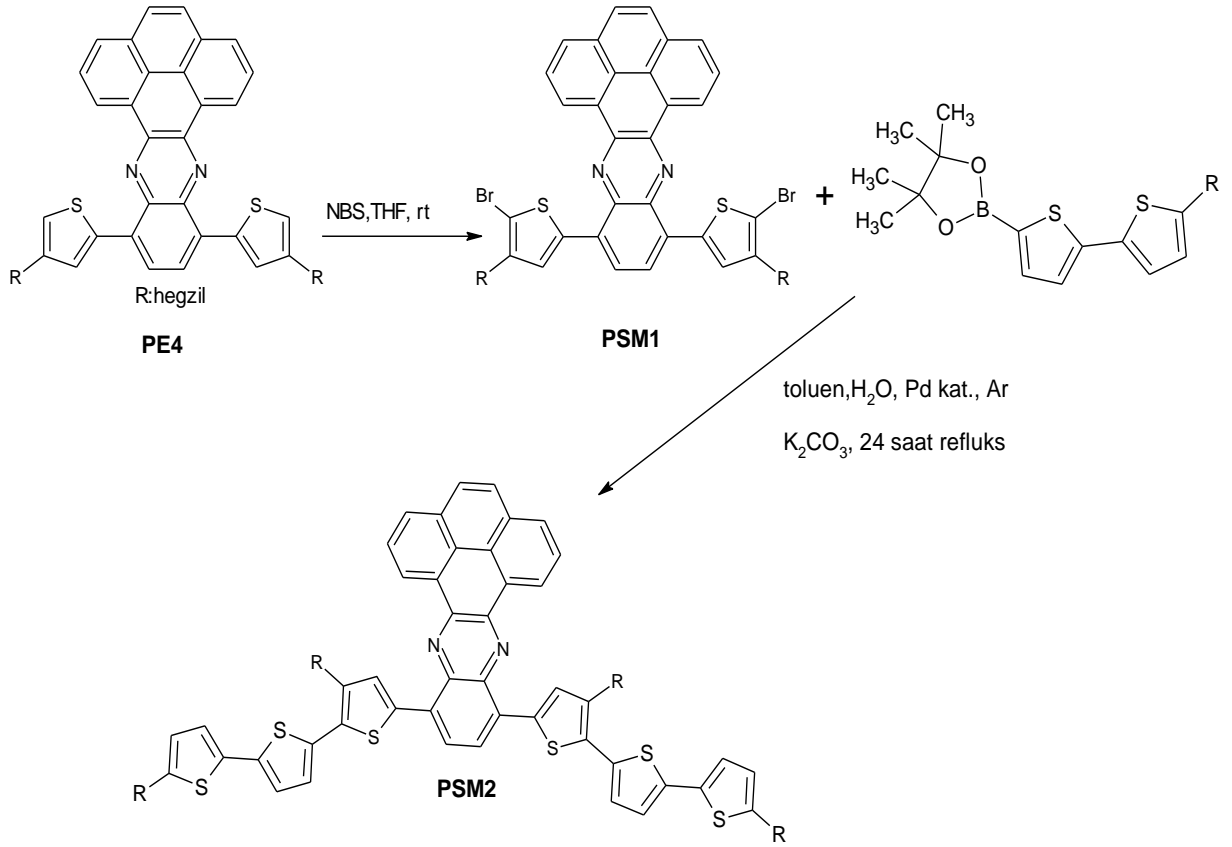
3.4.3. PO3 molekülünün sentezi (4,5,9,10-(4-vinilfenil)-2,7-di-tert-butilpiren)

Molekülün sentezi Promark ve grubunun 2007 yılında ki raporunda yer alan sentez prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. 0.5 g (0,79 mmol) PO2'den ve 0.58 g (3.92 mmol) 4-vinil-fenil boronik asit alınarak 30 mL THF'de çözüldü ve 10 dk argon gazı bulpu yaptırarak ortamdaki geçirildi. Daha sonra 3 M Na₂CO₃ çözeltisinden 10 mL karışıma ilave edilip 10 dk daha argon geçirildi. En son olarak tetrakis(trifenil)fosfin Palladyum (katalizör olarak) 1 spatül ucu atılarak reaksiyon başlatıldı. 2 gün boyunca reflux edilen reaksiyon alkolle dökülerek sonlandırıldı ve çözücü karışımı vakum altında uçuruldu. Daha sonra ortamda kalan bazdan kurtulmak için DKM içerisine alınıp ilk önce NaHCO₃ çözeltisi daha sonra saf su ile çekme işlemi yapılarak ham ürünü elde edildi. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃). (krem renkli ürün 0.35 g, verim: %61)



UV-Vis (λ_{\max})(CHCl₃): 296, 357; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3088; (C–H, alifatik) 2963, 2898, 2862; (C=C aromatik) 1707, 1602; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 7.82 (d, 2H, Ar-H_{cc}); 7.57 (d, 4H, Ar-H_{aa}); 7.32 (d, 4H, Ar-H_{bb}); 6.65 (m, 1H, C-H vinil); 5.71 (d, 1H, C-H vinil); 5.17 (m, 1H, C-H vinil); 1.23(s, 18H, -CH₃ alifatik).

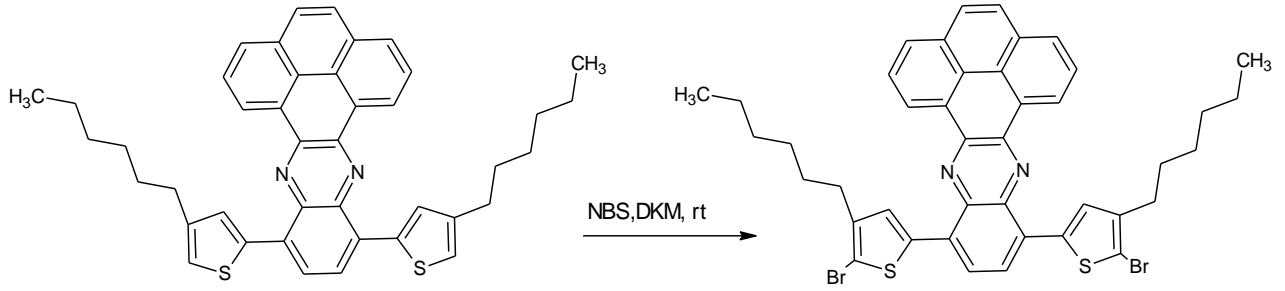
3.5. Heteroeklem Güneş Hücrelerinde Aktif Tabaka Olarak Kullanılacak Piren İçeren Donör Akseptör Tipi Makromolekül Sentezi



3.5.1. PSM 1 kodlu 10,13-bis(5-bromo-4-hekzil-2-tiyenil)fenantro[4,5]fenazin molekülünün sentezi

PE4 kodlu (1,4-di(3-hegziltyofen)pirenazin) molekülün sentezi bu tez içerisinde bölüm 4.3.4'de verilmiştir. PE4 kodlu molekül (1.00g, 1.57 mmol) 30 mL DKM içerisinde çözüldü ve üzerine 0.58g (3.29 mmol) NBS ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında karanlık ortamda 48 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapıldı. Reaksiyon sonunda ortamda çöken koyu kırmızı ürün sinterli

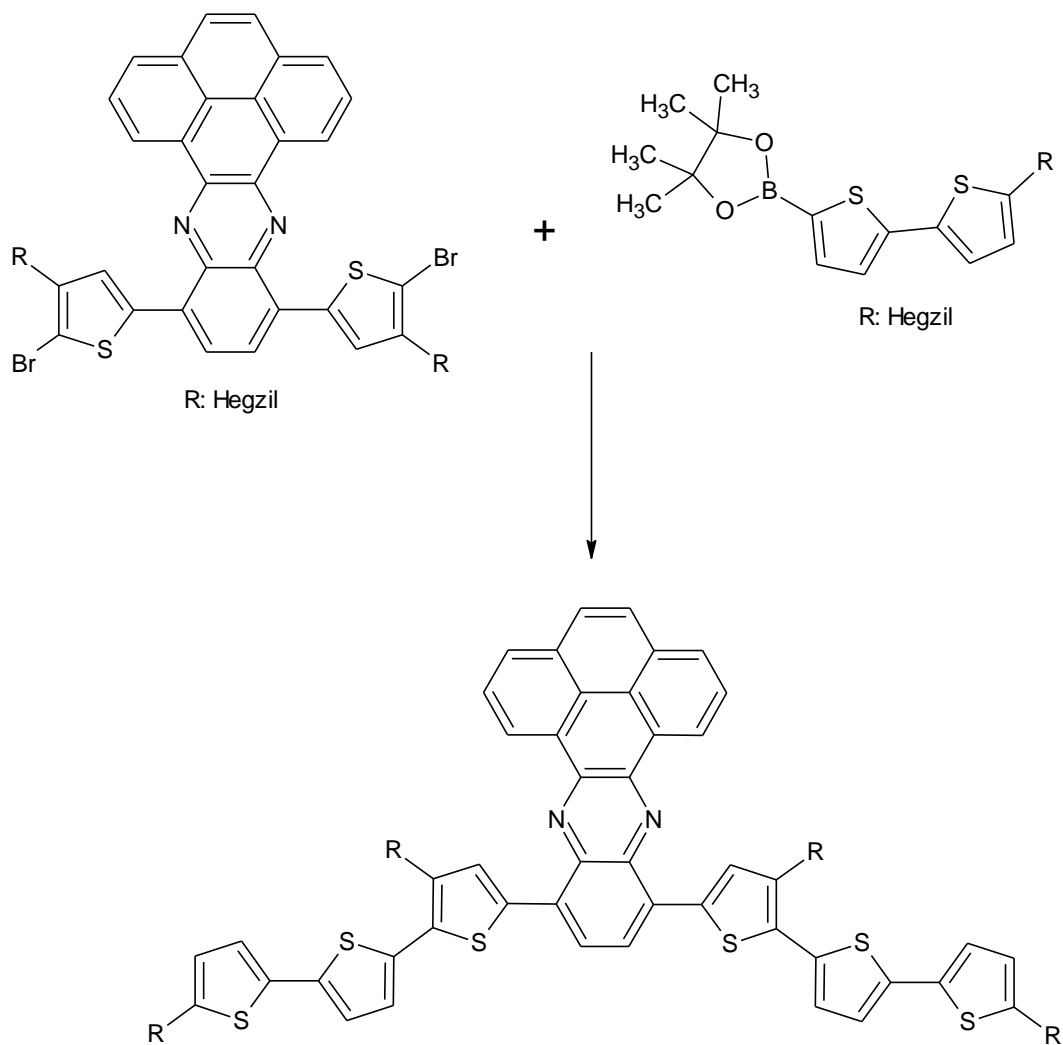
huniden süzöldü ve sonraki basamaklarda kullanılmak üzere saklama kabına alındı. Verim: 1.14 g %92.



UV-Vis (λ_{\max})(CHCl₃): 273, 326, 465; FT-IR (cm⁻¹): (C-H, aromatik) 3050; (C-H, alifatik) 2952, 2922, 2853; (C=N imit) 1626; (C=C aromatik) 1547, 1483; 720 (C-Br); ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 9.72 (d, 2H, Ar-H_{dd}); 8.31 (d, 2H, Ar-H_{bb}); 8,16 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 8,06 (m, 2H, Ar-H_{cc}); 7.61 (s, 2H, Ar-H_{ee}); 7,32 (d,2H, Ar-H_{ff}); 3.71 (m, 4H, C-H alifatik); 1,76 (m, 4 H, C-H alifatik); 1,63 (m, 12 H, C-H alifatik); 0,88 (m, 6H, -CH₃ alifatik).

3.5.2. PSM 2kodlu molekülün sentezi

Still (Koyuncu ve ark., 2014) ve Suzuki (Promarak ve ark., 2007) kenetlenme reaksiyonları dikkate alınarak molekülün sentezi gerçekleştirilmiştir. 0.5 g (0.629 mmol) PE4 monomeri ve 0.54 g (1.44 mmol) 5'-Hegzil-2,2'-bithiyofen-5-boronik asit pinakol ester toluen içerisinde çözüldü. Ortama 5 mL 2M K₂CO₃ çözeltisi ilave edildi. Ortamdan 15dk bulp yaptırılarak argon geçirildi. Daha sonra Pd katalizör ilave edildi, sıcaklık 110⁰C'ye getirilerek reaksiyon başlatıldı ve karışım argon altında 24 saat refluks edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzöldü ve çözücüsü vakum altında uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, yürütücü faz: CHCl₃-hegzan (1:1) koyu yeşil renkli ürün verim: %75).



UV-Vis (λ_{max})(CHCl₃): 271, 315, 325, 394, 455, 561; FT-IR (cm⁻¹): (C–H, aromatik) 3062; (C–H, alifatik) 2953, 2921, 2855; (C=N imit) 1622; (C=C aromatik) 1537; ¹H-NMR (CHCl₃-d): ppm, 9.16 (d, 2H, Ar-H_{ff}); 7.85 (d, 4H, Ar-H_{cc}, Ar-H_{bb}); 7.68 (d, 2H, Ar-H_{kk}); 7.63 (s, 2H, Ar-H_{ee}); 7.65 (m, 6H, Ar-H_{piren}); 7.05 (s, 2H, Ar-H_{dd}); 6.74 (d, 2H, Ar-H_{aa}); 1.75 (m, 8H, C-H alifatik); 1.54 (m, 8H, C-H alifatik); 1.38 (m, 8H, C-H alifatik); 1.24 (m, 16H, C-H alifatik); 0.94 (m, 12H, -CH₃ alifatik).

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında optoelektronik sistemlerin üç farklı alt türünde kullanılabilir makro moleküller üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan ilki elektrokromik cihaz teknolojisinde kullanılabilir 3 adet yeni tür D-A-D tipi piren donör grup bağlı kinoksalin köprü içeren merkez birime tiyofen, 3-hegzil tiyofen (3HT) ve 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT) donör gruplarının bağlı olduğu elektrokromik monomer ve bunlara ait polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Eklenen donör grupların monomer ve polimerin davranışları üzerine olan etkileri incelenmiştir. Uzun alkil zincirlerin eklenmesi polimerlerin çözünür olmasını sağlamıştır. Ayrıca farklı donör grupların monomerlerde yer alması bu yapıların düşük yükseltgenme potansiyeline, yüksek renk zıtlığına, oksidasyon basamağında %80 nin üzerinde geçirgenlik değerlerine ve anahtarlanma zamanının ayarlanmasına büyük katkı sağladığı görülmüştür.

İkinci çalışmada ise amaç piren molekülünün kendi kendine düzenlenebilme (kendiliğinden tek tabaka oluşturma) özelliğini kullanarak İTO/cam yüzeyde oldukça düzgün ve homojen yüzey elde etmektedir. Bu amaçla merkezde piren ve buna bağlı 2 adet tert-bütül grubu ile bir çapraz bağlayıcı varlığında UV ışık altında çapraz bağlanabilme özelliğine sahip 4 adet vinil benzen yapısı içeren bir makro-molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca moleküllerin çözelti ortamında, cam yüzeyde (çapraz bağlı ve çapraz bağ olmadan) ve İTO cam yüzeyde (OLED uygulama) karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Çözelti ve cam yüzeyde yapılan işlemler molekülün optik ve elektro kimyasal karakterizasyonuna yönelik olup İTO/cam OLED performans karakterizasyonu için kullanılmıştır. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopi), sentezlenen moleküllerin İTO yüzeyine bağlandıktan sonra oluşan yüzey özelliklerinin analizinde kullanılmıştır. Bu molekülün tek tabaka OLED cihaz üretimi ve bunun fotovoltaiik performansı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

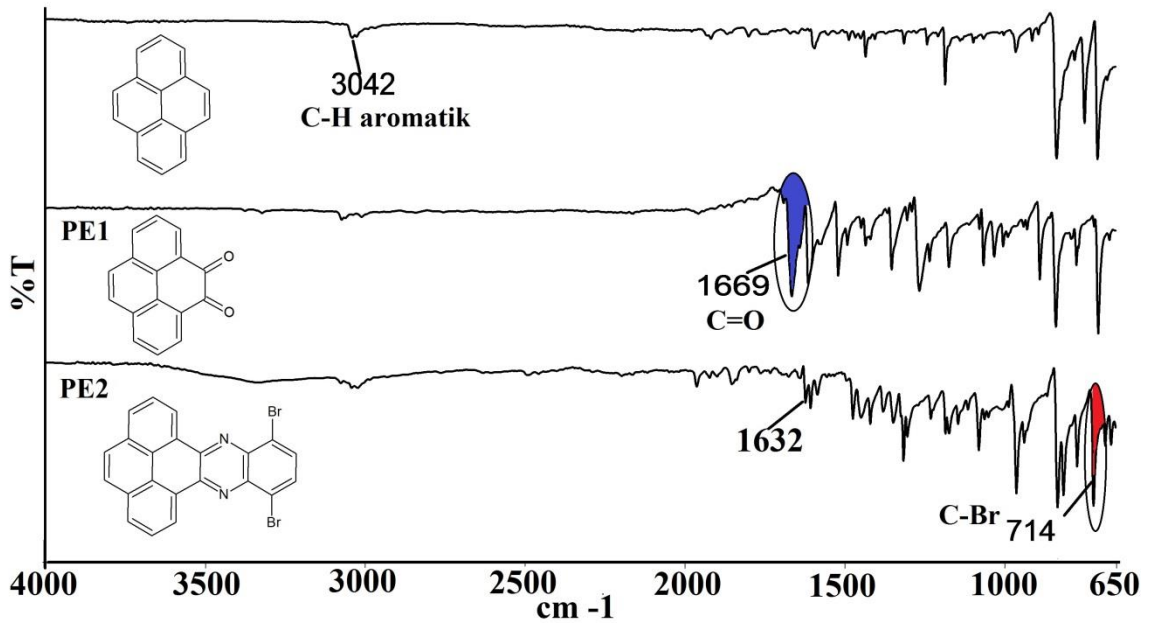
Son olarak organik heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılmak üzere çözünebilir organik makro molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen makro molekülün ana iskeletini bu tezin 3.3.4. bölümünde verilen PE4 kodlu molekül oluşturmaktadır. Bu molekülden NBS ile DKM içerisinde bromlama reaksiyonu gerçekleştirilmiş elde edilen di-bromo ürüne Suzuki reaksiyonu vasıtasıyla uzun alkil zinciri içeren bi-tiyofen molekülü bağlanarak yeni bir makro molekül elde edilmiştir. Uzun alkil zincirleri moleküldeki

çözünürlüğü arttırmanın yanında moleküller arası etkileşimin ayarlanmasına katkı sağlamıştır. Bi-tiyofen grupları ise elektrokimyasal ve optik özelliklere katkı sağlamıştır. Elde edilen bu makro molekülden çeşitli şartlarda heteroeklem güneş hücresi denemeleri yapılmış olup bunların fotovoltaiik performansları üzerine çalışmalar yapılmıştır.

4.1. Piren İçeren Donör Akseptör Makromoleküllerin Karakterizasyonu

4.1.1. Sentezlenen elektrokromik monomerlerin yapısal karakterizasyonu

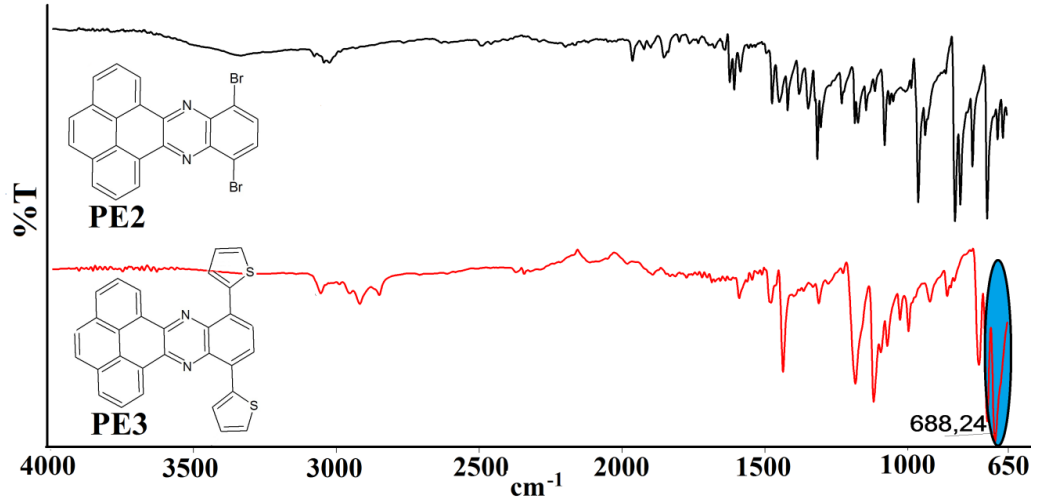
Elektrokromik monomer sentez basamaklarında çıkış, ara ürün ve ürünlerin reaksiyon takibinde FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır.. İlk basamakta piren molekülünden çıkılarak $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde Piren-4,5-dion (PE1) molekülünün sentezi gerçekleştirilmiştir. C=O gruplarının oluştuğunu bu gruplara ait olan 1669 cm^{-1} spesifik pik açıkça göstermektedir. Piren diketon yapısıyla 1,4-bromo-2,3-fenilendiamin yapısının kenetlenme reaksiyonu sonucunda PE2 molekülü elde edilmiştir. Reaksiyon sonucunda C=O grubunun C=N grubuna dönüşümü sonucunda 1669 cm^{-1} civarında gözlenen pikin 1632 cm^{-1} civarına kaydığı ve ayrıca molekülde yer alan C-Br birimine ait karakteristik pikin de 714 cm^{-1} 'de oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Piren, PE1 ve PE2 moleküllerinin FT-IR spektrumları

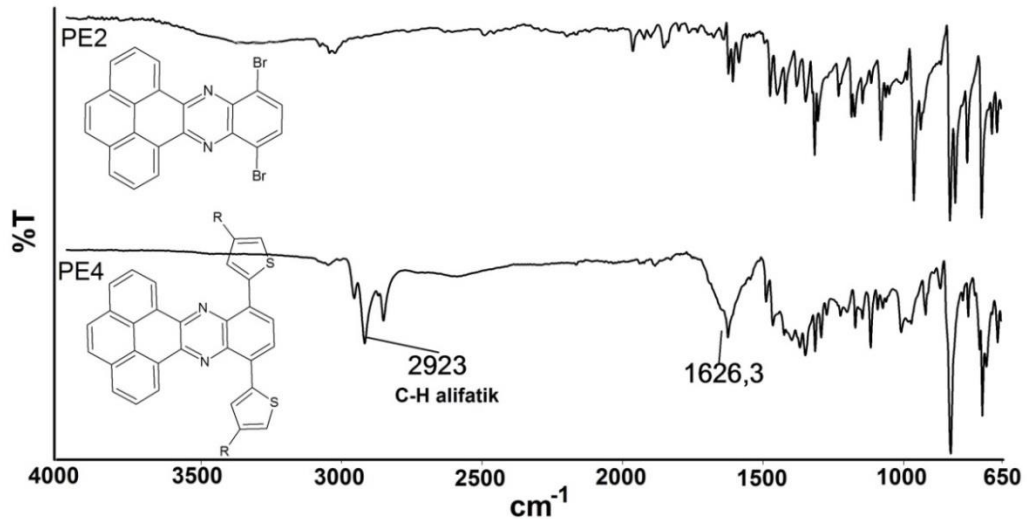
Sonraki basamakta PE2 molekülüne Suzuki ve Still bağlanma reaksiyonları kullanılarak tiyofen, EDOT ve 3-hegzil tiyofen donör molekülleri bağlanmıştır. Şekil 4.2'deki spektrum incelendiğinde PE3 molekülünde C-H aromatik gruplara ait pikler 3056

cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Ayrıca PE2 molekülünde yer alan C-Br birimine ait 714 cm^{-1} 'deki karakteristik pikin de kaybolduğu ve tiyofen halkasına ait karakteristik pikin 688 cm^{-1} olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.2. PE2 ve PE3 moleküllerinin FT-IR spektrumları

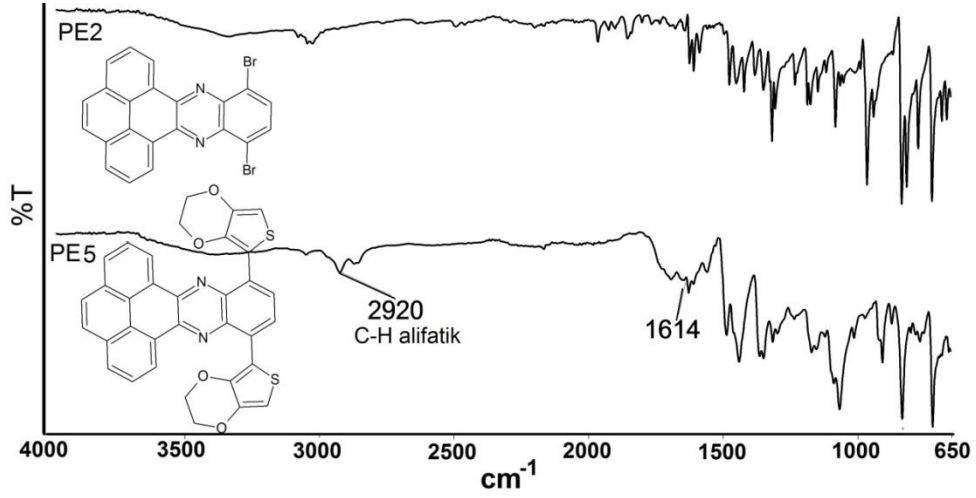
Şekil 4.3'deki spektrum incelendiğinde PE3 molekülünde C-H alifatik gruplara ait pikler 2923 cm^{-1} 'de şiddetli bir şekilde gözlenmektedir. PE3'ün spektrumunda bahsedildiği gibi buradaki C-Br birimlerine ait pik değerinin olmayışı yapıya 3-hegzil tiyofen molekülünün başarıyla bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. PE2 ve PE4 moleküllerinin FT-IR spektrumları

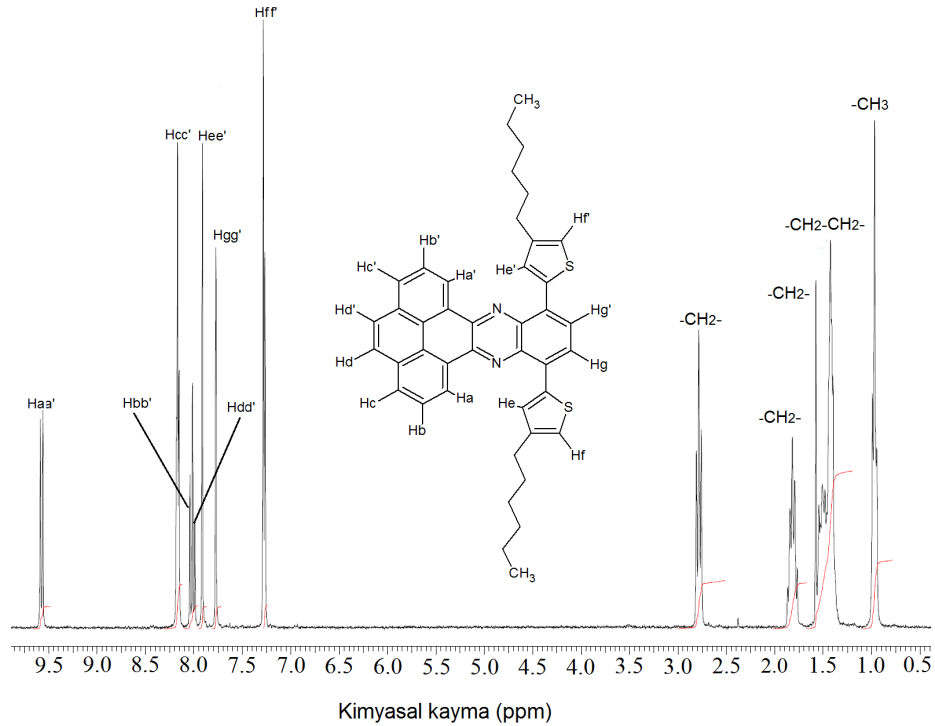
PE5 molekülünün Şekil 4.4'teki spektrumu incelendiğinde 2920 cm^{-1} 'de EDOT birimlerinde yer alan alifatik C-H piklerine ait değerler açıkça görülmektedir. Ayrıca Still

bağlanma reaksiyonu sonucunda ürünün oluştuğuna dair diğer bir bilgede C-Br grubuna ait pikin parmak izi bölgede kaybolmuş olmasıdır.



Şekil 4.4. PE2 ve PE5 molekülerinin FT-IR spektrumları

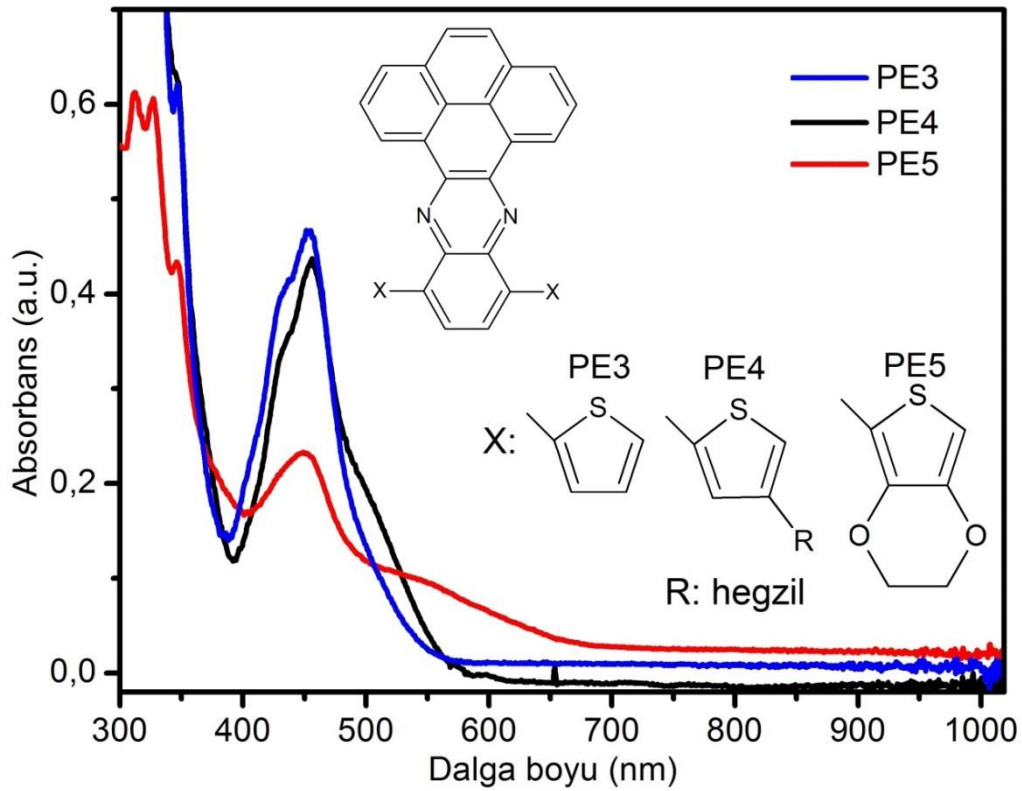
Tüm bu sonuçlar PE3, PE4 ve PE5 moleküllerinin sentezinin başarıyla gerçekleştiğine dair kanıtlar olsa da ayrıntılı karakterizasyon ¹H-NMR analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te PE4 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde yapıya ait tüm protonlar işaretlenmiş olup diğer moleküllere ait veriler de deneysel ve ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.5. PE4 kodlu monomere ait ¹H-NMR spektrumu

4.1.2. moleküllerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu

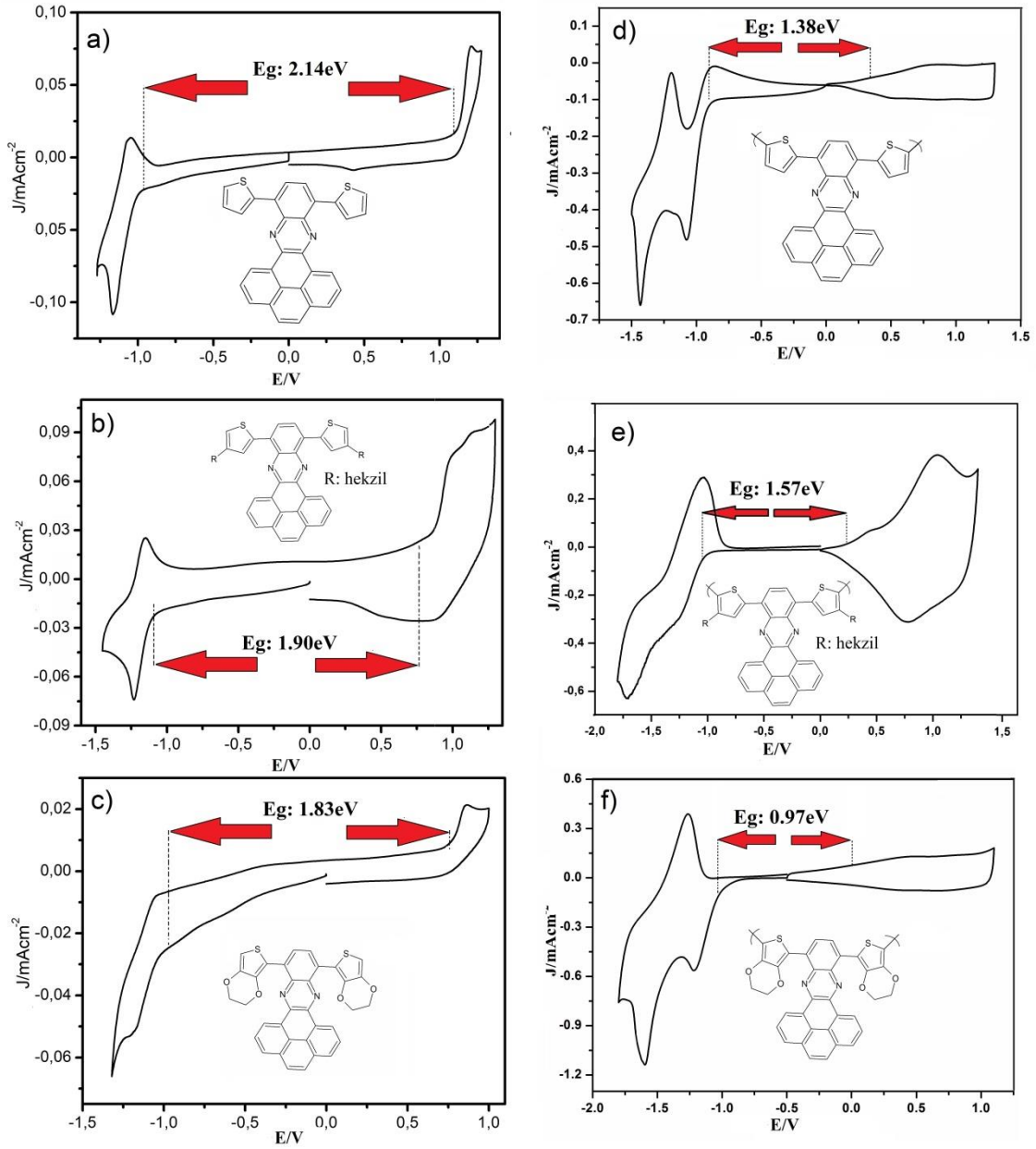
PE3, PE4 ve PE5 optik ve elektrokimyasal ölçümleri UV-Vis absorpsiyon ve döngüsel voltametri (CV) yardımıyla yapılmıştır. Moleküllerin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında sırasıyla 452, 456 ve 450 nm'de şiddetli yük transfer bandı göze çarpmaktadır. Monomer yapısında elektron salıcı grupların yer almasına bağlı olarak yük transfer bantlarının maksimum absorpsiyonlarında çok fazla değişim olmamakla birlikte en düşük enerjili geçişe karşılık gelen bandın 100 nm'nin üzerinde bir değere kadar kayabildiği gözlenmektedir. PE3, PE4 ve PE5 moleküllerine ait en düşük enerjili absorpsiyon bandının onset dalga boyu değeri 539, 546 ve 657 nm'de görülmektedir. Bu değerler kullanılarak hesaplanan optik band boşluğu değerleri sırasıyla 2.33 eV, 2.18 eV ve 1.93 eV şeklindedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. PE3, PE4 ve PE5 moleküllerine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları

Döngüsel voltametri tekniği kullanılarak belirli bir potansiyel varlığında monomerlerin elektrokimyasal davranışları 0.1M TBAHFF-DKM çözeltisi içerisinde incelendi. Anodik taramalar sonucunda PE3 molekülüne ait döngüsel voltomogram incelendiğinde 1.21 V'de tersinmez bir yükseltgenme piki gözlenmektedir. PE3 monomerin katodik bölgesi incelendiğinde ise -1.17 V'de gözlenen tersinir indirgenme

piki elektron-akseptör özellik gösteren kinoksalin grubuna aittir. Yükseltgenme indirgenme mekanizması Şekil 4.8’de görülmektedir.

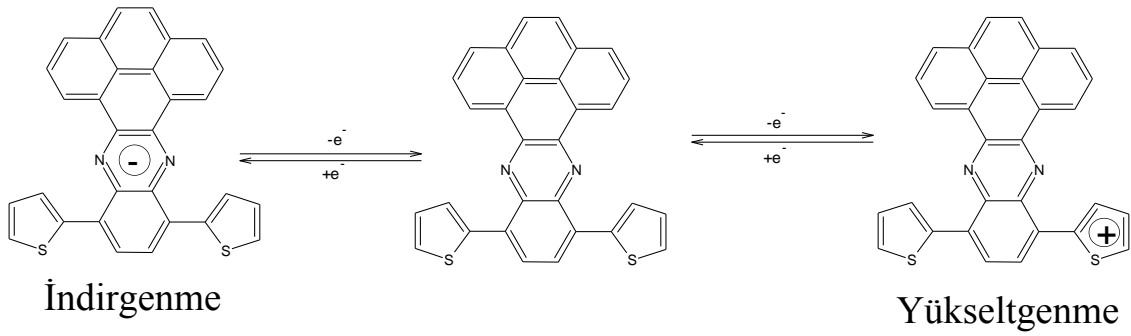


Şekil 4.7. a) PE3, b) PE4 ve c) PE5 kodlu monomerlerin 0.1M TBAHFF/DKM destek elektrolit d) P-PE3, e) p-PE4 ve f) p-PE5 kodlu polimerlerin 0.1M TBAHFF/ACN boş elektrolit içerisinde 100 mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramları

Alkil yan zincirinin moleküller arası etkileşimler üzerinde etkileri olmasından dolayı PE4 ve PE5 monomerlerinin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinde kaymalar gözlenmiştir. PE4 molekülünün katodik tarama esnasında döngüsel voltamogramına bakıldığında 1.14 V’de yarı tersinir bir yükseltgenme pikinin olduğu görülmektedir.

Ayrıca anodik tarama bölgesinde PE4 molekülünde kinoksalin birimine ait karakteristik indirgenme piki -1.23 V'de gözlenmektedir. Tiyofen konjuge birimlerde yer alan uzun alkil yan zincirlerin elektron salıcı etkisi sebebi ile kinoksalin gurubuna ait indirgenme pikinde negatif bölgeye doğru kayma açıkça görülebilmektedir.

PE5 molekülünün ölçümleri incelendiğinde katodik bölgede 0.86 V'de tersinmez bir yükseltgenme piki görülmektedir. Tiyofen grubuna bağlı kuvvetli elektron salıcı etkisi köprülerinin (etil grupları oksijenin elektron salıcı özelliğini artırır) olması yükseltgenme potansiyelinde belirgin bir düşüşe sebep olmuştur (Skotheim, 2007). Diğer taraftan PE5 monomerinin katodik tarama sırasında -1.19V'de tersinir indirgenme piki gösterdiği görülmüştür. Bu veriler sonucunda her bir monomere ait HOMO-LUMO band boşluğu değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. PE3, PE4 ve PE5 monomerlerine ait elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme mekanizması

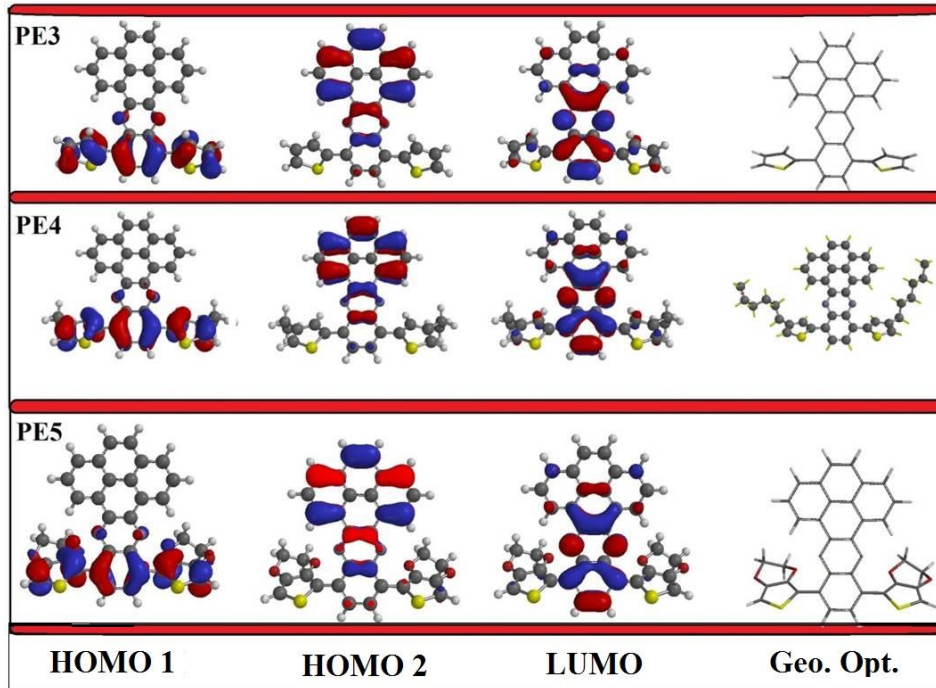
ITO/cam yüzeyine ince film olarak kaplanmış polimer filmlerin 0.1M TBAHFF/ACN boş elektrolit içerisinde alınmış döngüsel voltomogramları incelendiğinde (Şekil 4.7) polimerizasyon sonucunda zincir boyunca konjugasyonun artması polimerlerin yükseltgenme onset değerlerinde kayda değer bir azalmaya neden olmuş ayrıca piklerin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Polimerlerin döngüsel voltamogramlarından elde edilen verilerden P-PE3, P-PE4 ve P-PE5 polimerlerinin elektrokimyasal bant boşluğu değerleri sırasıyla 1.38eV, 1.57eV ve 0.97eV olarak hesaplanmıştır. Monomerler ve polimerlere ait optik ve elektrokimyasal veriler Çizelge 4.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen moleküllerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri

	Yükseltgenme Pik Potansiyeli (V)	İndirgenme Pik Potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Optik Band Boşluğu (eV)	Elektrokimyasal Band Boşluğu (eV)
PE3	$E_{m1,a}^{ox} = 1.21$ $E_{m1,c}^{ox} = 1.11$ Tersinir $E_{m1,on}^{ox} = 1.13$	$E_{m1,a}^{red} = -1.06$ $E_{m1,c}^{red} = -1.17$ Tersinir $E_{m1,on}^{red} = -1.01$	-5.63	-3.49	2.30	2.14
P-PE3	$E_{P1,a}^{ox} = 0.85$ $E_{P1,c}^{ox} = 0.78$ Tersinir $E_{P1,on}^{ox} = 0.30$	$E_{P1,a}^{red} = -1.19$ $E_{P1,c}^{red} = -1.07$ Tersinir $E_{P1,on}^{red} = -0.89$	-4.80	-3.61	1.48	1.38
PE4	$E_{m1,a}^{ox} = 1.14$ $E_{m1,c}^{ox} = 0.80$ Tersinir $E_{m1,on}^{ox} = 0.82$	$E_{m1,a}^{red} = -1.17$ $E_{m1,c}^{red} = -1.23$ Tersinir $E_{m1,on}^{red} = -1.08$	-5.32	-3.42	2.29	1.90
P-PE4	$E_{P1,a}^{ox} = 1.02$ $E_{P1,c}^{ox} = 0.76$ Tersinir $E_{P1,on}^{ox} = 0.56$	$E_{P1,a}^{red} = -1.05$ $E_{P1,c}^{red} = -1.26$ Tersinir $E_{P1,on}^{red} = -1.02$	-5.06	-3.49	1.71	1.57
PE5	$E_{m1,a}^{ox} = 0.86$ $E_{m1,c}^{ox} = 0.75$ Tersinir $E_{m1,on}^{ox} = 0.74$	$E_{m1,a}^{red} = -1.09$ $E_{m1,c}^{red} = -1.12$ Tersinir $E_{m1,on}^{red} = -1.01$	-5.24	-3.41	1.88	1.83
P-PE5	$E_{P1,a}^{ox} = 0.45$ $E_{P1,c}^{ox} = 0.39$ Tersinir $E_{P1,on}^{ox} = -0.07$	$E_{P1,a}^{red} = -1.59$ $E_{P1,c}^{red} = -1.26$ Tersinir $E_{P1,on}^{red} = -1.00$	-4.47	-3.50	1.18	0.97
T-PE3	-----	-----	-5.66	-3.49	-----	2.17
T-PE4	-----	-----	-5.37	-3.44	-----	1.93
T-PE5	-----	-----	-5.32	-3.33	-----	1.87

4.1.3. PE3, PE4 ve PE5 kodlu monomerlerin DFT hesaplamaları

Monomerler üzerinde yükdağılımının daha iyi anlaşılabilmesi için sınır molekül orbitalleri B3LYP parametreleri ve 6-31 + G * baz seti Spartan 10 programı ile hesaplanmıştır. Sınır moleküler orbital dağılımları Şekil 4.9’da görülmektedir. HOMO orbitalleri elektronca zengin tiyofen türevleri ile delokalize olurken benzer bir durumda LUMO orbitallerinin kinoksalin çekirdeğe bağlı benzen ile delokalize olduğunu göstermektedir. Optimize edilmiş geometriler moleküllerin yüksek düzlemsellik özelliğine ve çok kademeli şarj ayrımlarına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu bilgilere ek olarak DFT sonuçlarının polimer zinciri üzerinden piren düzlemsel bölgelere güçlü moleküller arası yük transferinin meydana gelebileceğini ve bunun da NIR bölgede kuvvetli absorpsiyonlara neden olabileceğini göstermektedir. Ayrıca DFT hesaplamaları ile elde edilen HOMO-LUMO enerji sevipleri ve bu seviyeler arasındaki farkın deneysel yollardan elde edilen verilerle büyük oranda örtüştüğü görülmektedir.

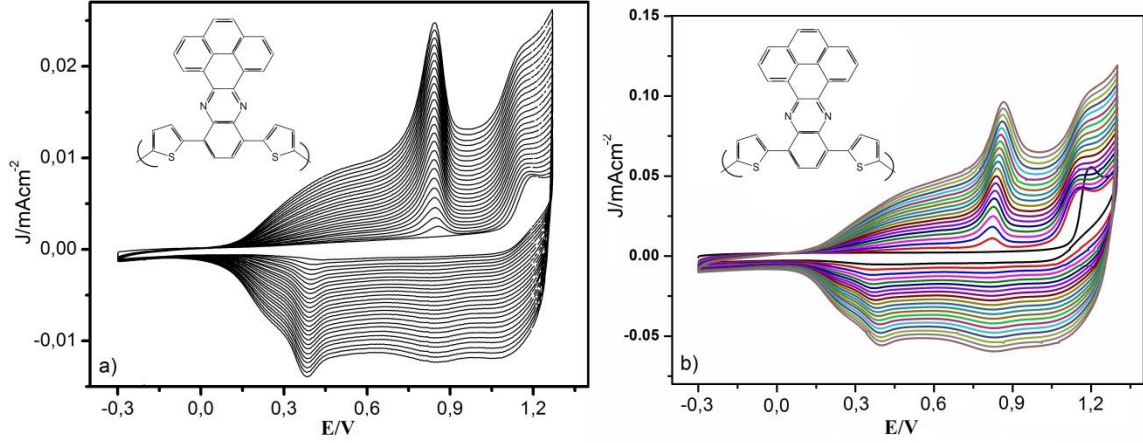


Şekil 4.9. PE3, PE4 ve PE5 kodlu moleküllerin DFT diagramları

4.1.4. PE3, PE4 ve PE5 kodlu monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu

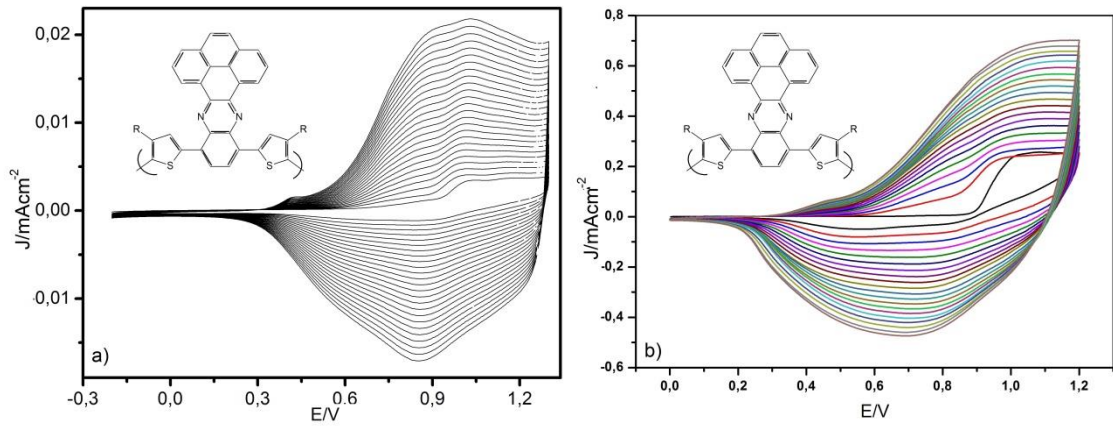
Monomerler 0.1 M TBAHFF içeren DKM çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızında katodik bölgede art arda tarama yapılarak hem Pt elektrot yüzeyde hem de ITO/cam yüzeyde ince film olarak polimerleştirilmişlerdir. Bu işlem sırasında çoklu döngüler alınırken oluşan redoks çiftleri polimerlerin elektrot yüzeyinde oluşmasını sağlamıştır. İlk olarak PE3 monomerinin elektro polimerizasyon işlemleri Pt elektrot ve

ITO/cam yüzeyinde -0.3 V ile +1.27 V arasında 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). Polimerizasyon sırasında 0.84 V'da yeni piklerin oluştuğu ve bu piklerin şiddetinin sürekli artış göstermesi aktif tabakada polimer kalınlığının arttığını göstermektedir.



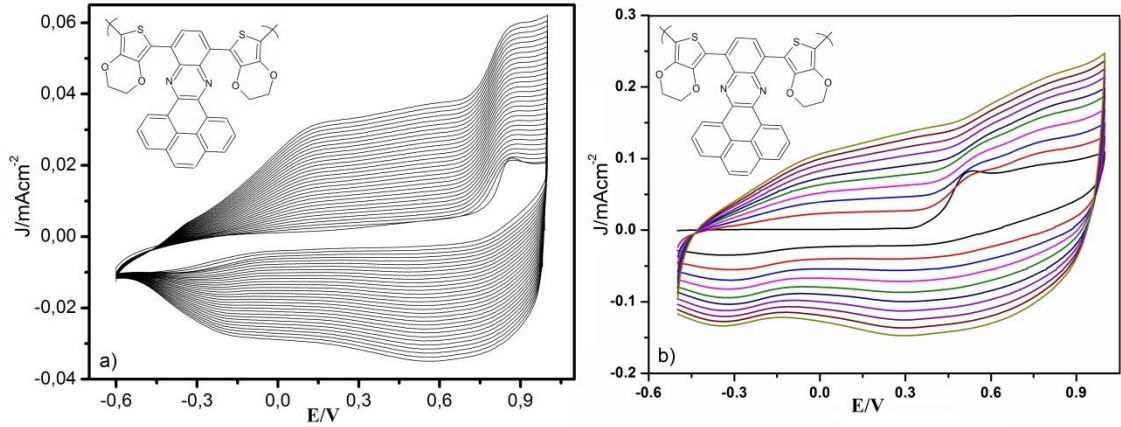
Şekil 4.10. PE3 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu

İkinci adımda PE4 kodlu monomerin elektro polimerizasyon işlemleri Pt elektrot yüzeyinde -0.3 V ile +1.27 V ve ITO/cam yüzeyde 0 V ile 1.2 arasında 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sırasında 0.9V civarında tersinir yükseltgenme pikinin oluştuğu görülmekte ve artan pik şiddeti ile beraber elektrot yüzeyinde polimer film kalınlığı artmaktadır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. PE4 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu

Son olarak PE5 kodlu monomerin destek elektrolit içerisinde 100mV/s tarama hızında art arda taramalar ile Pt elektrot ve ITO/ cam yüzeyinde -0.6 V ile 0.95 arasında elektro-polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Artan tarama sayısına bağlı olarak aktif yüzeyde polimer film kalınlığının zamanla arttığı görülmektedir(Şekil 4.12).

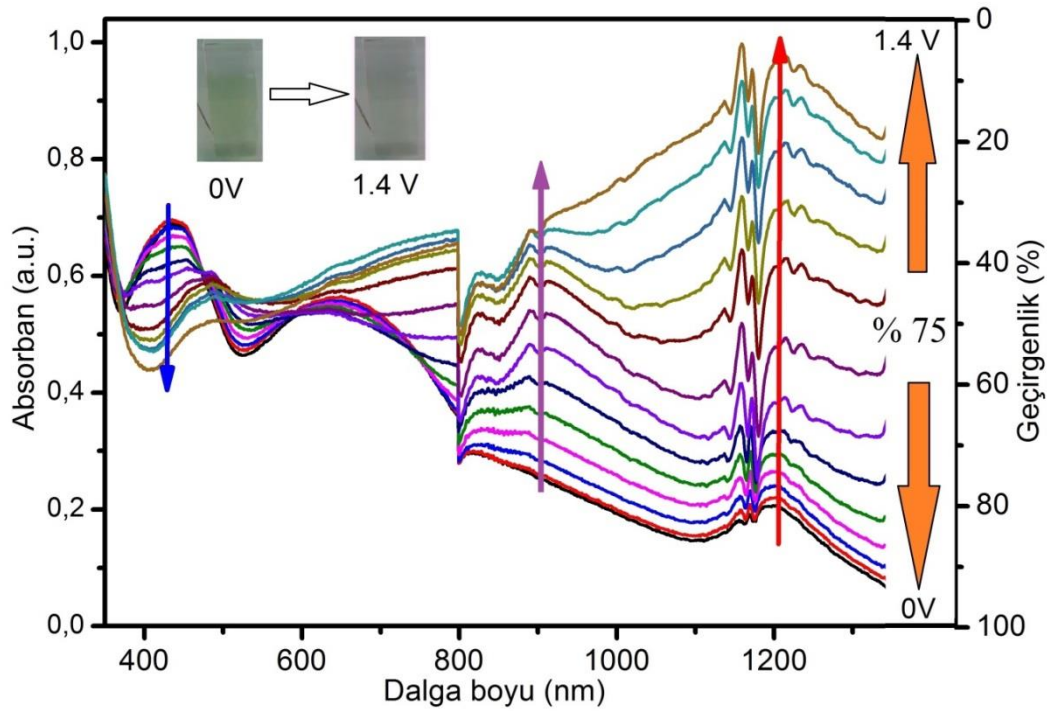


Şekil 4.12. PE5 monomerin a) Pt elektrot yüzeyine b) ITO/cam yüzeye elektro polimerizasyonu

Anodik bölgede tarama yapıldığında, polimer ana zincirindeki tiyofen ve türevlerini içeren konjuge yapılara ait tersinir ve yarı tersinir yükseltgenme piklerinin onset değerlerinin polimer zincirinde artan konjugasyona bağlı olarak daha düşük potansiyele kaydığı gözlemlenmiştir.

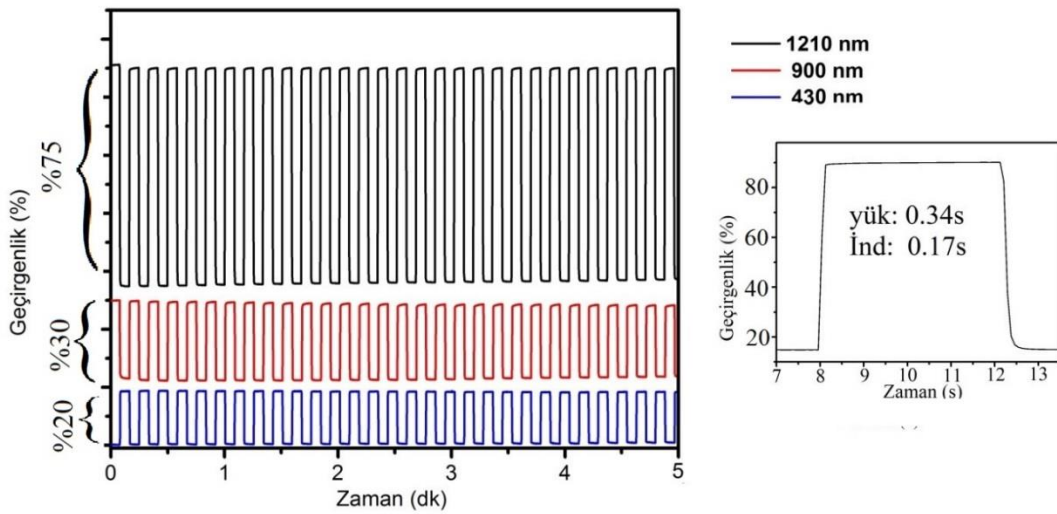
4.1.5. ITO/cam yüzeye kaplanan ince filmlerin spektroeletrokimyasal karakterizasyonu

ITO/cam yüzeye kaplanmış ince polimer filmlerin 0.1M TBAHFF-ACN boş elektrolit içerisinde spektro elektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır. P-PE3 polimer filmlerinin 0 ile +1,4 V aralığında uygulanan pozitif potansiyel varlığında elde edilen veriler incelendiğinde 430 nm civarındaki absorpsiyon bandının zamanla şiddetinde azalma meydana geldiği polimer zincirinde meydana gelen yükseltgenmeler sonucunda 900 ve 1210 nm de ise yeni band oluşumları gözlemlenmiş ve potansiyel artışına bağlı olarak bunların şiddetin arttığı görülmüştür (Şekil 4.13). Yakın IR bölgede polimerin yüksek aktivite gösterdiği spektro-elektrokimya sonuçlarından da net bir şekilde görülmektedir. Tarama aralığında polimer filmin renginin artan potansiyel varlığında yeşilden griye döndüğü gözlemlenmiştir.



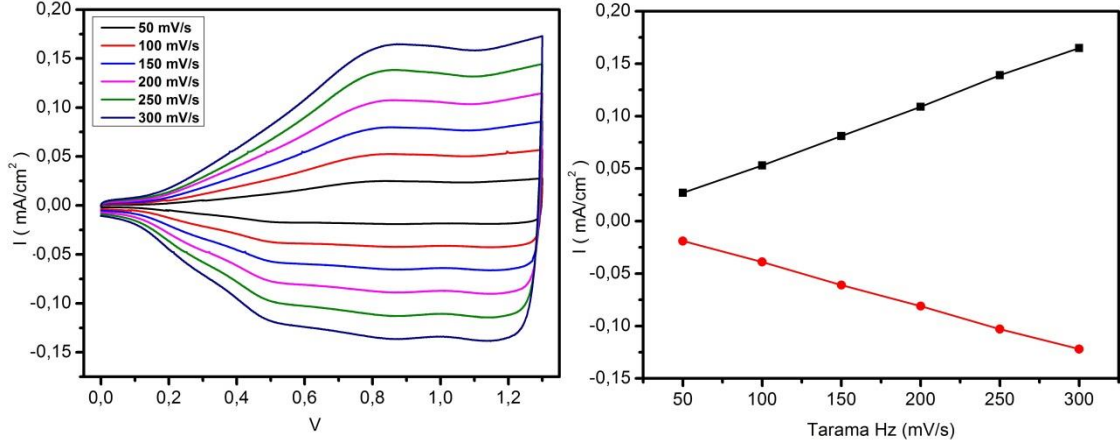
Şekil 4.13. P-PE3 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

Yüzde geçirgenlik verilerini inceleyecek olursak sonuçlar nötral ve yükseltgenmiş basamak arasındaki %T değerleri ölçülerek elde edilmiştir. P-PE3 polimer filminin 0 ile 1.4V arasında 1210 nm'deki geçirgenlik değişimi %75 olarak gözlemlenmiştir. Bunun yanında yükseltgenme cevap zamanı 0.34 s, indirgenme cevap zamanı ise 0.17 s olarak hesaplanmıştır. Polimer filminin art arda yapılan 2000 tarama sonucunda %92'lik bir kısmının aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Ayrıca renklenme etkinliği $113 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



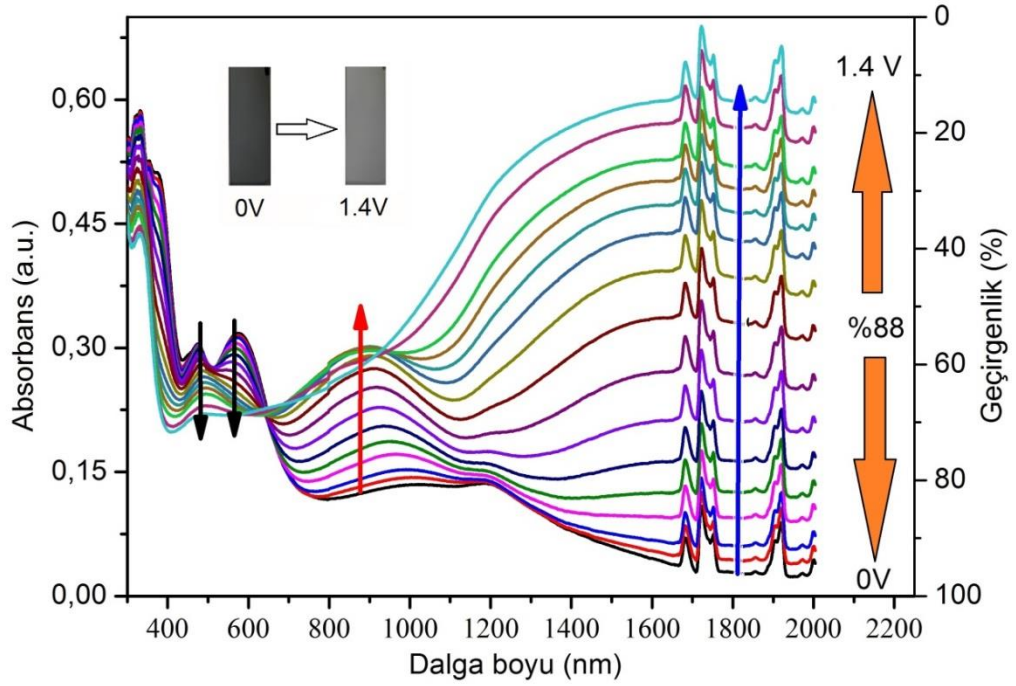
Şekil 4.14. P-PE3 filmine ait kinetik çalışma

P-PE93 polimer filme yapılan son analiz ise 50, 100, 150, 200, 250, 300mV/s tarama hızlarında dayanıklılık ölçümleri alınmıştır. Elde edilen akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde indirgenme ve yükseltgenme olayları sırasında tarama hızının artışına bağlı olarak akım değerlerinin doğrusal olarak değiştiği görülmekte ve polimer filmin oldukça kararlı davrandığını göstermektedir (Şekil 4.15).



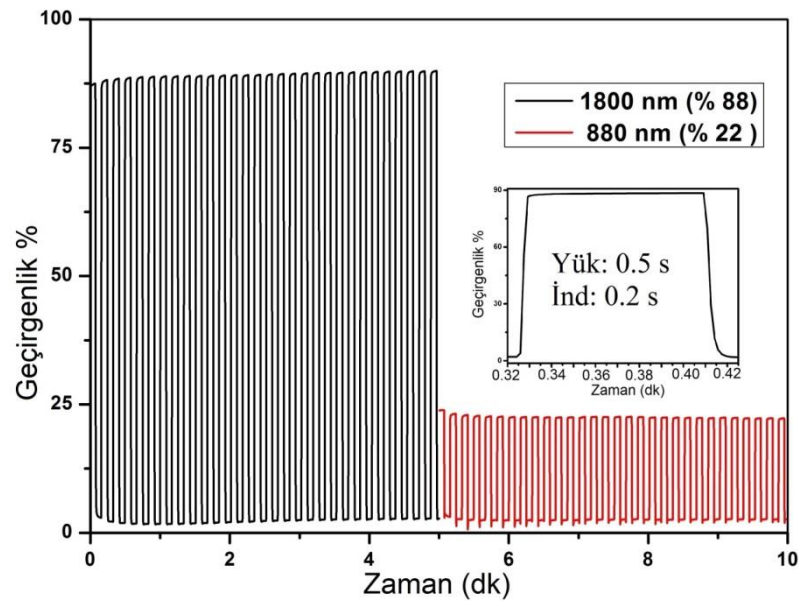
Şekil 4.15. 50,100,150,200,250 ve 300mV/s tarama hızında P-PE3 polimerinin akım tarama hızı grafiği

İTO/cam yüzeye kaplanmış P-PE4 ince filmin 0 ile 1.4V arasında gerçekleştirilen spektro-elektrokimyasal ölçümleri sonucunda 481 ve 569 nm'deki absorpsiyon bantlarının şiddetinin artan potansiyel varlığına bağlı olarak zamanla azaldığı molekülün görünür bölgede şeffaf renge doğru kaydığı ayrıca 880 ve 1800 nm'deki absorpsiyon bantlarının ise zamanla arttığı ve yakın IR bölgede P-PE3 ve P-PE5 polimerlerine oranla çok daha fazla aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 4.16). Tarama aralığında polimer filmin renginin artan potansiyele bağlı olarak siyahtan griye döndüğü gözlemlenmiştir.



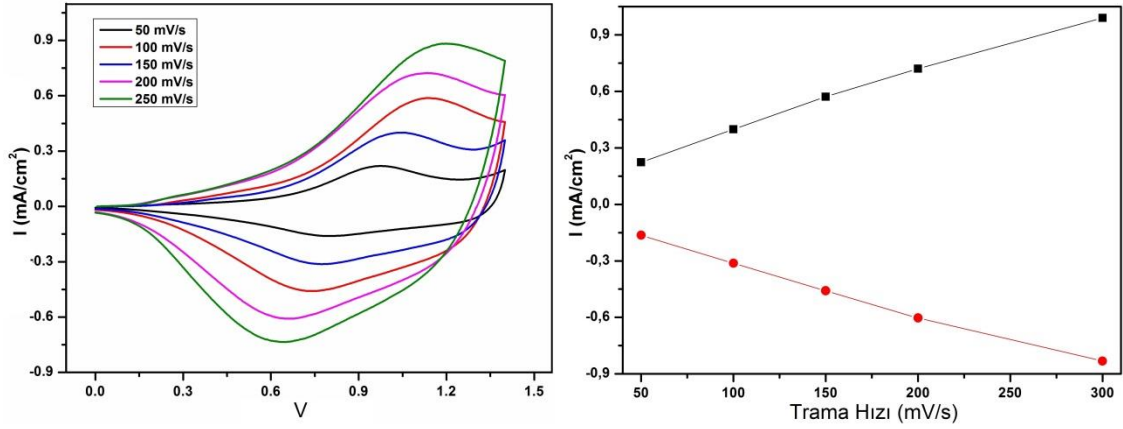
Şekil 4.16. P-PE4 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

Nötral ve yükseltgenmiş basamaktaki yüzde geçirgenlik değerleri incelenecek olursa P-PE4 polimer filminin 0 ile 1.4V arasında 1800 nm'deki geçirgenlik değişiminin %88 ve 880 nm'deki geçirgenlik değerinin ise %22 olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında yükseltgenme cevap zamanı 0.5 s , indirgenme cevap zamanı ise 0.2 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7). Polimer filminin art arda yapılan 2000 tarama sonucunda %93.7 'lik bir kısmının aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Ayrıca renklenme etkinliği $164 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



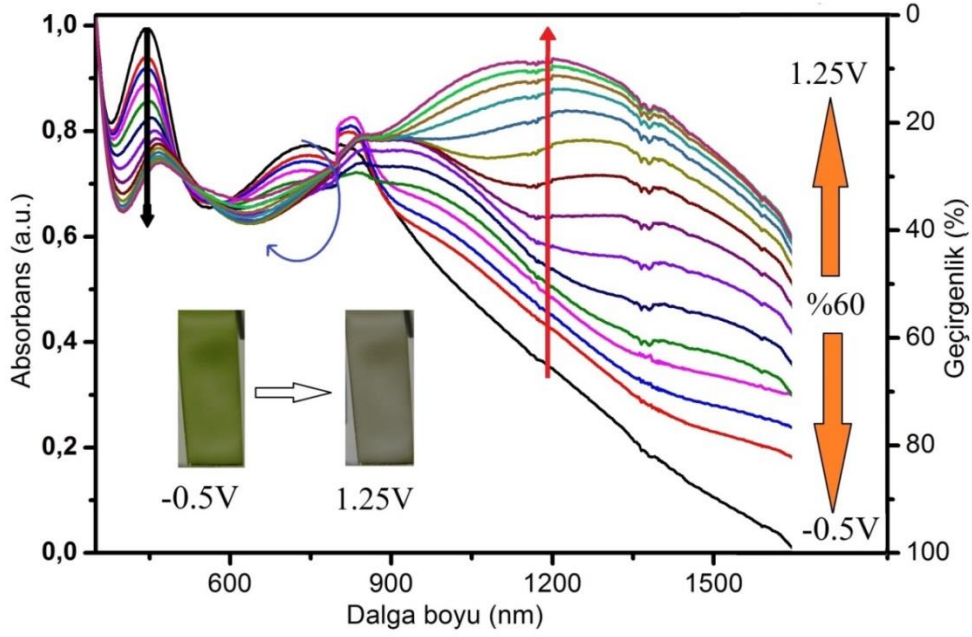
Şekil 4.17. P-PE4 filmine ait kinetik çalışma

P-PE4 polimer filme yapılan son analiz ise 50, 100, 150, 200, 250, 300mV/s tarama hızlarında dayanıklılık ölçümleri alınmıştır. Elde edilen akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde indirgenme ve yükseltgenme olayları sırasında tarama hızının artmasına bağlı olarak akım değerlerinin doğrusal olarak değiştiği görülmekte ve polimer filmin oldukça kararlı davrandığını göstermektedir (Şekil 4.18).



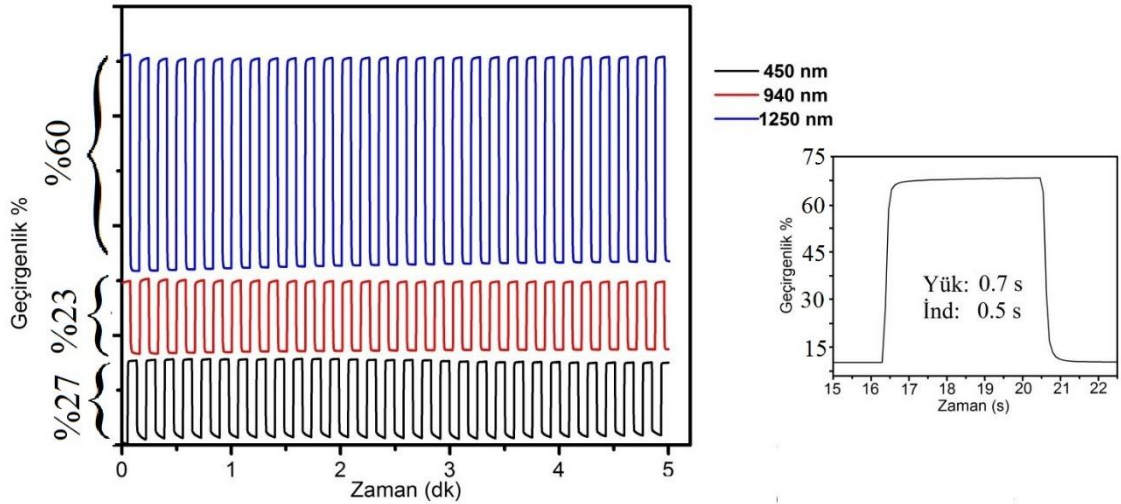
Şekil 4.18. 50,100,150,200,250 ve 300mV/s tarama hızında P-PE4 polimerinin akım tarama hızı grafiği

Son olarak İTO/cam yüzeye potansiyo dinamik olarak kaplanmış P-PE5 polimer filmin -0.5 ile 1.25 V aralığında yapılan spektro-elektrokimyasal ölçümler sonucunda 450 nm'de ve 940 nm'de yer alan absorpsiyon bandının uygulanan potansiyel varlığında zamanla azaldığı görülmektedir. Bunun yanında 1250 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı oluşmakta ve polimeri yakın IR bölgede aktif hale getirmektedir. Tarama aralığında polimer filmin renginin artan potansiyele bağlı olarak yeşilden açık griye döndüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.19).



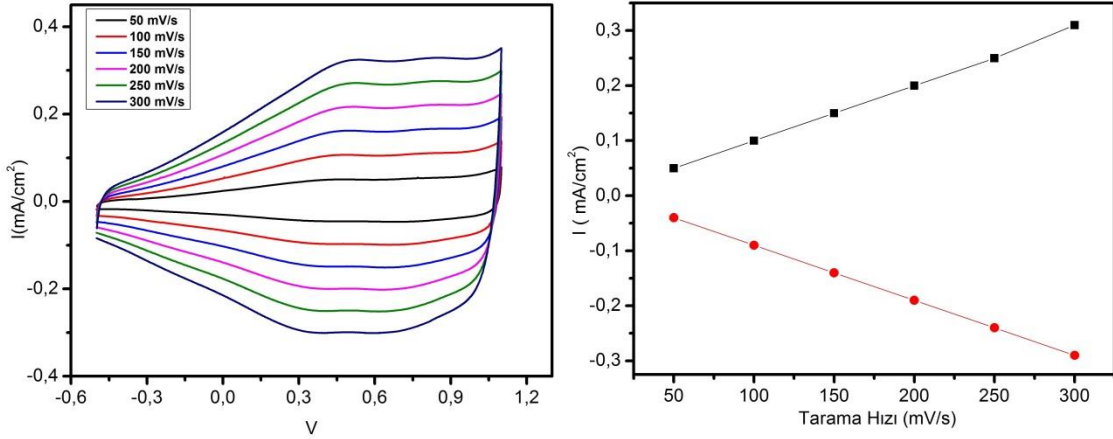
Şekil 4.19. P-PE5 polimer filminin 0-1.4V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

Nötral ve yükseltgenmiş basamaktaki yüzde geçirgenlik değerleri incelenecek olursa P-PE4 polimer filminin -0.5 ile 1.25 V arasında 1250 nm'deki geçirgenlik değişimim %60 ve 940 nm'deki geçirgenlik değerinin ise %17 olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında yükseltgenme cevap zamanı 0.7 s, indirgenme cevap zamanı ise 0.5 s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.20). Polimer filminin art arda yapılan 2000 tarama sonucunda %89.3'lik bir kısmının aktivitesini koruduğu tespit edilmiştir. Ayrıca renklenme etkinliği $167 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.20. P-PE5filmine ait kinetik çalışma

P-PE5 polimer filme yapılan son analiz ise 50, 100, 150, 200, 250, 300mV/s tarama hızlarında dayanıklılık ölçümleri alınmıştır. Elde edilen akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde indirgenme ve yükseltgenme olayları sırasında tarama hızının artışına bağlı olarak akım değerlerinin doğrusal olarak değiştiği görülmekte ve polimer filmin oldukça kararlı davrandığını göstermektedir (Şekil 4.21).

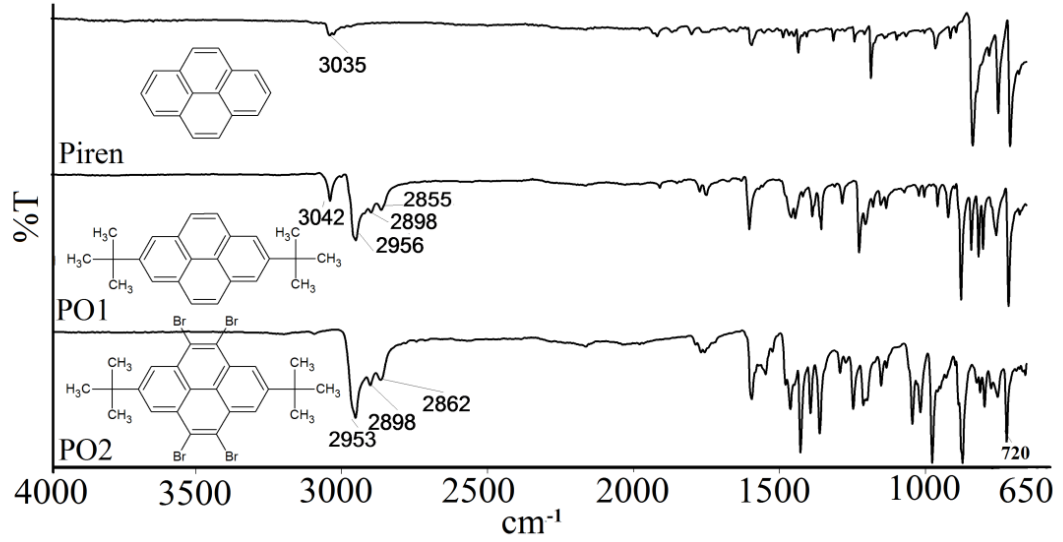


Şekil 4.21. 50,100,150,200,250 ve 300mV/s tarama hızında P-PE5 polimerinin akım tarama hızı grafiği

4.2. OLED Uygulamaları İçin Üretilen Moleküllerin Karakterizasyonu

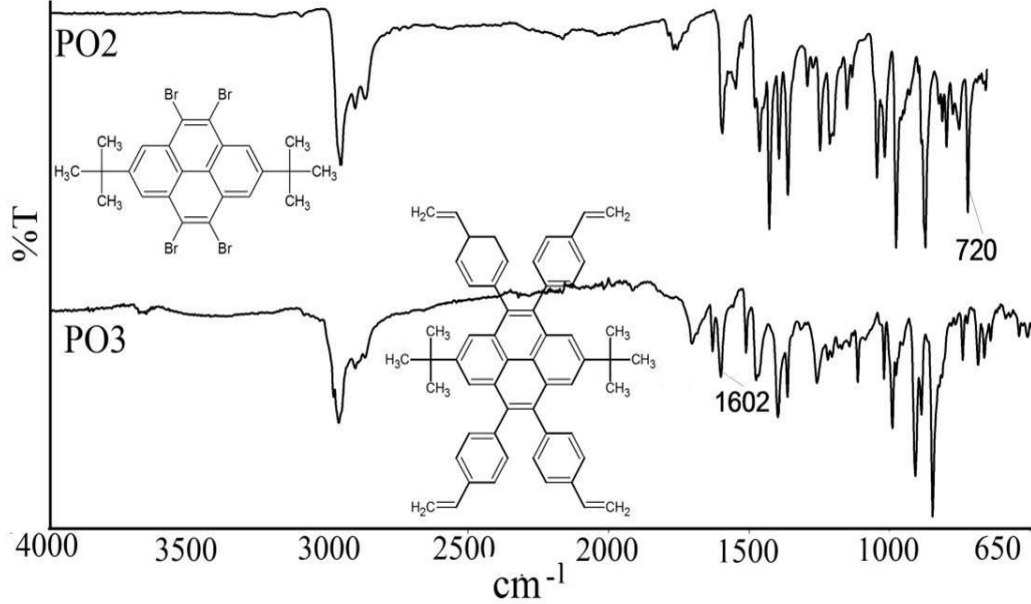
4.2.1. Sentezlenen çıkış bileşiklerinin ve çapraz bağlanabilir monomerin yapısal karakterizasyonu

Reaksiyon basamaklarının takibinde FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. İlk olarak piren molekülü argon atmosferi altında $AlCl_3$ varlığında ter-bütilklorür ile DKM içerisinde reaksiyona sokularak 2,7-ditertbütül piren (PO1) molekülünün sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'deki spektrum incelendiğinde 3042 cm^{-1} 'de aromatik C-H gruplarına ait gerilme titreşimlerinin yanında molekülde yer alan alifatik C-H gruplarına ait piklerinde 2956 , 2898 ve 2855 cm^{-1} 'de geldiği görülmektedir. Buda bize tertbütül gruplarının moleküle başarı ile bağlandığını göstermektedir. PO1 molekülü sonraki basamakta 0°C 'de DKM içerisinde moleküler Br_2 varlığında bromlanmıştır. 720 cm^{-1} 'deki karakteristik C-Br grubuna ait pik de bize reaksiyonun başarı ile oluştuğu hakkında bilgi vermektedir. Bunun yanında aromatik C-H piklerinin şiddetinde meydana gelen azalma da reaksiyonun oluştuğuna kanıt gösterilebilir.



Şekil 4.22. PO1 ve PO2 moleküllerine ait FT-IR spektrumları

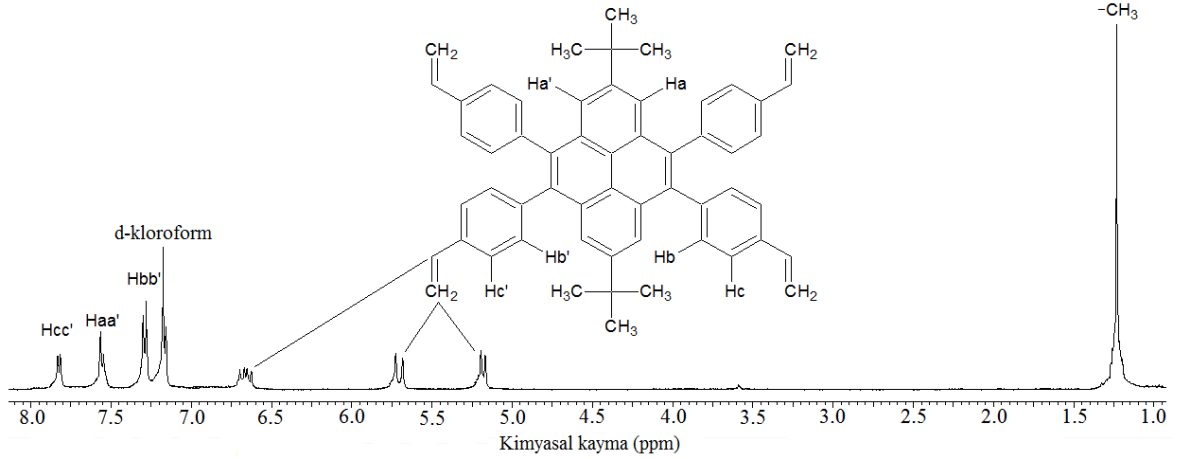
PO2 molekülüne 4-vinil fenil boronik asitin Suzuki bağlanma reaksiyonu sonucu oluşan PO3 molekülüne ait FT-IR spektrumu incelendiğinde PO2 molekülünde bulunan C-Br gruplarına ait piklerin kaybolduğu 1707 ve 1602 cm^{-1} 'de vinil gruplarına ait yeni piklerin oluştuğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.23. PO2 ve PO3 moleküllerine ait FT-IR spektrumları

FT-IR spektrum verileri bileşiklerin sentezinde dair bize fikir verse de asıl yapısal karakterizasyon $^1\text{H-NMR}$ verileriyle gerçekleştirilmiştir. PO3 kodlu makromolekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde alifatik protonlara ait pik 1.2 ppm de görülmektedir. Piren

merkezde bulunan aromatik pikler 7.57 ppm'de fenil gruplarına ait aromatik protonlar 7.82 ve 7.37 ppm'de açıkça görülmektedir. Bu verilerin yanında yapının oluştuğuna dair en büyük kanıt M24 kodlu molekülde bulunan vinil gruplarına ait karakteristik pikler 6.65, 5.65 ve 5.21 ppm'de gözlenmektedir. PO1 ve PO2 moleküllerine ait ¹H-NMR pik verileri sentez kısmında ayrıntılı olarak verilmiş ayrıca ekler kısmında da grafiksel olarak yer almaktadır.

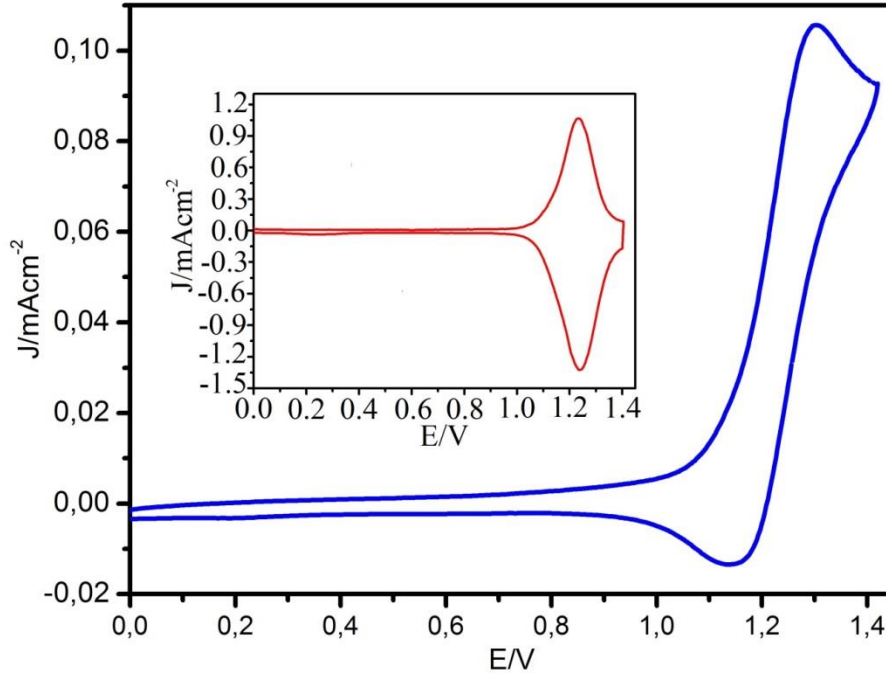


Şekil 4.24. PO3 kodlu bileşiğin H-NMR spektrumu

4.2.2. Sentezlenen bileşiğin elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemi 0.1M TBAHFF (tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat) DKM destek elektrolit içerisinde 100mV/s tarama hızında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak Pt, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag tel kullanılmıştır. Tarama işlemi 0-1.4 V/s aralığında yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonucunda piren merkeze ait bir tersinir yükseltgenme piki (+1.30 V) gözlenmiştir.

Molekülün döngüsel voltamogramı incelendiğinde yükseltgenme potansiyelinin onset (E_{on} :1.14V) değerinden moleküle ait HOMO enerji seviyesi -5.53 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca molekülün optik band boşluğu değerinden HOMO enerji seviyesinin değeri çıkarılarak (molekülde akseptör grup olmadığından direkt olarak hesaplanamamıştır) moleküle ait olan LUMO enerji seviyesi değeri de hesaplanmıştır. Ayrıca aynı çalışma aralığında molekülün DPV ölçümleri de yapılmış yükseltgenme onset potansiyel değeri daha net ve doğru olarak ölçülmüş ayrıca meydana gelen redoks olayının tersinir olduğu da saptanmıştır (Şekil4.25).



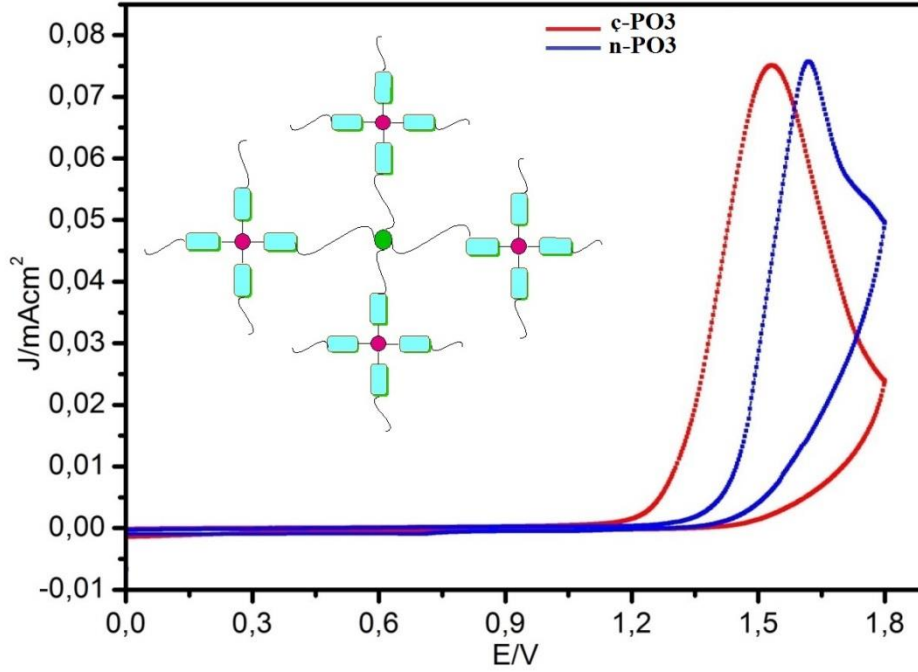
Şekil 4.25. PO3 molekülünün 0.1M TBAHFF-DKM çözeltisindeki 100mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı ve 5mV/s tarama hızında alınmış DPV ölçüm sonuçları

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Dai ve ark., 2010).

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

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

Benzer elektrokimyasal karakterizasyon işlemi Pt elektrot yüzeye drop-cast (damlatma) yöntemi ile kaplanan ve yüzeyde UV ışığı (366 nm) altında çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilen örnek içinde yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak Pt elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag tel ve destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0,1 M TBAPF₆ (tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır. Döngüsel voltamogramlar incelendiğinde hiçbir bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmeden yüzeye kaplanan PO3 molekülünün yükseltgenme potansiyeli 1.62 V ve yükseltgenme onset değeri ise 1.43 V olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Damlatma ile Pt elektrot yüzeyine kaplanan n-PO3 (normal) ve ç-PO3 (çapraz bağlı) moleküllerine ait 0.1M TBAHFF-DKM çözeltisindeki 100mV/s tarama hızında alınmış döngüsel voltamogram

Bunun yanında Pt elektrot yüzeyinde PO3-çapraz bağlayıcı (pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) (bileşim: 20 mg:10µl/1ml CHCl₃) karışımına 366 nm ışık altında 10 dk bekletme süresi ile çapraz bağlanma reaksiyonu ile oluşan film tabakasının aynı çalışma aralığında alınan sonuçları incelendiğinde yükseltgenme potansiyeli 1.53V, yükseltgenme onset potansiyeli 1.31V olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu molekülde konjugasyonu artırmamakla beraber yüzeyde kendiliğinden düzenlenme meydana getirerek yükseltgenme potansiyelinin azalmasına neden olmuştur.

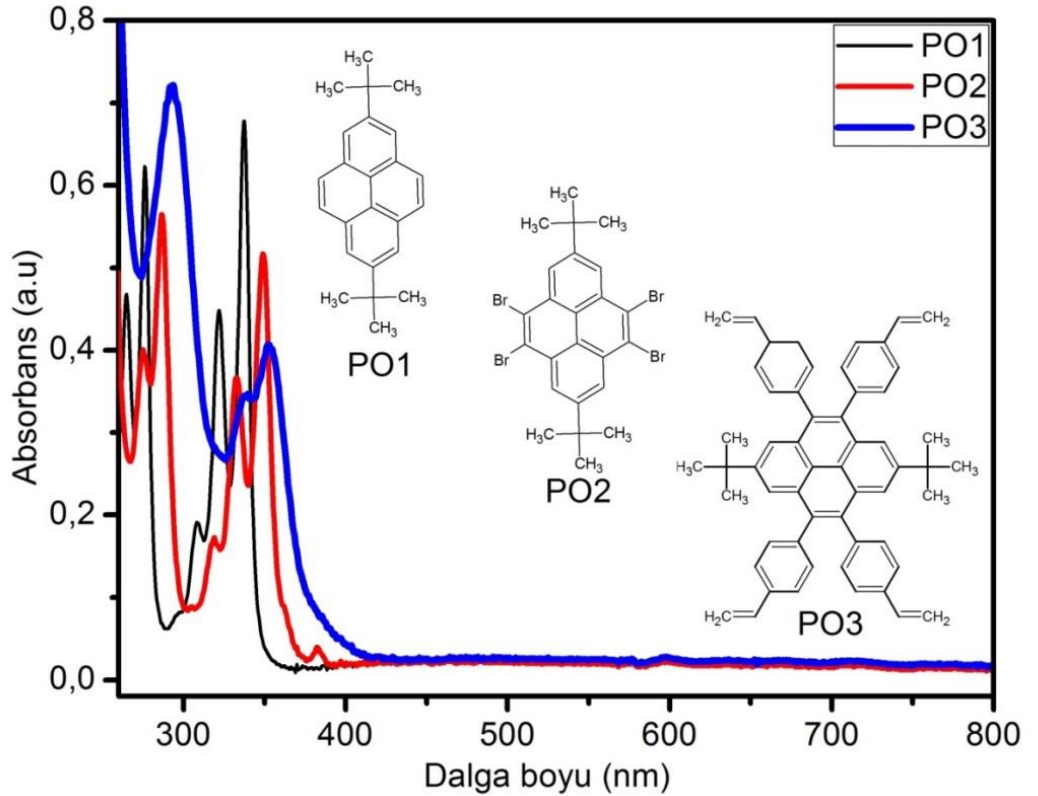
Çizelge 4.2. PO3 ve Ç-PO3 moleküllerinin HOMO-LUMO band boşluğu değerleri

	Yükseltgenme Pik Potansiyeli (V)	İndirgenme Pik Ptansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Optik Band Boşluğu (eV)	Elektrokimyasal Band Boşluğu (eV)
PO3	$E_{m1,a}^{ox} = 1.31$ $E_{m1,c}^{ox} = 1.14$ Tersinir	-----	-5.50	-2.20	3.30	3.30

	$E_{m1,on}^{ox} = 1.11$					
Ç-PO3	$E_{m1,a}^{ox} = 1.53$ tersinmez $E_{m1,on}^{ox} = 1.27$	-----	-5.66	-2.40	3.26	3.26

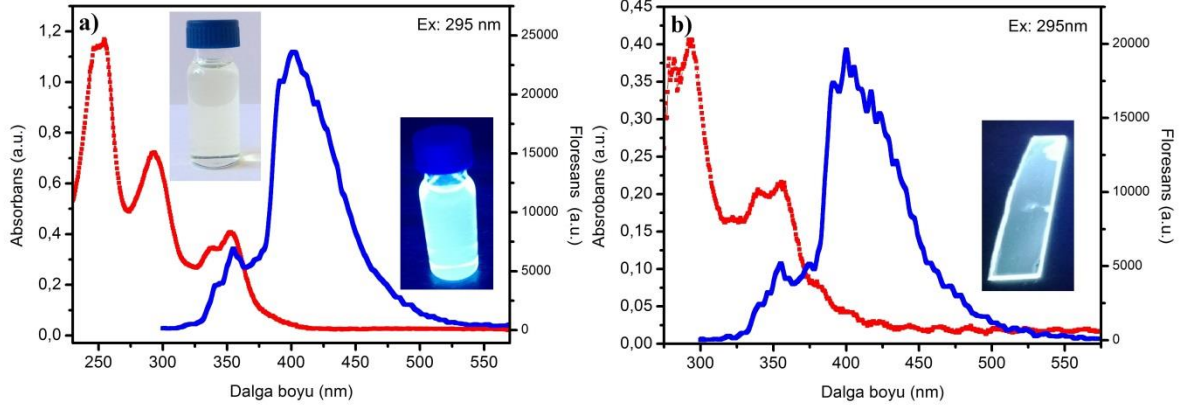
4.2.3. PO3 bileşiğinin optik karakterizasyonu

Fotofiziksel karakterizasyonda UV-Vis spektrofotometre ve floresans spektrofotometre kullanılmıştır. PO3 molekülünün DKM içerisinde cam yüzeyde (döndürme ile kaplanmış) ve cam yüzeyde çapraz bağlayıcı varlığında oluşturulan filmin optik ölçümleri yapılmıştır. Absorpsiyon grafiklerine bakıldığında sentezlenen bileşiklerin maksimum absorpsiyonlarının görünür bölgenin altında olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.27). PO3 molekülünün absorpsiyon spektrumunun en düşük enerjili geçişe karşılık gelen dalga boyu yaklaşık 50 nm batokromik kayma göstermiştir.



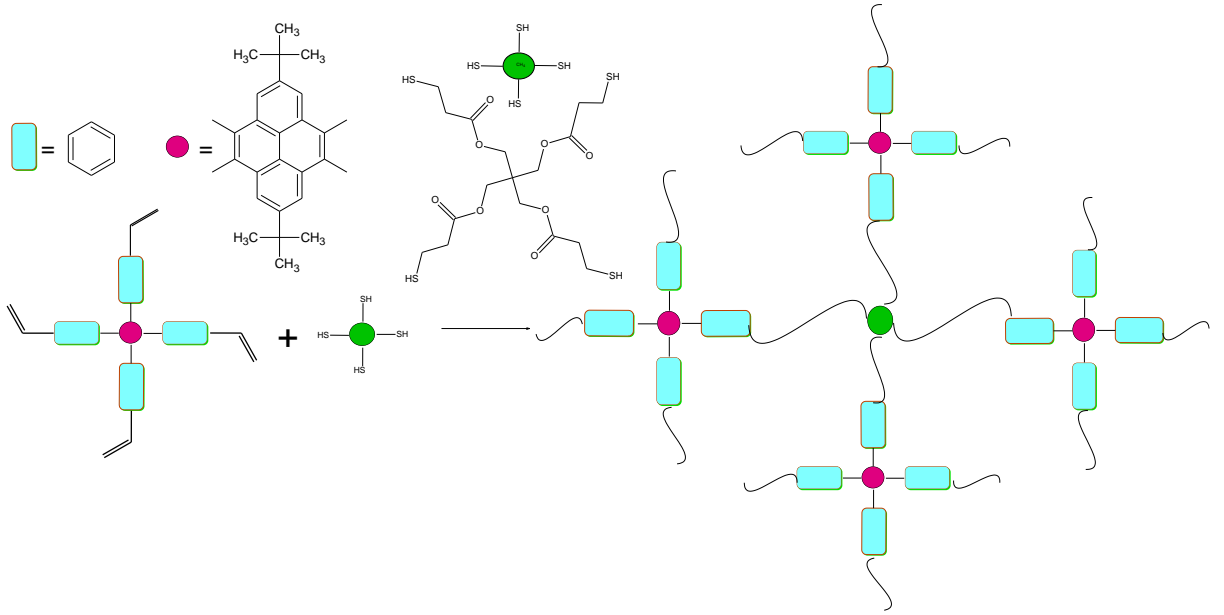
Şekil 4.27. PO1, PO2 ve PO3 moleküllerinin UV-Vis spektrumları

DKM çözelti içerisinde, cam yüzeye kaplanan PO3 molekülünün absorpsiyon spektrumları incelendiğinde 295 nm'den yapılan uyarılmalar sonucunda çözelti ortamında ve cam yüzeye kaplanmış PO3 molekülünün absorpsiyon ve floresans spektrumlarında belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmüştür (Şekil 2.28).

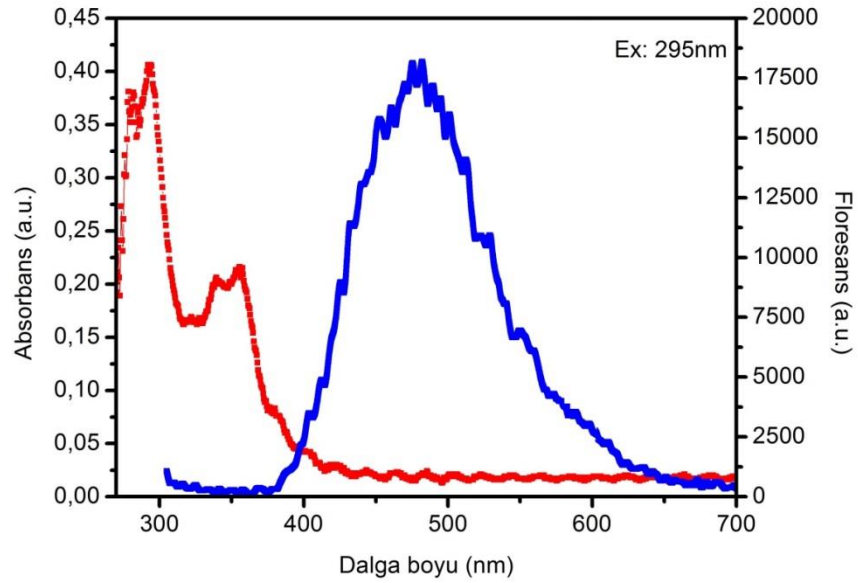


Şekil 4.28. PO3 molekülünün a) DKM içerisinde b) cam yüzeyde alınmış UV-Vis ve Floresans spektrumları

Oda sıcaklığında döndü ile rme tekniği ile cam yüzeye kaplanan PO3-çapraz bağlayıcı (pentaeritrol-tetrakis(3-merkaptopropiyonat) (bileşim: 20 mg:10µl/1ml CHCl₃) karışımına 366 nm ışık altında 10 dk bekletme süresi ile çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Baycan Koyuncu, 2012). Gerçekleşen olaylar şematik olarak aşağıdaki gibidir. Yüzeyde oluşturulan film CHCl₃ ile yıkanmış ancak çözünür olmadığı görülmüştür ki buda bize yüzeyde etkin bir çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca bu işlemin hiçbir ek ısıtma işlemi yapılmadan oda sıcaklığında gerçekleşmesi de mikro ve makro uygulamalar için ayrı bir avantaj sağlamaktadır.



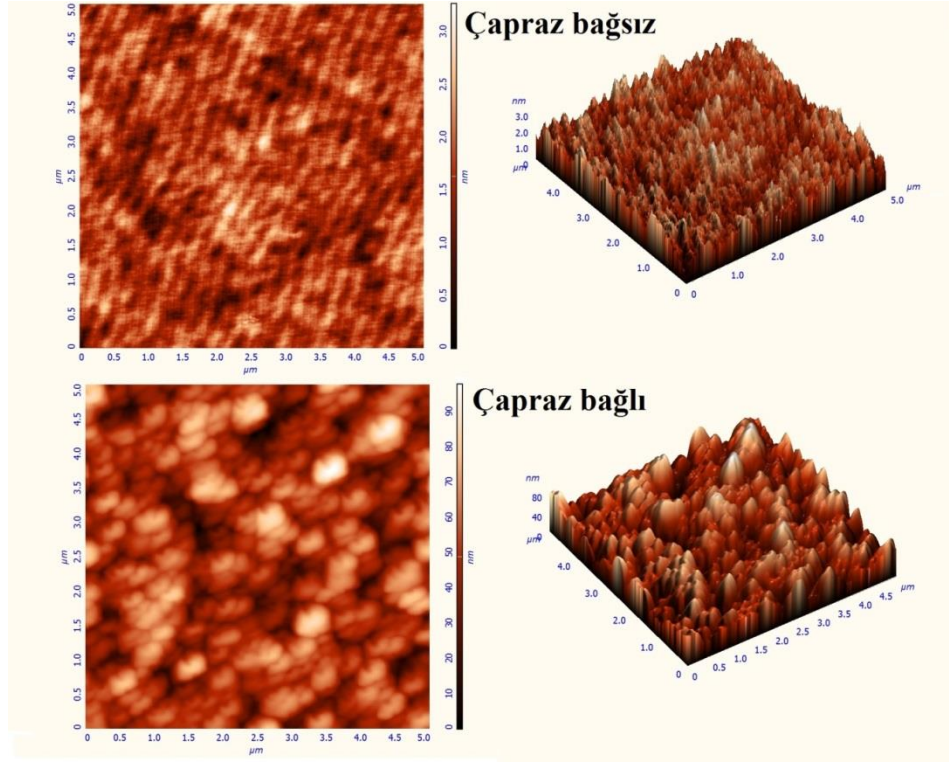
Ayrıca çapraz bağlanma reaksiyonu absorpsiyon spektrumunda bir değişime neden olmamış ancak floresans spektrumunda yaklaşık 100 nm batokromik bir kayma etkisi göstermiştir.



Şekil 4.29. PO3 molekülünün cam yüzeyde çapraz bağlanmış ince filmine ait UV-Vis ve Floresans spektrumu

Bunun nedeninin pirenin karakteristik kendiliğinden düzenlenme (düzgün π - π istiflenmesinin) özelliğine yüzeyde gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonunun da katkısı olduğu düşünülmektedir. Bu düşüncüyü doğrular nitelikteki diğer bir veri ise cam yüzeyde tiyolsüz PO3 molekülünün ve çapraz bağlanmış filmin AFM ölçümleri sonucunda elde

edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yüzeye sadece çapraz bağısız PO₃ makro molekülü kaplandığında faz oluşumlarının çapraz bağlanmaya göre daha düzensiz olduğu görülmekte ve çapraz bağlama ile yüzeyde düzgün kümelenmelerin (5µm’lik bir alanda) olduğu açıkça gözlenmektedir. Bu da bize OLED üretiminde termal buharlaştırma gibi bazı maliyetli tekniklerin bu çözüm yoluyla devre dışı bırakılabileceği ve cihazların ucuza ve kolay üretilabileceği fikrini vermektedir.

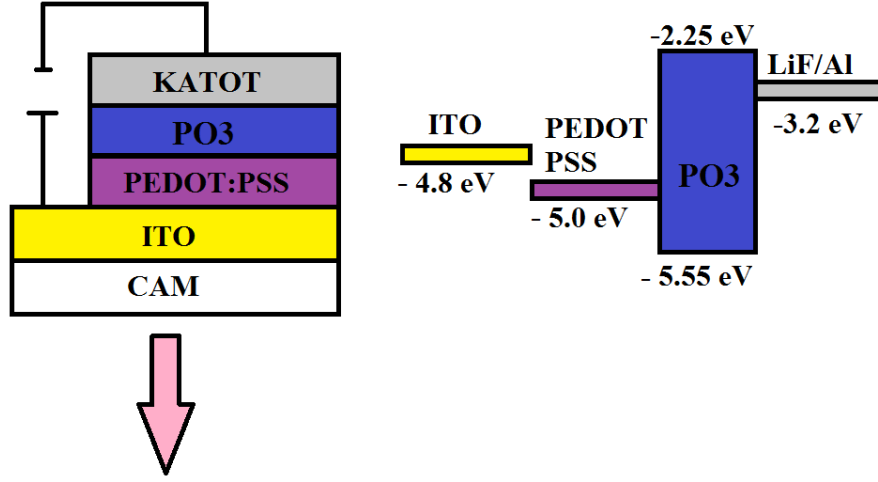


Şekil 4.30. PO₃ molekülünün cam yüzeyde ç-PO₃ (çapraz bağlı) ve n-PO₃ (normal) filmlerine ait AFM verileri

4.2.4. Oled yapımı ve cihaz karakterizasyonu

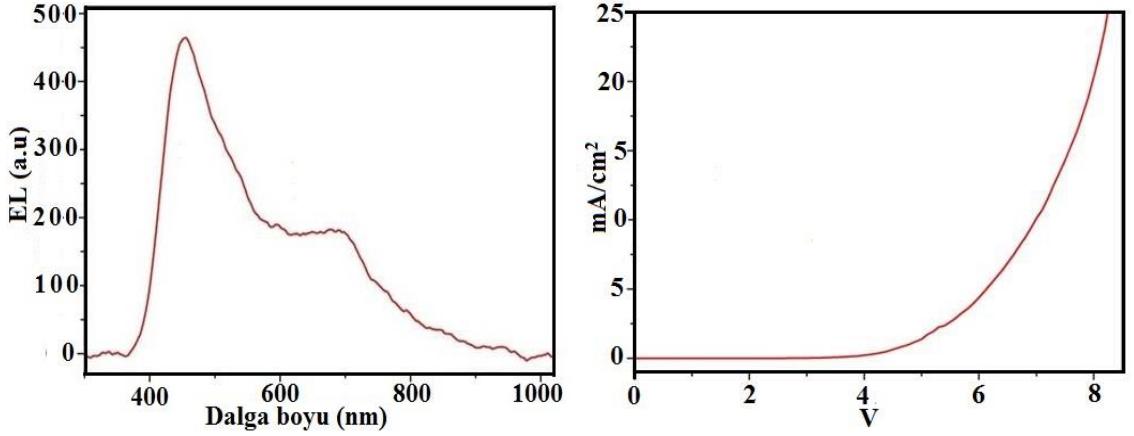
OLED üretiminde seffaf elektrot olarak İTO/cam kullanılmıştır. İTO/cam boyutları 1.5x1.5 cm ebatlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. İTO yüzeyleri sırayla CHCl₃, MeOH ve saf su ile temizlenmiştir. İTO/cam üzerine ince bir tabaka oluşturacak şekilde 3000 rpm de PEDOT:PSS çözeltisi kaplandı. Sonra camlar üzerine çapraz bağlayıcı içeren PO₃ 'ün CHCl₃ içindeki çözeltisi oda koşullarında 3000 rpm dönme hızında kaplandı. Daha sonra yüzeyde 366 nm ışık altında çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirildi. Cam yüzeyi birkaç kez CHCl₃ ile yıkılarak reaksiyona girmeyen çıkış bileşikleri ortamdaki temizlendi. Yüzeyde oluşan filmin çözücü varlığında ortamdaki ayrılmadığı gözlemlendi. Son olarak vakumda buharlaştırma cihazı ile LiF:Al (0.5:100nm) kaplandı.

ITO/PEDOT:PSS/PO3/LiF:Al konfigürasyonundaki cihazın şematik gösterimi Şekil 4.31'deki gibidir.



Şekil 4.31. OLED cihaz konfigürasyonu

Üretilen OLED cihazın EL (elektro lüminesans) spektrumu incelendiğinde 450 nm'de maksimum 600 nm'de minimum ve 700 nm civarında ise çok az bir emisyon yaptığı görülmektedir. Bunun yanında akım-voltaj grafiği incelendiğinde 4V'da parlaklık alınmaya başlanmış 8V'de 456 cd/m² gibi bu cihazdan maksimum parlaklık değerine ulaşıldığı gözlenmektedir (Şekil 4.32).

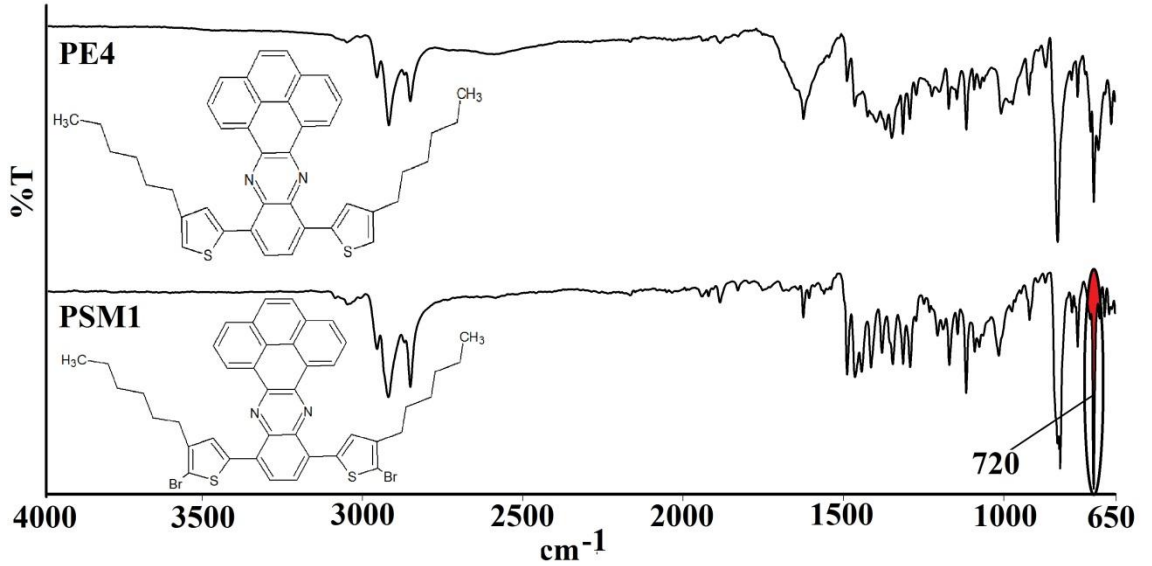


Şekil 4.32. ITO/PEDOT:PSS/PO3 /LiF:Al OLED cihazlarının EL verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri

4.3. Güneş Hücresi Uygulamaları İçin Sentezlenen Moleküllerin Karakterizasyonu

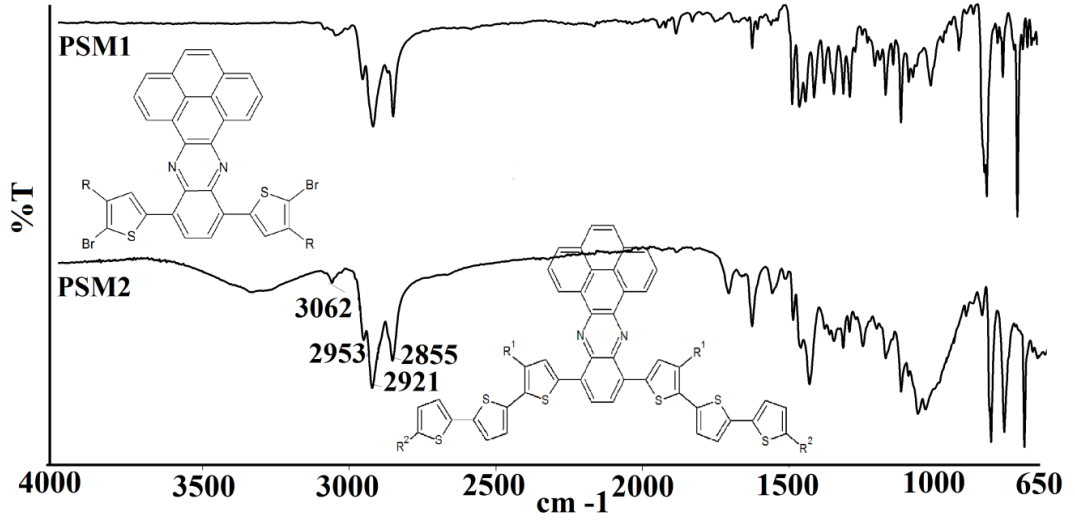
4.3.1. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu

Sentez basamaklarında reaksiyon takibi için FT-IR spektroskopisi kullanılmıştır. İlk aşamada PE4 kodlu molekülün bromlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde 720 cm^{-1} 'de brom gruplarına ait karakteristik pik açıkça görülmektedir.



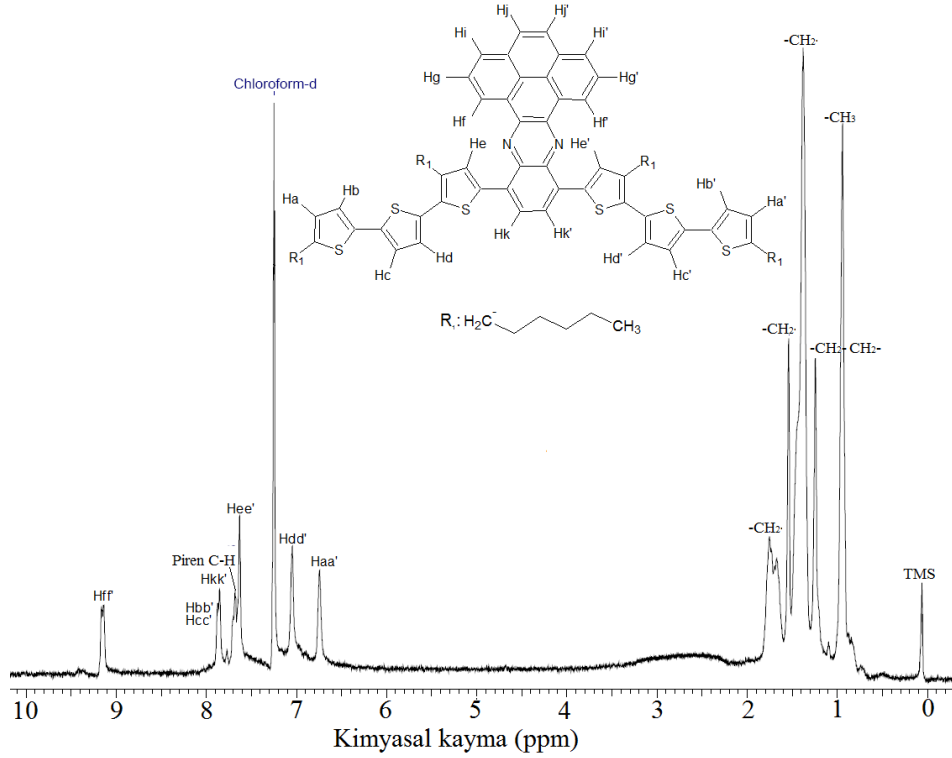
Şekil 4.33. PE4 ve PSM1 kodlu moleküllere ait FT-IR spektrumu

Sonraki basamakta Suzuki bağlanma reaksiyonu kullanılarak PSM1 kodlu moleküle 5'-Hegzil-2,2'-bithiyofen-5-boronik asit pinakol ester grupları bağlanmıştır. Beklenildiği gibi 720 cm^{-1} 'de brom gruplarına ait karakteristik piklerin kaybolduğu Şekil 4.34'deki spektrumda net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca yapıdaki alifatik grupların artmasına bağlı olarak bu alifatik C-H pik şiddetinin de 2953 , 2921 ve 2855 cm^{-1} 'de arttığı görülmektedir.



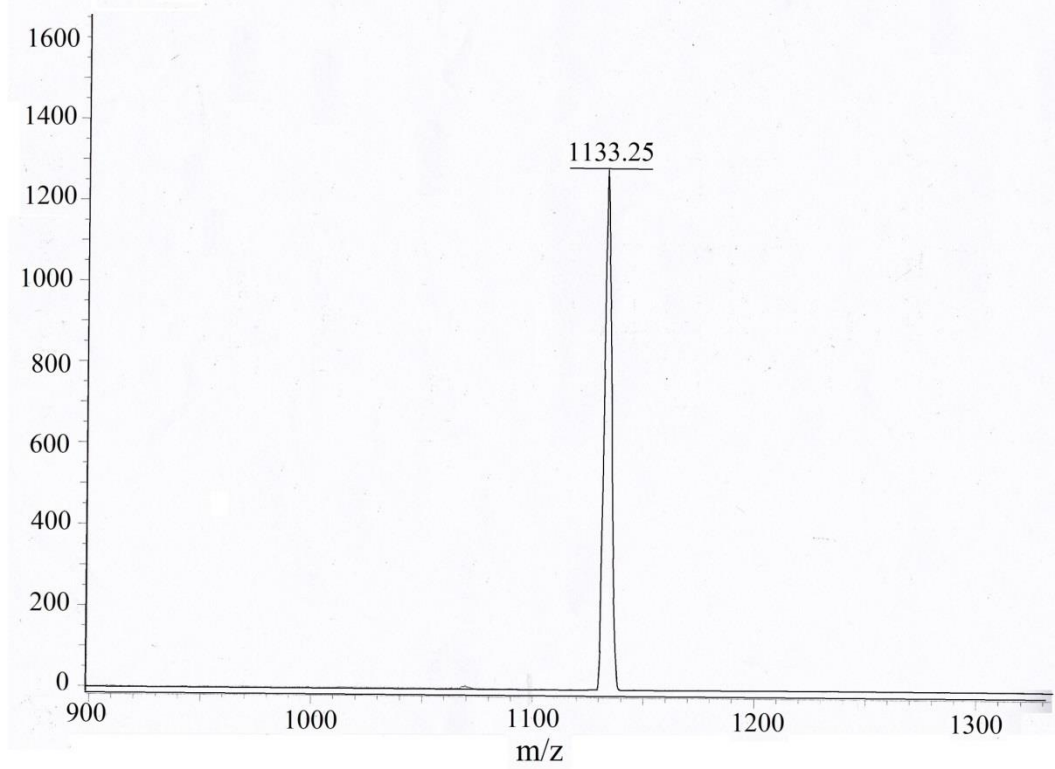
Şekil 4.34. PSM1 ve PSM2 kodlu moleküllere ait FT-IR spektrumu

FT-IR sonuçlarından rahatlıkla reaksiyon takibi yapılabilir ancak bize molekülün başarı ile sentezlendiğinin kesin kanıtını ¹H-NMR ve Maldi TOF-MS sonuçları vermektedir. Şekil 4.35.'te PSM2 molekülüne ait ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Yapıya ait protonlar spektrum üzerinde işaretlenmiş ve diğer moleküllere ait veriler de deneysel ve ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.35. PSM2 kodlu moleküle ait H-NMR spektrumu

Ayrıca molekülün oluştuğuna dair en büyük kanıtlardan biride Maldi TOF-MS spektrumudur (Şekil 4.36.). Spektrum incelendiğinde molekül ağırlığını veren pik çok net bir şekilde görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan Mw değeri 1133.72 iken deneysel olarak elde edilen MW değeri 1133.25 olarak bulunmuştur.

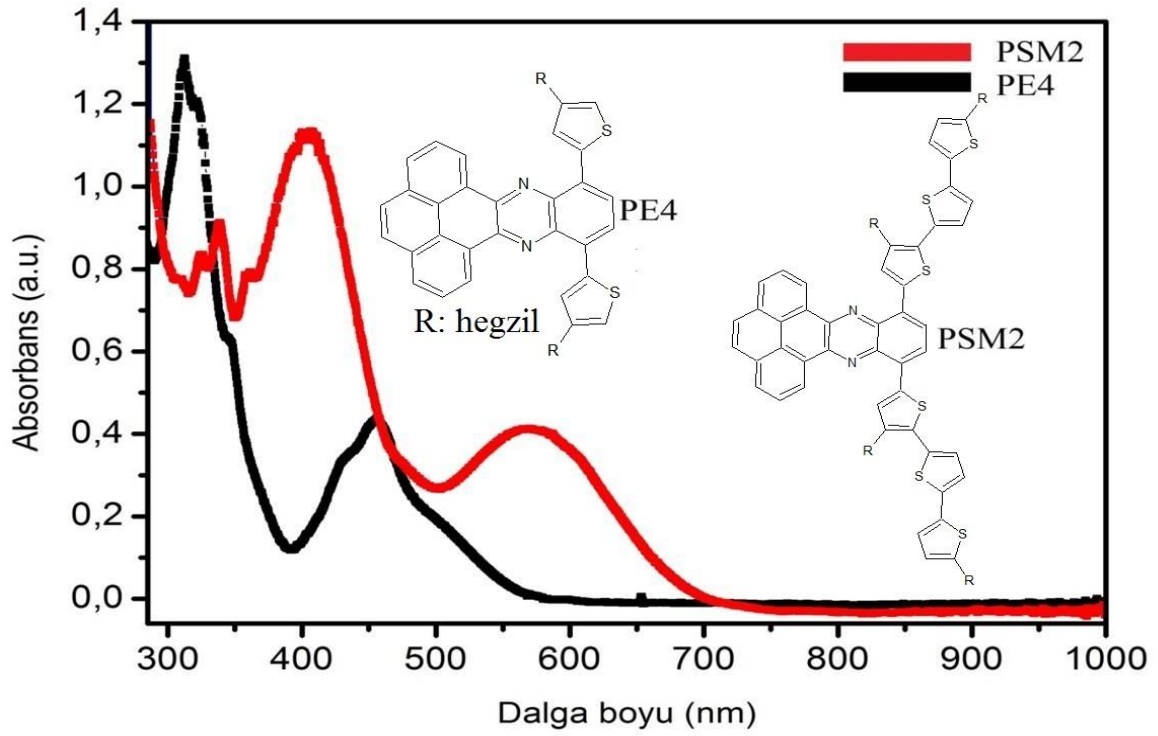


Şekil 4.36. PSM2 kodlu moleküle ait Maldi TOF-MS spektrumu

4.3.2. Optik ve elektrokimyasal karakterizasyon

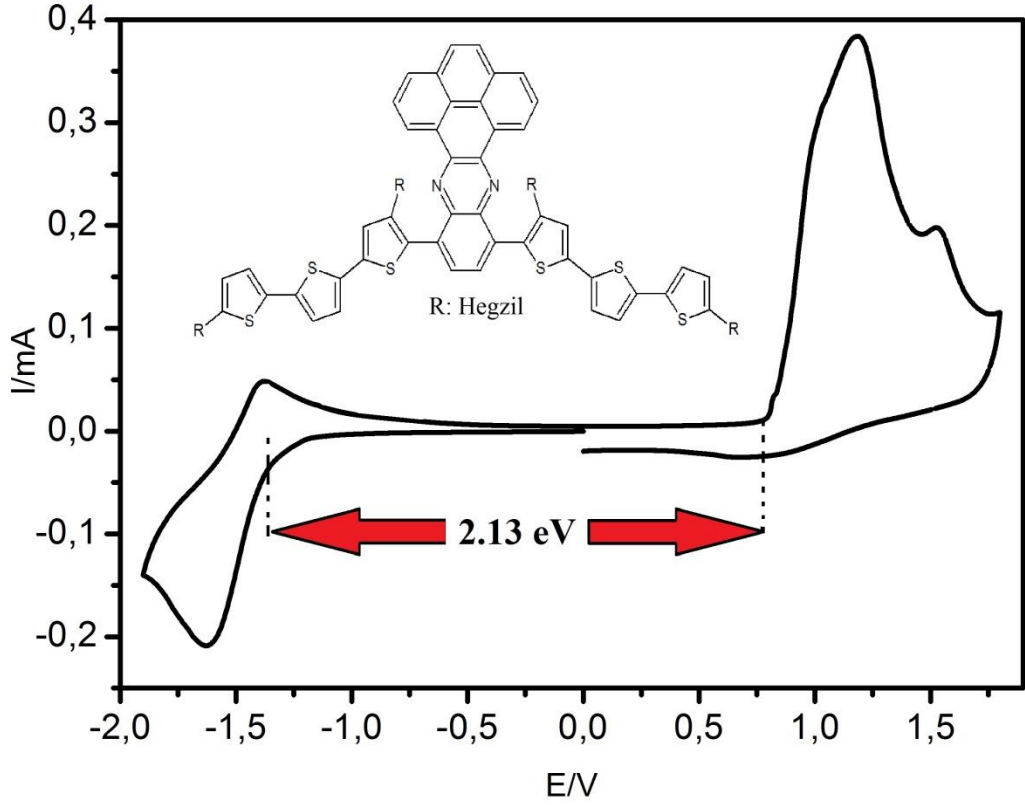
Moleküllerin optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, elektrokimyasal karakterizasyon ise döngüsel voltometri tekniği ile yapılmıştır. Moleküllerin absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında PE4 molekülüne ait spektrumda 314 ($\pi-\pi^*$ geçişleri) ve 458 nm'de (şiddetli yük transfer bandı) maksimum absorpsiyon pikleri görülmektedir. PSM2 molekülünde yapıya bağlanan elektron salıcı gruplar (alkil zincirleri) ve bi-tiyofen molekülleri (konjugasyona katkı sağlıyor) molekülde 404 ve 575 nm'de maksimum absorpsiyon göstermesine katkı sağlamışlardır. $\pi-\pi^*$ geçişlerine ait olan 314 nm'deki pikin yaklaşık 90 nm, yük transfer bandlarına ait olan 485 nm'deki pikinde 117 nm kırmızı bölgeye kaydığı görülmektedir. Molekülde yer alan donör grupların sayısının artmasına bağlı olarak görünür bölgede yapılan absorpsiyonun arttığı görülmektedir. Ayrıca PE4 molekülünde 2.18 eV olan optik band boşluğu değerinin de PSM2

molekülünde 1.81 eV'a gerilediği en düşük enerji geçişe karşılık gelen absorpsiyon değerinden enerjistik olarak "Planck Teoreminden" ($E=h.c/\lambda$) hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. PE4 ve PSM2 moleküllerine ait UV-Vis absorpsiyon grafikleri

Döngüsel voltametri tekniği ile 0.1M TBAHFF-DKM elektrolit içerisinde molekülün elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Anodik bölgede yapılan taramalar sonucunda PSM2 molekülüne ait döngüsel voltamogram incelendiğinde 1.17 V'de tersinmez bir yükseltgenme piki gözlenmektedir. PSM2 molekülünün katodik bölgesi incelendiğinde ise -1.62 V'de gözlenen tersinir indirgenme piki elektron-akseptör özellik gösteren kinoksalin grubuna aittir (Şekil 4.38). Kinoksalin grubuna ait olan indirgenme potansiyelinin artan yük yoğunluğuna bağlı olarak negatif bölgeye kaydığını göstermektedir. Molekülün yükseltgenme potansiyelinin onset değeri 0.81 V indirgenme potansiyelinin onset değeri ise -1.32 V olarak belirlenmiştir. Buradan moleküle ait HOMO enerji seviye -5.20 eV, LUMO enerji seviyesi ise -3.07 eV olarak hesaplanmıştır. Bu veriler yardımıyla da elektrokimyasal band boşluğu değeri molekül için 2.13 eV olarak belirlenmiştir. Bu değer çıkış bileşiği olan PE4 molekülün sahip olduğu 1.90 eV'luk elektrokimyasal band boşluğu değeri ile karşılaştırıldığında yükseltgenme potansiyelinde belirgin bir değişikliğin olmadığı ancak kinoksalin birimine bağlı grupların konjugasyona bağlı elektron yoğunluğunu arttırması nedeniyle band boşluğu değerinin LUMO enerji seviyesine bağlı olarak bir miktar arttığını göstermektedir.



Şekil 4.38. PSM2 kodlu moleküle ait döngüsel voltomogram

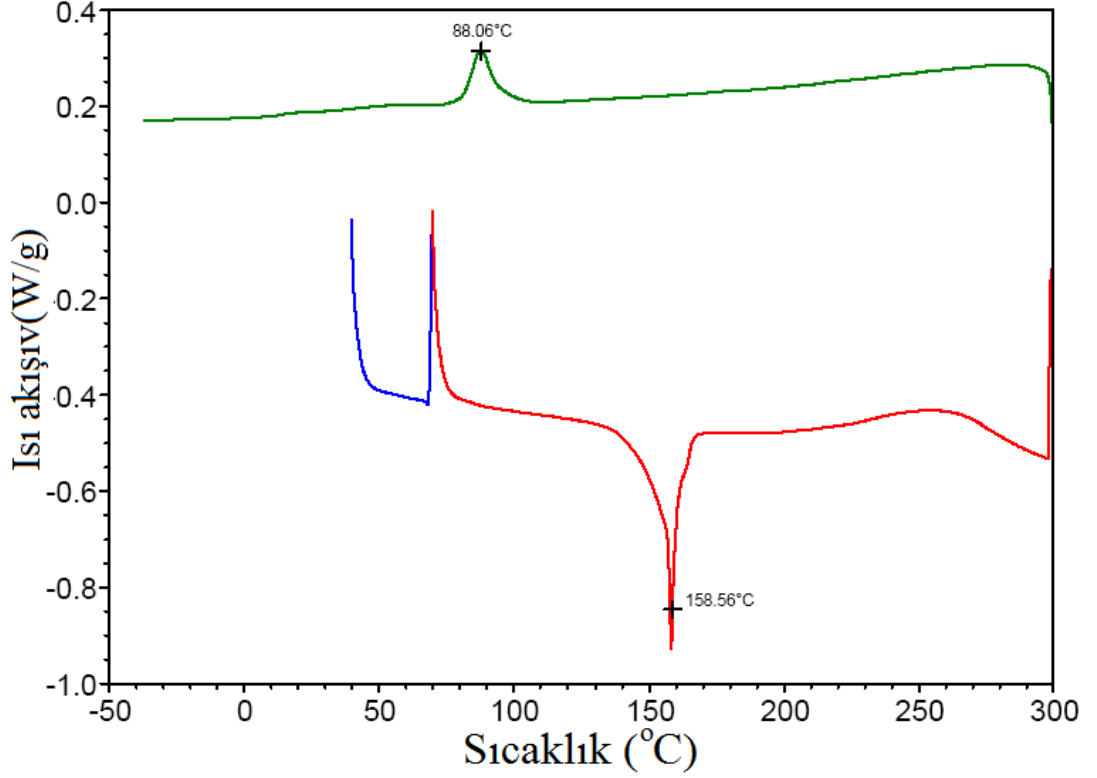
Çizelge 4.3. Sentezlenen makro molekülün HOMO-LUMO enerji seviyeleri

	Yükseltgenme Pik Potansiyeli (V)	İndirgenme Pik Ptansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Optik Band Boşluğu (eV)	Elektrokimyasal Band Boşluğu (eV)
PSM2	$E_{m1,a}^{ox} = 1.17$	$E_{m1,a}^{red} = -1.62$	-5.20	-3.07	1.81	2.13
	Tersinmez	$E_{m1,c}^{red} = -1.38$				
	$E_{m1,on}^{ox} = 0.81$	Tersinir				
		$E_{m1,on}^{red} = -1.32$				

4.3.3. PSM2 kodlu molekülün termal ve fotofiziksel karakterizasyonu

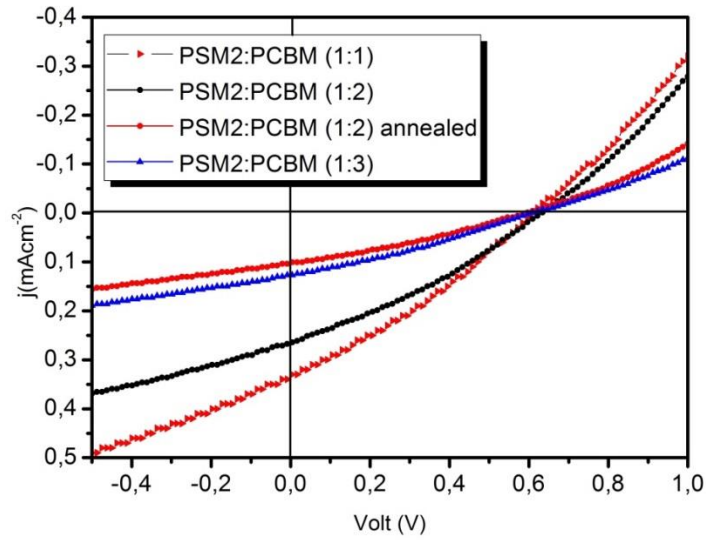
PSM2 kodlu molekülün termal karakterizasyonu DSC tekniği kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.39 incelendiğinde 158.56 °C'deki keskin endotermik pik molekülün kristalin özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Soğuma işleminde geri döndüğünde 88

°C'deki egzotermik pik ise bize co-kristalinite özelliği olduğunu ispatlamaktadır. Bu veriler değerlendirildiğinde molekülün 160°C civarına ısıtılıp işlendiğinde hızlı bir şekilde soğuma işlemi gerçekleştirilirse uygulama yüzeyinde piren molekülünün sahip olduğu kendi kendine düzenlenme özelliğininde katkısı ile molekülde kendiliğinden bir düzenlenme ile faz ayrımının olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.39. PSM2 kodlu moleküle ait DSC termogramı

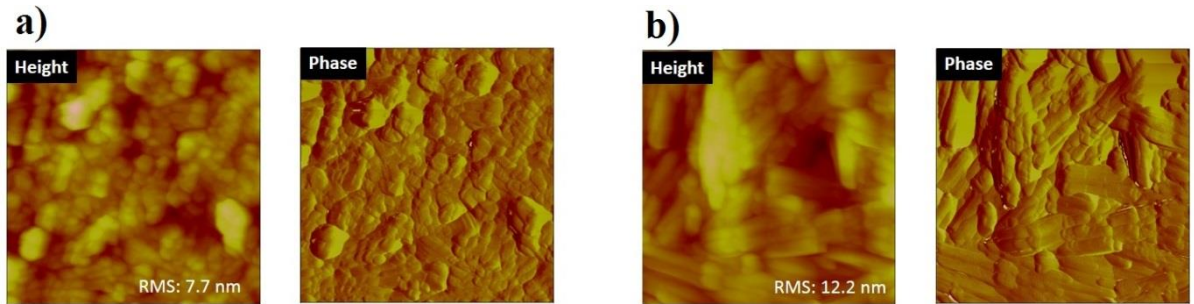
Hücrelerin fotovoltaiik performansları, standart şartlar altında (100 mW/cm² , AM 1,5 ışık yoğunluğunda), güneş simülatörü kullanılarak tespit edilmiştir. PSM2 ile üç farklı oranında PCBM ile karıştırılmış ve iki farklı üretim (tavlama ve tavlama yapılmadan annealing- nonannealing) dört adet fotovoltaiik cihaz üretimi gerçekleştirilmiş ve fotovoltaiik denemeleri yapılmıştır. Bu cihazlardan elde edilen I-V ölçümleri Şekil 4.40 ve Çizelge 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.40. PSM2'den üretilen pillere ait I-V eğrileri

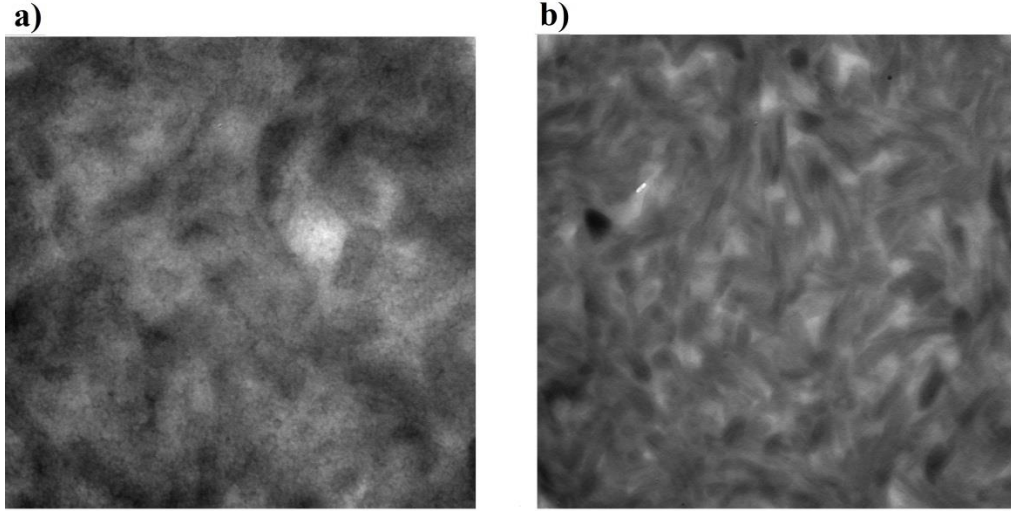
PSM2 ile üretilen pillerde PSM2:PCBM (1:1) konfigürasyonunda hazırlanan pilde 0.554 mA/cm^2 'lik bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0.611 V 'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %0.10'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda hazırlanan pilde 1.298 mA/cm^2 'lik bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0.615 V 'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %0.24'lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir ki bu üretilen piller içerisinde elde edilen en yüksek verimdir. Üretilen pilde artan PCBM oranının verimi artırdığı görülmüştür. PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonu korunarak 160°C 'de tavlama işlemi üretilen güneş hücresinden 0.477 mA/cm^2 'lik bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0.552 V 'luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %0.079'luk bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Tavlama yapılan ve yapılmayan film morfolojisi AFM ölçümleri ile incelendiğinde maddenin kristalin yapısından dolayı fazların büyüdüğü (100 nm ve daha büyük) bununda pil verimine olumsuz etki yaptığı saptanmıştır (Sarıçiftçi ve ark., 2001) (Şekil 4.41).

Şekil 4.41. PSM2'den PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda üretilen c



ihazın AFM ölçümleri a) tavlama yapılmamış b) 160°C 'de tavlama yapılmış

Ayrıca PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda üretilen tavllanmış ve tavlama yapılmamış güneş hücrelerinin TEM verileri incelendiğinde yüzeyde meydana gelen kümelenmeler Şekil 4.42’de açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.42. a) PSM2:PCBM (1:2) konfigürasyonunda üretilen a) tavlama yapılmamış, b) tavlama yapılmış pillerin TEM sonuçları

PSM2:PCBM (1:3) konfigürasyonu kullanılarak üretilen fotovoltaiik hücrede 0.599 mA/cm²’lik bir kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve 0.573V’luk bir açık devre gerilimi (V_{oc}) ile %0.10’luk bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. PCBM oranını artırmanın da verimi artırmada yeterli olmadığı gözlemlenmiştir. Bununda molekülün sahip olduğu düşük molekül ağırlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Heteroeklem güneş pillerinde aktif tabakanın molekül ağırlığının mümkün olduğu kadar yüksek olması istenmektedir Aktif tabakada PCBM ile gözlenen faz ayrımının fotovoltaiik performansı etkileyen bir parametre olduğu bilinmektedir. Yüksek molekül ağırlığı bloklamayayı artırır bu da faz ayrımını artırır (Ma ve ark., 2007).

Çizelge 4.4. PSM2'ye ait fotovoltaik performans parametreleri

CİHAZ	Voc (V)	j_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)	R at Voc	R at Isc
PSM2:PCBM (1:1)	0.611	0.554	30.232	0.102	14229.72	27753.16
PSM2:PCBM (1:2)	0.615	1.298	31.080	0.248	5662.65	12945.08
PSM2:PCBM (1:2) tavlanmış	0.552	0.477	30.220	0.079	14281.69	27562.04
PSM2:PCBM (1:3)	0.573	0.599	30.119	0.103	13024.10	22896.97

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektrokromik özellik gösteren konjuge polimerler çeşitli donör akseptör birimler ile çeşitlendirilip kendi içlerinde barındırdıkları optik ve elektrokimyasal özelliklerinin verdiği avantaj ile elektrokromik cihaz (ekran, aynalar, perdeler, akıllı camlar vs.) uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

İletken polimerler alanında yapılan temel araştırmaların amacı, polimerde tekrarlanan birimin kimyasal yapısı ile elektrik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamaktır. Böylece bu malzemelerin elektronik ve mekanik özelliklerinin moleküler düzeyde istenen amaca göre düzenlenebilmesi mümkün olmaktadır.

Bu tez çalışmasında merkezde kinoksalin köprülü piren donör molekül içeren ve bu moleküle bağlı çeşitli donör molekülden oluşan D-A-D tipi konjuge polimerlerin sentezi, optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak:

- Farklı donör gruplara sahip elektrokromik monomer sentezi gerçekleştirilerek kimyasal karakterizasyonları FT-IR ve ¹H-NMR verilerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır.
- Sentezlenen PE3, PE4 , PE5 ve P-PE3, P-PE4, P-PE5 kodlu monomerlerin ve polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonlarında döngüsel voltametri (CV) ölçümlerinden faydalanılmıştır. Monomerlerin ve polimerlerinin HOMO ve LUMO seviyelerinin yapılar süstitüe edilen farklı donör gruplara bağlı olarak önemli oranda değiştiği saptanmıştır.
- Monomer ve polimerlerin optik band boşluğu hesabında UV-Vis absorpsiyon spektrumlarının onset değerlerinden faydalanılmıştır. Elektrokimyasal olarak hesaplanan HOMO-LUMO değerlerinde olduğu gibi tüm boya ve polimerlerin optik band boşluğu değerleri, yapılar süstitüe edilen farklı alkil zincirlerine bağlı olarak değişime uğradığı saptanmıştır.
- İnce film yüzeyine kaplanan polimerlerin çeşitli potansiyel aralıklarında spektro-elektrokimyasal ölçümleri alınmış polimerlerin görünüş bölgesindeki absorpsiyon şiddetlerinin potansiyel artışına bağlı olarak azalmasına karşın

Yakın IR bölge oldukça yüksek bir aktivite gösterdikleri saptanmıştır. P-PE4 kodlu polimer 1800 nm’ de %88 lik bir geçirgenlik değeri göstermektedir.

- Ayrıca moleküllerin sabit potansiyel varlığında krono-amperometrik ölçümleri yapılmış ve en iyi cevap zamanı değerlerinin (ind: 0.17s, yük: 0.34s) P-PE3 polimer filmine ait olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca moleküller 2000 kez tekrarlana tarama sonucunda yaklaşık olarak %90 aktivitelerini korumuşlardır.
- 25 mv/s ile 300mV/s arasında artan tarama hızı ölçümleri ile polimer filmlere kararlılık testleri uygulanmış ve test sonuçlarında elde edilen artan doğrusal artan (yükseltgenme) ve azalan (indirgenme) akım değerleri bize moleküllerin bu tarama hızlarında kararlı olduklarını göstermektedir.

Sonuç olarak literatürde yer almayan yeni elektrokromik özellik gösterebilen iletken polimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerlerin yakın IR bölgede oldukça yüksek geçirgenlik değerlerine ve yüksek kararlılığa sahip olduğu görülmekte ve bu moleküllerin savunma sanayi gibi alanlarda etkin bir şekilde kullanılabilir moleküller olduğunu göstermektedir.

Diğer taraftan OLED üretiminde kullanılabilir yüksek derecede π - π istiflenmesi yapabilen ve oda koşullarında 366 nm ışık altında çapraz bağlanma reaksiyonu verebilen vinil grupları içeren piren merkezli bir makro-molekül sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşiğin yapısal, elektrokimyasal, optik ve foto-fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen moleküllerin kimyasal yapıları ¹H-NMR, FTIR spektrum verileriyle aydınlatılmıştır. Spektral özellikler UV-Vis ve floresans spektrofotometreler kullanılarak incelenmiştir. Molekülün görünür bölgenin altında bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu görülmüştür. PO3 kodlu makro-molekülün 295 nm’den uyarılarak yapılan floresans ölçümlerinde ise turkuaz renkte bir emisyon yaptığı EL spektrumları incelendiğinde açıkça gözlenmektedir. Cam yüzeyinde çapraz bağlı ince filmin EL spektrumu incelendiğinde ise molekülde meydana gelen π - π istiflenmesi nedeniyle batokromik bir kayma gözlemlenmiştir.

Molekülün elektrokimyasal karakterizasyonu döngüsel voltometri yöntemi ile yapılmıştır. CV ölçümleri ile moleküllerin yükseltgenme indirgenme potansiyelleri, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve buna bağlı olarak da elektrokimyasal band boşluğu değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler sonucunda molekülün çözelti ortamında tersinir

davranış gösterdiği ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu görülmüş ancak Pt elektrot yüzeyinde ise çapraz bağlı ince filmin tersinmez davranış gösterdiği saptanmıştır.

Molekülün OLED performansını incelemek için ITO/PEDOT:PSS/PO3/LiF:AL konfigürasyonunda cihaz üretimi gerçekleştirildi. PEDOT:PSS kaplanmış ITO/cam yüzeye molekül-çapraz bağlayıcı içeren çözelti döner kaplama tekniği ile kaplanarak ve 366 nm ışık altında yüzeyde çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen cihaz 8.0 V çalışma voltajı, 456 cd/m² maksimum parlaklık ve % 65 maksimum EL performansı göstermiştir.

Son Olarak bulk heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılabilecek donör akseptör tipi kendiliğinden organize olabilen görünür bölge spektrumunda oldukça geniş bir absorpsiyona sahip bir small (küçük) molekül sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonları FT-IR, ¹H-NMR ve Maldi TOF-MSspektrumları ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar güneş hücresinde kullanılacak olan molekülün yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir (Maldi TOF-MS sonucunda moleküle ait keskin bir pik). Elektronik ve optik karakterizasyon işlemleri döngüsel voltometri ve UV-Vis spektrofotometrik ölçümler ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan döngüsel voltametri ölçümleri sonucunda molekülün HOMO enerji seviyesi -5.20 eV, LUMO enerji seviyesi -3.07 buna bağlı olarak da elektrokimyasal band boşluğu değeri 2.13 eV olarak bulunmuştur. Molekülün UV-VİS spektrumunda endüşük enerjili geçişe karşılık gelen dalga boyunundan ise optik band boşluğu değeri 1.81 eV olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca molekülün termal davranışları DSC ölçüm tekniği kullanılarak belirlenmiştir. 158.56 °C'deki keskin endotermik pik molekülün kristalin özelliğe sahip olduğunu göstermiştir. Soğuma işleminde geri dönüldüğünde 88 °C'deki egzotermik pik ise cokrystalinite özelliği olduğunu ispatlamaktadır. Bu verilerden yararlanılarak güneş hücresi üretimi esnasında 160°C'de tavlama işlemi yapılarak bir cihaz üretiminde gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan molekülden üretilen dört farklı güneş hücresinin (PSM2:PCBM (1:1), PSM2:PCBM (1:2), PSM2:PCBM (1:2) tavlama yapılmış ve PSM2:PCBM (1:3) konfigürasyonlarında) foto fiziksel karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen bu hücrelerin performansları I-V ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunların içinden PSM2:PCBM (1:2) bileşiminde hazırlanan cihazdan AM1.5 koşullarında açık devre gerilimi Voc= 0.615V,

kısa devre akımı $J_{sc} = 1.298 \text{ mA/cm}^2$ ve dolum faktörü $FF = \%31.08$ olarak bulunmuştur. Bu şartlar altında hücreden $\%0.24$ verim elde edilebilmiştir.

Son olarak PSM2:PCBM (1:2) bileşiminde hazırlanan tavllanmış ve normal hücrelerin AFM ve TEM çalışmaları yapılmıştır. AFM sonuçları incelendiğinde tavlama işlemi ile beraber maddenin kristalin yapısında etkisiyle fazların büyüdüğü (5 μm genişliğinde) görülmektedir. Bu durum pil veriminde belirgin bir azalmaya neden olmaktadır. Yine bu verileri destekleyen sonuçlar TEM sonuçlarından alınabilmelidir.

KAYNAKLAR

- Aernouts T., Geens, W., Poortmans J., Heremans P., Borghs, S., Mertens R., 2002. Extraction of Bulk and Contact Components of the Series Resistance in Organic Bulk Donor-Acceptor-Heterojunctions. *Thin Solid Films*, 403, 297-301.
- Amb C.M., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2010. Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers. *Chemistry of Materials*, 23 (3): 397-415.
- Amb C.M., Beaujuge P.M., Reynolds J.R., 2010. Spray-Processable Blue-To-Highly Transmissive Switching Polymer Electrochromes via the Donor-Acceptor Approach. *Advanced Materials*, 22 (6): 724-728.
- Argun A.A., Aubert P.H., Thompson B.C., Schwendeman I., Gaupp C.L., Hwang J., Reynolds J.R., 2004. Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. *Chemistry of Materials*, 16 (23): 4401-4412.
- Audebert R., LAlloret F., Hourdet D., 1995. Aqueous Solution Behavior of New Thermoassociative Polymers. *Colloid and Polymer Science*, 273 (12): 1163-1173.
- Balzani V., 2001. Electron transfer in chemistry (Ed.). Vch Verlagsgesellschaft Mbh.
- Baycan Koyuncu F., 2011. Donör Akseptör Tipi Karbazol İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Baycan Koyuncu F., Davis A.R., Carter K.R., 2012. Emissive Conjugated Polymer Networks with Tunable Band-Gaps via Thiol-Ene Click Chemistry. *Chemistry of Materials*, 24 (22):4410-4416.
- Beaujuge P.M., Ellinger S., Reynolds J.R., 2008. The Donor-Acceptor Approach Allows A Black-to-Transmissive Switching Polymeric Electrochrome. *Nature Materials*, 7 (10): 795-799.
- Benigni B., 2005. Structure-Activity Relationship Studies of Chemical Mutagens and Carcinogens: *Mechanistic Investigations and Prediction Approaches*, 105 (5): 1767-1800.
- Bevilacqua P.C., Kierzek R., Johnson K.A., Turner D.H., 1992. Dynamics of Ribozyme Binding of Substrate Revealed by Fluorescence-Detected Stopped-Flow Methods. *Science*, 258 (5086): 1355-1358.

- Bijleveld J.C., Verstrijden R.A.M., Wienk M.M., Janssen R.A.J., 2010. Maximizing the Open-Circuit Voltage of Polymer: Fullerene Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 97 (7): 073304-073304.
- Bolto B.A., Weiss D.E., 1963. Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential. 16 (6): 1076-1089.
- Bolto B.A., McNeill R., Weiss D.E., 1963. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16 (6): 1090-1103.
- Brabec C.J., Cravino A., Meissner D., Sariciftci N.S., Fromherz T., Rispen M.T., Hummelen J.C., 2001. Origin of The Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11 (5): 374-380.
- Brabec C.J., Shaheen S.E., Winder C., Sariciftci N.S., Denk P., 2002. Effect of LiF/Metal Electrodes on the Performance of Plastic Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 80 (7): 1288-1290.
- Bredas J.L., Heeger A.J., Wudl F., 1986. Towards Organic Polymers with Very Small Intrinsic Band Gaps. I. Electronic Structure of Polyisothianaphthene and Derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 85 (8): 4673-4678.
- Bredas J.L., Themans B., Andre J.M., Heeger A.J., Wudl F., 1985. Geometric and Electronic Structures of Isothianaphthene and Thieno [3, 4-C] Thiophene: A Theoretical Investigation. *Synthetic Metals*, 11 (6): 343-352.
- Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend, R.H., Holmes A.B., 1990. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, 347 (6293): 539-541.
- Brabec C.J., Winder C., Sariciftci N.S., Hummelen J.C., Dhanabalan A., Van Hal P.A., Janssen R.A., 2002. A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 12 (10): 709-712.
- Campos L.M., Tontcheva A., Günes S., Sonmez G., Neugebauer H., Sariciftci N.S., Wudl F., 2005. Extended Photocurrent Spectrum of A Low Band Gap Polymer in A Bulk Heterojunction Solar Cell. *Chemistry of materials*, 17 (16): 4031-4033.
- Carlson B., Phelan G.D., Kaminsky W., Dalton L., Jiang X., Liu S., Jen A.K.Y., 2002. Divalent Osmium Complexes: Synthesis, Characterization, Strong Red

- Phosphorescence, and Electrophosphorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (47): 14162-14172.
- Carroll D., Curran S., 1995. Solar and Alternative Energy Nanocomposite Organic Solar Cells Continue to Improve. *Science*, 270 (5243): 1789-1791.
- Cheng X., Fu Y., Zhao J., Zhang Y., 2014. Electrosynthesis and Characterization of an Electrochromic Material From Poly (1,6-Bis(2-Thienyl)Pyrene) and Its Application In Electrochromic Device. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2).
- Chercka D., Yoo S.J., Baumgarten M., Kim J. J., Müllen K., 2014. Pyrene Based Materials for Exceptionally Deep Blue OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (43): 9083-9086.
- Cirpan A., Argun A. A., Grenier C. R., Reeves B. D., Reynolds J. R., 2003. Electro Chromic Devices Based on Soluble and Processable Dioxothiophene Polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 13 (10): 2422-2428.
- Colaneri N., Kobayashi M., Heeger A.J., Wudl F., 1986. Electrochemical and Opto-Electrochemical Properties of Poly (Isothianaphthene). *Synthetic Metals*, 14 (1): 45-52.
- Cowan D.O., Drisko R.L.E., 1970. Photochemical Reactions. IV. Photodimerization of Acenaphthylene. Mechanistic Studies. *Journal of American Chemical Society*, 92: 6286-6291.
- Cremer J., 2005. Novel Head-to-Tail Coupled Oligo(3-hexylthiophene) Derivatives for Photovoltaic Applications. PhD Dissertation (Doktora Tezi) University of Ulm, Germany.
- Darling S.B., You F., 2013. The Case for Organic Photovoltaics. *Rsc Advances*, 3 (39): 17633-17648.
- Darling S.B., You F., Veselka T., Velosa A., 2011. Assumptions and the Levelized Cost of Energy for Photovoltaics. *Energy and Environmental Science*, 4 (9): 3133-3139.
- De Bettignies R., Nicolas Y., Blanchard P., Levillain E., Nunzi J.M., Roncali J., 2003. Planarized Star-Shaped Oligothiophenes as a New Class of Organic Semiconductors for Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 15 (22): 1939-1943.
- Delucchi M.A., Jacobson M.Z., 2011. Providing all Global Energy with Wind, Water, and Solar Power, Part II: Reliability, System and Transmission Costs, and Policies. *Energy Policy*, 39 (3): 1170-1190.

- Dhanabalan A., Van Duren J.K.J., Van Hal P.A., Van Dongen J.L.J., Janssen R.A.J., 2001. Synthesis And Characterization of A Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials*, 11 (4): 255-262.
- Diaz A.F., Castillo J.I., Logan J.A., Lee W.Y., 1981. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 129 (1): 115-132.
- Dou L., You J., Yang J., Chen C.C., He Y., Murase S., Yang Y., 2012. Tandem Polymer Solar Cells Featuring A Spectrally Matched Low-Bandgap Polymer. *Nature Photonics*, 6 (3): 180-185.
- Drechsel J., Männig B., Gebeyehu D., Pfeiffer M., Leo K., Hoppe H., 2004. MIP-Type Organic Solar Cells Incorporating Phthalocyanine/Fullerene Mixed Layers and Doped Wide-Gap Transport Layers. *Organic Electronics*, 5 (4): 175-186.
- Duan R., Ye L., Guo X., Huang Y., Wang P., Zhang S., Hou J., 2012. Application of Two-Dimensional Conjugated Benzo [1, 2-b: 4, 5-b'] dithiophene in Quinoxaline-Based Photovoltaic Polymers. *Macromolecules*, 45 (7): 3032-3038.
- Durmus A., Gunbas G.E., Camurlu P., Toppare L., 2007. A Neutral State Green Polymer with A Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chemical Communications*, (31): 3246-3248.
- Dyer A. L., Reynolds J. R., Skotheim T. A., Reynolds, J. R., 2007. Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization.
- Esmer E.N., Tarkuc S., Udum Y.A., Toppare L., 2011. Near Infrared Electrochromic Polymers Based on Phenazine Moieties. *Materials Chemistry and Physics*, 131 (1): 519-524.
- Fabretto M., Vaithianathan T., Hall, C., Mazurkiewicz J., Innis P.C., Wallace G.G., Murphy P., 2008. Faradaic Charge Corrected Colouration Efficiency Measurements for Electrochromic Devices. *Electrochimica Acta*, 53(5): 2250-2257.
- Fabretto M., Vaithianathan T., Hall C., Murphy P., Innis P. C., Mazurkiewicz J., Wallace G.G., 2007. Colouration Efficiency Measurements in Electrochromic Polymers: the Importance of Charge Density. *Electrochemistry Communications*, 9(8): 2032-2036.

- Faist M.A., Kirchartz T., Gong W., Ashraf R.S., McCulloch I., de Mello J.C., Nelson J., 2011. Competition Between the Charge Transfer State and The Singlet States of Donor or Acceptor Limiting the Efficiency in Polymer: Fullerene Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (1): 685-692.
- Falzon M.F., Wienk M.M., Janssen R.A., 2011. Designing Acceptor Polymers for Organic Photovoltaic Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (7): 3178-3187.
- Figueira-Duarte T.M., Müllen K., 2011. Pyrene-Based Materials for Organic Electronics. *Chemical reviews*, 111 (11): 7260-7314.
- Forrest S.R., 1997. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. *Chemical Reviews*, 97 (6): 1793-1896.
- Furuta P., Brooks J., Thompson M.E., Fréchet J.M., 2003. Simultaneous Light Emission From A Mixture of Dendrimer Encapsulated Chromophores: A Model for Single-Layer Multichromophoric Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (43): 13165- 13172.
- Gao B., Wang M., Cheng Y., Wang L., Jing X., Wang F., 2008. Pyrazine-Containing Acene-Type Molecular Ribbons With up to 16 Rectilinearly Arranged Fused Aromatic Rings. *Journal of the American Chemical Society*, 130 (26): 8297-8306.
- Gao J., Hummelen J.C., Wudl F., Heeger A.J., 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via A Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 270 (5243): 1789-1790.
- Gau S.C., Milliken J., Pron A., MacDiarmid A.G., Heeger A.J., 1979. Organic Metals. New Classes of P-Type Dopants for Converting Polyacetylene, (CH) X Into The 'Metallic' state. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 15, 662-663.
- Geens W., Aernouts T., Poortmans J., Hadziioannou G., 2002. Organic co-Evaporated Films of A PPV-Pentamer and C₆₀: Model Systems for Donor/Acceptor Polymer Blends. *Thin Solid Films*, 403, 438-443.
- Geffroy B., Le Roy P., Prat C., 2006. Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies. *Polymer International*, 55 (6): 572-582.
- Gong X., Wang S., Moses D., Bazan G.C., Heeger A.J., 2005. Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency. *Advanced Materials*, 17 (17): 2053-2058.

- Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D., 2002. Application of Conducting Polymers to Biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 17 (5): 345-359.
- Granqvist C.G., 1999. Progress in Electrochromics: Tungsten Oxide Revisited. *Electrochimica Acta*, 44 (18): 3005-3015.
- Gunbas G.E., Durmus A., Toppare L., 2008. Could Green be Greener? Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States for Completion of RGB Color Space. *Advanced Materials*, 20 (4): 691-695.
- Gültekin B., 2013. Organik Opto-Elektronik Sistemlerde Kullanım Amaçlı Işık Duyar Moleküllerin Sentezi ve Uygulamaları. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Türkiye.
- Helfrich W., Schneider W.G., 1965. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Physical Review Letters*, 14 (7): 229.
- Helfrich W., Schneider W.G., 1966. Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 44 (8): 2902-2909.
- Henson Z.B., Müllen K., Bazan G.C., 2012. Design Strategies for Organic Semiconductors Beyond the Molecular Formula. *Nature Chemistry*, 4 (9): 699-704
- Hoppe H., Sariciftci N.S., 2004. Organic Solar Cells: An Overview. *Journal of Materials Research*, 19 (07): 1924-1945.
- Hoppe H., Niggemann M., Winder C., Kraut J., Hiesgen R., Hinsch A., Sariciftci N.S., 2004. Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 14 (10): 1005-1011.
- Hu J., Zhang D., Harris F.W., 2005. Ruthenium (III) Chloride Catalyzed Oxidation of Pyrene and 2, 7-Disubstitued Pyrenes: An Efficient, One-Step Synthesis of Pyrene-4, 5-Diones and Pyrene-4, 5, 9, 10-Tetraones. *The Journal of Organic Chemistry*, 70 (2): 707-708.
- Ingnas O., Bolognesi A., Schieroni A.G., Botta C., Marinelli M., Mendichi R., Rolandi R., Relini A., Theandher M., 2003. High Photoluminescence Efficiency in Substituted Polythiophene Aggregates. *Synthetic Metals*, 139 (2): 303-310.
- Intemann J.J., Yao K., Yip H.L., Xu Y.X., Li Y.X., Liang P.W., Jen A.K.Y., 2013. Molecular Weight Effect on the Absorption, Charge Carrier Mobility, and Photovoltaic Performance of an Indacenodiselenophene-Based Ladder-Type Polymer. *Chemistry of Materials*, 25 (15): 3188-3195.

- Irvin J.A. ve Reynolds J.R., 1998. Low-Oxidation-Potential Conducting Polymers: Alternating Substituted Para-Phenylene and 3,4-Ethylenedioxythiophene Repeat Units. *Polymer*, 39 (11): 2339-2347.
- Jiang J.X., Xu Y.H., Yang W., Guan R., Liu Z.Q., Zhen H.Y., Cao Y., 2006. High-Efficiency White-Light-Emitting Devices from a Single Polymer by Mixing Singlet and Triplet Emission. *Advanced Materials*, 18 (13): 1769-1773.
- Jones A.G., 2007. Increasingly Functional Poly (3, 4-Alkylenedioxythiophene) Through Facile Substitution PhD Dissertation (Doktora Tezi), University of Florida, USA.
- Kaafarani B.R., Lucas L.A., Wex B., Jabbour G.E., 2007. Synthesis of Novel Pyrene Discotics for Potential Electronic Applications. *Tetrahedron Letters*, 48 (34): 5995-5998.
- Karabiyik E., Sefer E., Baycan Koyuncu F., Tonga M., Özdemir E., Koyuncu S., 2014. Toward Purple-to-Green-to-Transmissive-to-Black Color Switching in Polymeric Electrochrome. *Macromolecules*. 47, 8578-8584.
- Kerszulis J.A., Amb C.M., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2014. Follow the Yellow Brick Road: Structural Optimization of Vibrant Yellow-to-Transmissive Electrochromic Conjugated Polymers. *Macromolecules*, 47 (16): 5462-5469.
- Kline R.J., McGehee M.D., Kadnikova E.N., Liu J., Fréchet J.M., 2003. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials*, 15 (18): 1519-1522.
- Koyuncu S., 2008. Güneş Pillerinde Elektrolit Olarak Görev Yapacak İletken Polimerlerin Sentezi. Doktora Tezi. Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Koyuncu S., Zafer C., Koyuncu F.B., Aydın B., Can M., Sefer E., Icli, S., 2009. 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 (22): 6280-6291.
- Kuma H., Jinde Y., Kawamura M., Yamamoto H., Arakane T., Fukuoka K., Hosokawa C., 2007. 47.5 L: Late-News Paper: Highly Efficient White OLEDs Using RGB Fluorescent Materials. In *SID Symposium Digest of Technical Papers* 38 (1): pp. 1504-1507. Blackwell Publishing Ltd.
- Kwon J., Kim T.M., Oh H.S., Kim J.J., Hong J.I., 2014. Vacuum Processable Donor Material Based on Dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] Thiophene and Pyrene for Efficient Organic Solar Cells. *RSC Advances*, 4 (47): 24453-24457.

- Kyaw A.K.K., Wang D.H., Gupta V., Zhang J., Chand S., Bazan G.C., Heeger A.J., 2013. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Advanced Materials*, 25 (17): 2397-2402.
- Lee O.P., Yiu A.T., Beaujuge P.M., Woo C.H., Holcombe T.W., Millstone J.E., Fréchet J. M., 2011. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Advanced Materials*, 23 (45): 5359-5363.
- Lee P.I., Hsu S.L.C., Lin P., 2010. White-Light-Emitting Diodes from Single Polymer Systems Based on Polyfluorene Copolymers with Quinoxaline Derivatives. *Macromolecules*, 43 (19): 8051-8057.
- Lee O.P., Yiu A.T., Beaujuge P. M., Woo C.H., Holcombe T.W., Millstone J.E., Fréchet J. M., 2011. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Advanced Materials*, 23 (45): 5359-5363.
- Letheby H., 1862. On the Physiological Properties of Nitrobenzole and Aniline. *Proceedings of the Royal Society of London*, 12, 550-559.
- Li Y., Fu Y., Tong H., Xie Z., Wang L., 2013. Effect Of Side-Chain Positions on Morphology and Photovoltaic Properties of Phenazine-Based Donor–Acceptor Copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51 (13): 2910-2918.
- Liang Y., Xu Z., Xia J., Tsai S.T., Wu Y., Li G., Yu L., 2010. For the Bright Future Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells With Power Conversion Efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22 (20): E135-E138.
- Liu J., Zhou Q.G., Cheng Y.X., Geng Y.H., Wang L.X., Ma D.G., Wang F S., 2005. The First Single Polymer With Simultaneous Blue, Green, and Red Emission for White Electroluminescence. *Advanced Materials*, 17 (24): 2974-2978.
- Liu S.Y., Liu W.Q., Xu J.Q., Fan C.C., Fu W.F., Ling J., Chen H.Z., 2014. Pyrene and Diketopyrrolopyrrole-Based Oligomers Synthesized via Direct Arylation for OSC Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (9): 6765-6775.
- Louwet F., Vanderzande D., Gelan J., Mullens J., 1995. A New Synthetic Route to A Soluble High Molecular Weight Precursor for Poly (P-Phenylenevinylene) Derivatives. *Macromolecules*, 28 (4):1330-1331.

- Loi M.A., Denk P., Neugebauer H., Brabec C., Sariciftci N.S., Gouloumis A., Torres T., 2002. Fulleropyrrolidine-Phthalocyanine: A New Molecule for Solar Energy Conversion. *In Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures* 633, 488-491.
- Ma W., Kim J.Y., Lee K., Heeger A.J., 2007. Effect of The Molecular Weight of Poly (3-Hexylthiophene) on The Morphology and Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (17): 1776-1780.
- MacDiarmid, A.G., Heeger A.J., 1980. Organic Metals and Semiconductors: The Chemistry of Polyacetylene, (CH)_x, and Its Derivatives (Pp. 393-402). Springer Netherlands
- Maki T., Hashimoto H., 1952. Vat Dyes of Acenaphthene Series. IV. Condensation of Perylenetetracarboxylic Acid Anhydride with o-Phenylenediamine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 25 (6): 411-413.
- Martens T., D'Haen J., Munters T., Beelen Z., Goris L., Manca J., Andriessen R., 2003. Disclosure of The Nanostructure of MDMO-PPV: PCBM Bulk Hetero-Junction Organic Solar Cells by A Combination of SPM and TEM. *Synthetic Metals*, 138 (1): 243-247.
- McConnell A.J., Lim M.H., Olmon E.D., Song H., Dervan E.E., Barton J.K., 2012. Luminescent Properties of Ruthenium (II) Complexes With Sterically Expansive Ligands Boundt DNA Defects. *Inorganic Chemistry*, 51 (22): 12511-12520.
- Meerheim R., Walzer K., Pfeiffer M., Leo K., 2006. Ultrastable and Efficient Red Organic Light Emitting Diodes With Doped Transport Layers. *Applied Physics Letters*, 89 (6): 061111-061111.
- Moreira J. R., Poole A. D., 1992. In Renewable Energy: Sources for Fuels and Electricity, ed.T. B. Johansson, H. Kelly, A. K. N. Reddy and R. Williams, Island Press,
- Mun J.W., Cho I., Lee D., Yoon W.S., Kwon O.K., Lee C., Park S.Y., 2013. Acetylene-Bridged D-A-D Type Small Molecule Comprising Pyrene and Diketopyrrolopyrrole for High Efficiency Organic Solar Cells. *Organic Electronics*, 14 (9): 2341-2347.
- Munters T., Martens T., Goris L., Vrindts V., Manca J., Lutsen L., Brabec C.J., 2002. A Comparison Between State-of-The-Art 'Gilch' and 'Sulphinyl' synthesised MDMO-PPV/PCBM Bulk Hetero-Junction Solar Cells. *Thin Solid Films*, 403, 247-251.

- Nelson J., 2002. Organic Photovoltaic Films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (1): 87-95.
- Nicolas Y., Blanchard P., Levillain E., Allain M., Mercier N., Roncali J., 2004. Planarized Star-Shaped Oligothiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization. *Organic Letters*, 6 (2): 273-276.
- Ozdemir S., Sendur M., Oktem G., Doğan O., Toppare L., 2012. A Promising Combination of Benzotriazole and Quinoxaline Units: A New Acceptor Moiety Toward Synthesis of Multipurpose Donor–Acceptor Type Polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (11): 4687-4694.
- Padinger F., Rittberger R.S., Sariciftci N.S., 2003. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 13 (1): 85-88.
- Pagani G., Zotti G., Schiavon G., Berlin A., 1993. Thiophene Oligomers as Polythiophene Models 3. Conductive and Capacitive Behavior of end-Capped Oligothiophenyls as Thin Films. A Contribution to the Conduction Mechanism and to the Faradaic–Capacitive Debate of Conducting Polymers. *Advanced Materials*, 5 (7-8): 551-554.
- Parker I.D., 1994. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting Diodes. *Journal of Applied Physics*, 75 (3): 1656-1666.
- Patil A.V., Lee W.H., Lee E., Kim K., Kang I.N., Lee S.H., 2011. Synthesis and Photovoltaic Properties of A Low-Band-Gap Copolymer of Dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] Thiophene and Dithienylquinoxaline. *Macromolecules*, 44 (6): 1238-1241.
- Powell D.M., Winkler M.T., Cho H.J., Simmons C.B., Needleman D.B., Buonassisi T., 2012. Crystalline Silicon Photovoltaics: A Cost Analysis Framework for Determining Technology Pathways to Reach Baseload Electricity Costs. *Energy and Environmental Science*, 5 (3): 5874-5883.
- Promarak V., Ruchirawat S., 2007. Synthesis and Properties of N-Carbazole end-Capped Conjugated Molecules. *Tetrahedron*, 63 (7): 1602-1609.
- Qiu Y., Wei P.E N.G., Zhang D.Q., Qiao J., Duan L., Li Y.K., Wang L.D., 2006. Novel Naphtho [2, 3-c][1, 2, 5] thiadiazole Derivative for Non-doped Small Molecular Organic Red-Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 18 (12): 1607-1611.
- Rispens M.T., Hummelen J.C., 2002. Photovoltaic Applications. In Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties (pp. 387-435). *Springer Netherlands*.

- Rispens M.T., Meetsma A., Rittberger R., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J. C., 2003. Influence of The Solvent on the Crystal Structure Of PCBM and the Efficiency of MDMO-PPV: PCBM 'Plastic' Solar Cells. *Chemical Communications*, 17, 2116-2118.
- Rohatgi-Mukherjee K.K., 1978. *Fundamentals of Photochemistry*. New Age International.
- Roncali J., 2007. Molecular Engineering of the Band Gap of Π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 28 (17): 1761-1775.
- Rostalski J., Meissner D., 2000. Monochromatic Versus Solar Efficiencies of Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61 (1): 87-95.
- Sariciftci N.S., Braun D., Zhang C., Srdanov V. I., Heeger A. J., Stucky G., Wudl F., 1993. Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters*, 62 (6): 585-587.
- Scharber M.C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J., 2006. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 18 (6): 789-794.
- Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C.J., 2002. Recombination and Loss Analysis in Polythiophene Based Bulk Heterojunction Photodetectors. *Applied Physics Letters*, 81 (20): 3885-3887.
- Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D.M., Reynolds J.R., 2002. Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices. *Chemistry of Materials*, 14 (7): 3118-3122.
- Shaheen S.E., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J.C., 2001. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 78 (6): 841-843.
- Shao Y., Yang Y., 2005. White Organic Light-Emitting Diodes Prepared By a Fused Organic Solid Solution Method. *Applied Physics Letters*, 86 (7): 073510.
- Shinar J., Savvateev V., 2004. Introduction to Organic Light-Emitting Devices (pp. 1-41). Springer New York.
- Shockley W., Queisser H.J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32 (3): 510-519.

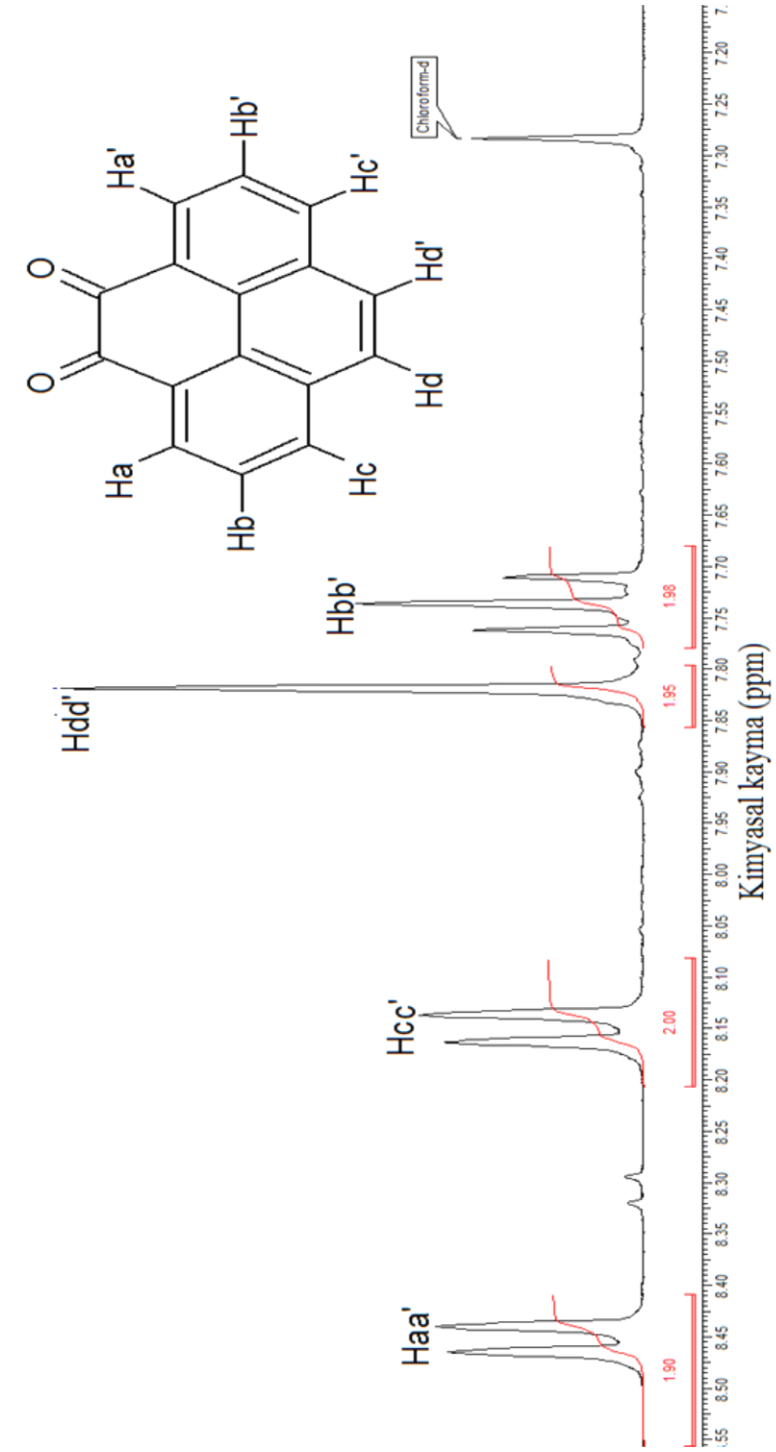
- Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y., 2005. High-Efficiency Solution Processable Polymer Photovoltaic Cells by Self-Organization of Polymer Blends. *Nature Materials*, 4 (11): 864-868.
- Sichel E.K., Gittleman J. I., Zelez J. 1977. Electrochromism in the Composite Material Au-WO₃. *Applied Physics Letters*, 31 (2): 109-111.
- Simpson C.D., Wu J., Watson M.D., Müllen K., 2004. From Graphite Molecules to Columnar Superstructures—An Exercise in Nanoscience. *Journal of Materials Chemistry*, 14 (4): 494-504.
- Singh T.B., Koeppe R., Sariciftci N.S., Morana, M., Brabec, C.J., 2009. Monitoring the Channel Formation in Organic Field-Effect Transistors via Photoinduced Charge Transfer. *Advanced Functional Materials*, 19 (5): 789-795
- Siram R.B.K., Stephen M., Ali, F., Patil, S. 2013. Investigation of Phase Separation in Bulk Heterojunction Solar Cells via Supramolecular Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (18): 9129-9136
- Skotheim, T.A., Reynolds, J.R., 2007. Handbook of Conducting Polymers-Conjugated Polymers: Synthesis, Properties and Characterization. Ed: CRC Press Boca Raton Florida.
- Song, H.J., Lee, E.J., Kim D.H., Lee T.H., Goh M., Lee S., Moon D.K., 2015. Solution-Processed Interlayer of Discotic-Based Small Molecules for Organic Photovoltaic Devices: Enhancement of Both the Open-Circuit Voltage and the Fill Factor. *Dyes and Pigments*, 113, 210-218.
- Sonmez G., Shen C.K., Rubin Y., Wudl F., 2004. A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era. *Angewandte Chemie*, 116 (12): 1524-1528.
- Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K., Jost, R.W., Rubin, Y., Wudl, F., 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38 (3): 669-675.
- Sönmez G., Schwendeman I., Schottland P., Zong K., Reynolds J. R., 2003. N-Substituted Poly (3, 4-Propylenedioxyppyrole) S: High Gap and Low Redox Potential Switching Electroactive and Electrochromic Polymers. *Macromolecules*, 36 (3): 639-647.
- Sonmez G., Sonmez H. B., Shen C. K., Jost R. W., Rubin Y., Wudl F., 2005. A Processable Green Polymeric Electrochromic. *Macromolecules*, 38 (3): 669-675.

- Takahashi K., Kuraya N., Yamaguchi T., Komura T., Murata K., 2000. Three-Layer Organic Solar Cell With High-Power Conversion Efficiency of 3.5%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61 (4): 403-416.
- Takemoto K., Karasawa M., Kimura M., 2012. Solution-Processed Bulk-Heterojunction Solar Cells Containing Self-Organized Disk-Shaped Donors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 (11): 6289-6294.
- Tang C., Liu F., Xia Y. J., Lin J., Xie L. H. Zhong, G.Y., Huang W., 2006. Fluorene-Substituted Pyrenes Novel Pyrene Derivatives as Emitters in Nondoped Blue Oleds. *Organic Electronics*, 7 (3): 155-162.
- Tang C.W., 1986. 2-Layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48. 183-185.
- Tang C.W., VanSlyke S. A., 1987. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, 51 (12): 913-915.
- Tao S.L., Peng Z.K., Zhang X.H., Wang P.F., Lee C.S., Lee S.T., 2005. Highly Efficient Non-Doped Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Fluorene Derivatives with High Thermal Stability. *Advanced Functional Materials*, 15 (10): 1716-1721.
- Tarkuc S., Udum Y.A., Toppare L., 2010. Molecular Architecture: Another Plausible Pathway Toward a Low Band Gap Polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643 (1): 89-93.
- Tarkuc S., Udum Y.A., Toppare L., 2012. Tailoring The Optoelectronic Properties of Donor-Acceptor-Donor Type Π -Conjugated Polymers via Incorporating Different Electron-Acceptor Moieties. *Thin Solid Films*, 520 (7): 2960-2965.
- Tarkuç S., 2010. Tuning The Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers via Donor-Acceptor-Donor Architectures. PhD Dissertation (Doktora Tezi). Middle East Technical University, Turkey.
- Thomas K.J., Kapoor, N., Bolisetty M.P., Jou J.H., Chen Y.L., Jou Y.C., 2012. Pyrene-Fluorene Hybrids Containing Acetylene Linkage as Color-Tunable Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *The Journal of Organic Chemistry*, 77 (8): 3921-3932.
- Thompson B.C., Schottland P., Sonmez G., Reynolds J. R., 2001. In Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymer Films and Devices. *Synthetic Metals*, 119 (1-3): 333-334.

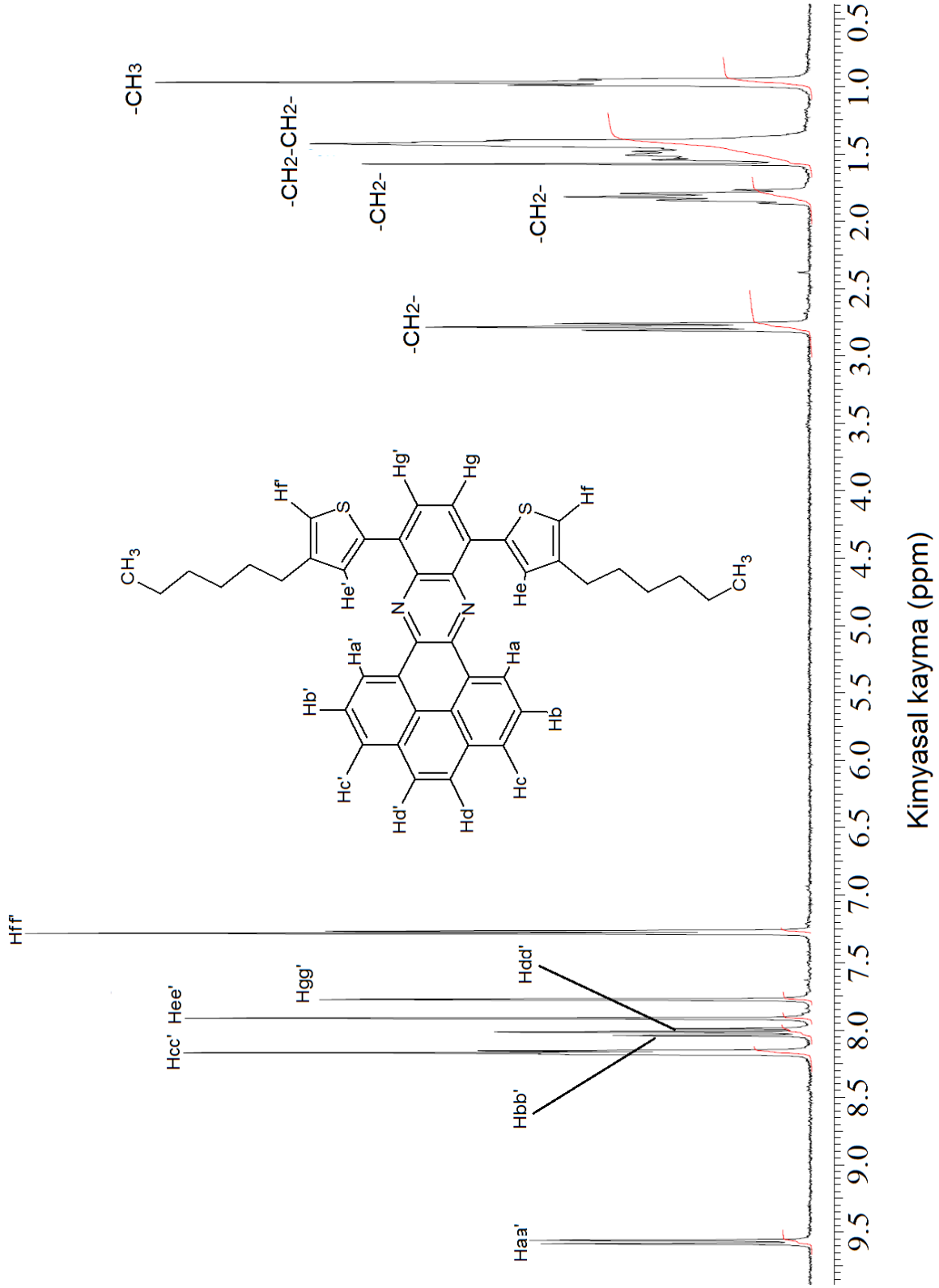
- Thompson B.C., Schottland P., Zong K., Reynolds J.R., 2000. In Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices. *Chemistry of Materials*, 12 (6): 1563-1571.
- Tian S., Liu J., Zhu T., Knoll W., 2004. Polyaniline/Gold Nanoparticle Multilayer Films: Assembly, Properties, and Biological Applications. *Chemistry of Materials*, 16 (21): 4103-4108.
- Tirkeş S., Mersini J., Öztas Z., Algi M. P., Algi F., Cihaner A., 2013. A New Processable and Fluorescent Polydithienylpyrrole Electrochrome with Pyrene Appendages. *Electrochimica Acta*, 90, 295-301.
- Tretiak S., Saxena A., Martin R. L., Bishop A. R., 2003. Photoexcited Breathers in Conjugated Polyenes: An Excited-State Molecular Dynamics Study. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100 (5): 2185-2190
- Tsami A., Bunnagel T.W., Farrell T., Scharber M., Choulis S.A., Brabec C.J., Scherf U., 2007. Alternating Quinoxaline/Oligothiophene Copolymers Synthesis and Unexpected Absorption Properties. *Journal of Materials Chemistry*, 17 (14): 1353-1355.
- Usluer Ö., 2010. Dendrimerik Yapılı Fluoren Türevlerinin Sentezi ve OLED Sistemlerinde Elektron Boşluğu İletim Materyali Olarak Kullanılabilirliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Türkiye.
- Van Duren J.K., Yang X., Loos J., Bulle-Lieuwma C.W., Sieval A.B., Hummelen J.C., Janssen R.A., 2004. Relating the Morphology of Poly (p-phenylene vinylene)/Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance. *Advanced Functional Materials*, 14 (5): 425-434.
- Van Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E., Meijer E.W., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor–Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32 (1): 1-40.
- Vincett P. S., Barlow W. A., Hann R. A., Roberts G. G., 1982. Electrical Conduction and Low Voltage Blue Electroluminescence in Vacuum-Deposited Organic Films. *Thin Solid Films*, 94 (2): 171-183.
- Wang E., Hou L., Wang Z., Ma Z., Hellstrom S., Zhuang W., Andersson M.R., 2011. Side-Chain Architectures of 2, 7-Carbazole and Quinoxaline-Based Polymers for Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules*, 44 (7): 2067-2073.

- Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited Molecules and Inorganic Ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 78 (19): 1885-1890.
- Winder C., Sariciftci N.S., 2004. Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry*, 14 (7): 1077-1086.
- World Energy Outlook 2011. U.S. Energy Information Administration, from <http://www.iea.org/>,. 696. SBN: 978-92-64-12413-4
- Xu Q.F., Duong H.M., Wudl, F., Yang Y., 2004. Efficient Single-Layer "Twistacene"-Doped Polymer White Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3357.
- Xue J., Rand B.P., Uchida S., Forrest S.R., 2005. A Hybrid Planar–Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell. *Advanced Materials*, 17 (1): 66-71.
- Yamato T., Fujimoto M., Miyazawa A., Matsuo K., 1997. Selective Preparation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Part 5.1 Bromination of 2, 7-di-tert-butylpyrene and Conversion Into Pyrenoquinones and Their Pyrenoquinhydrones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (8): 1201-1208.
- Yamato T., Miyazawa A., Tashiro M., 1993. Medium-Sized Cyclophanes. Part 31. Synthesis and Electrophilic Substitution of 8-Substituted [2] Metacyclo [2](1, 3) Pyrenophanes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (24): 3127-3137
- Yigit M.Z., Bilgili H., Sefer E., Demic S., Zafer C., Can M., Koyuncu S., 2014. Effect of a Pi-Bridging Unit in Triphenylamine-Benzothiadiazole Based Donor Acceptor Chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 147, 617-625.
- Yu D., Yang Y., Durstock M., Baek J-B., Dai L., 2010. Soluble P3HT-Grafted Graphene forefficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices. *Nature Photonics*, 4 (10): 5633–5640.
- Zhang J., Cai W., Huang F., Wang E., Zhong C., Liu S., Cao Y., 2011. Synthesis of Quinoxaline-Based Donor– Acceptor Narrow-Band-Gap Polymers and Their Cyclized Derivatives for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cell Applications. *Macromolecules*, 44 (4): 894-901.

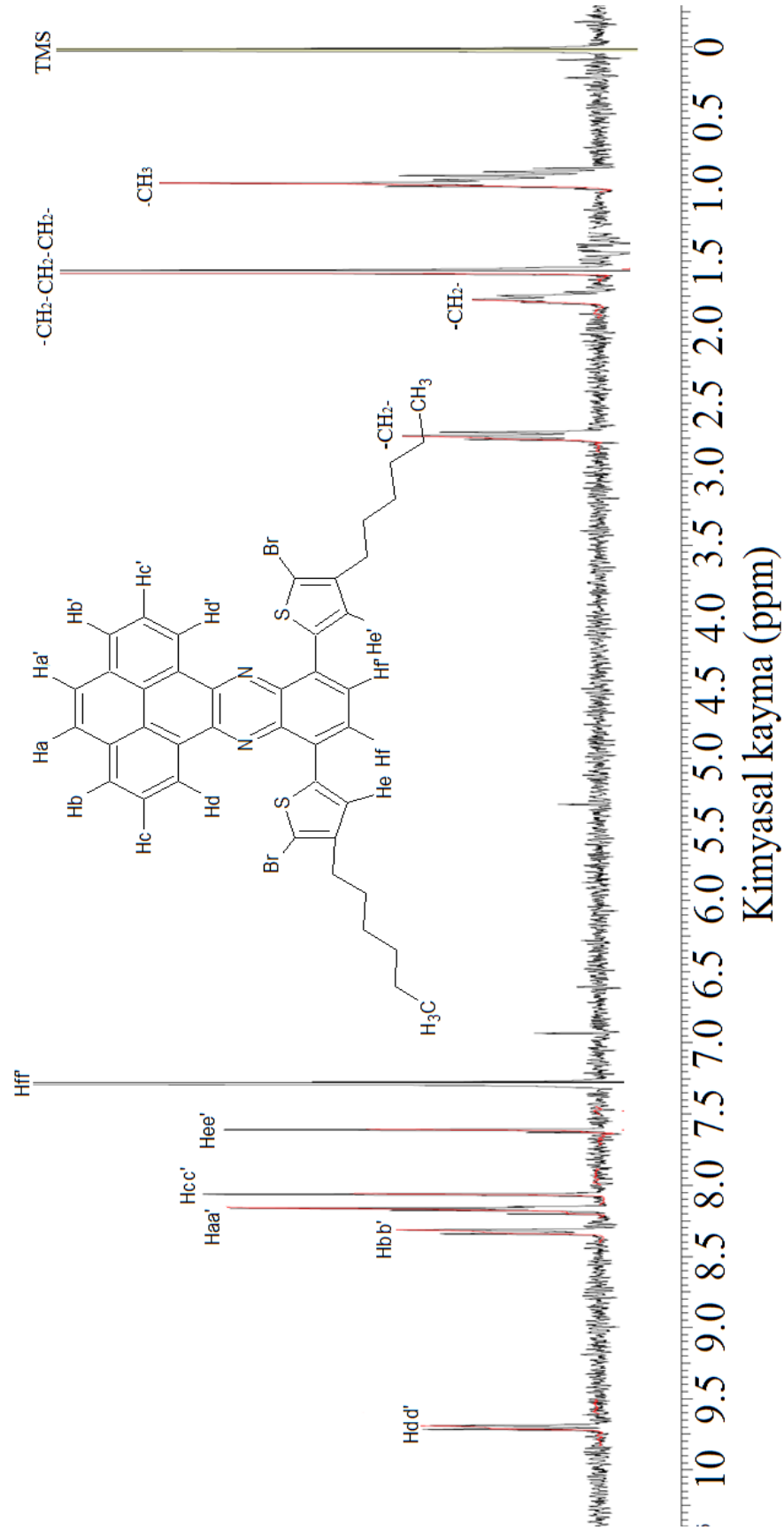
EKLER



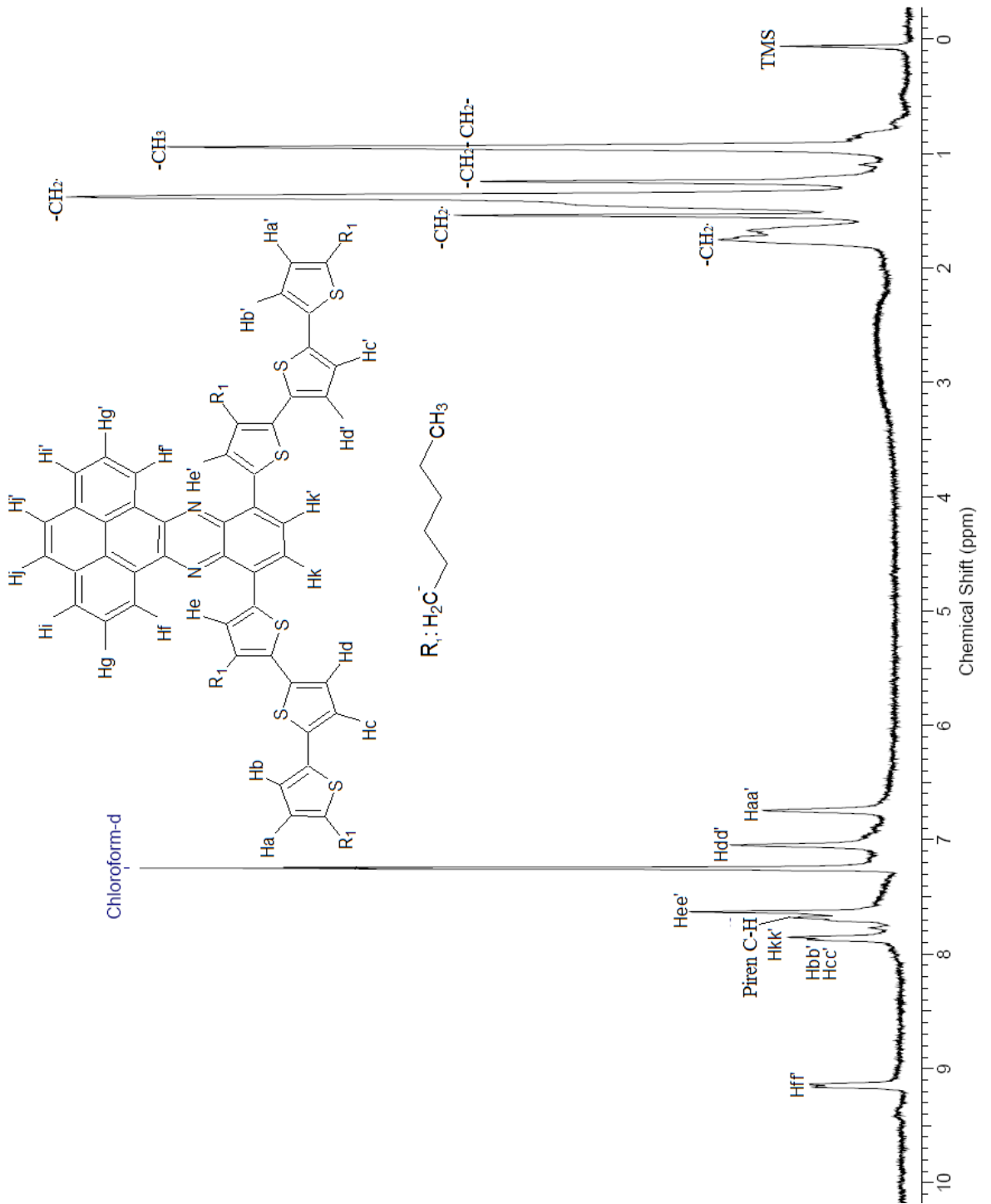
Ek 1.1. PE1 kodlu moleküle ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



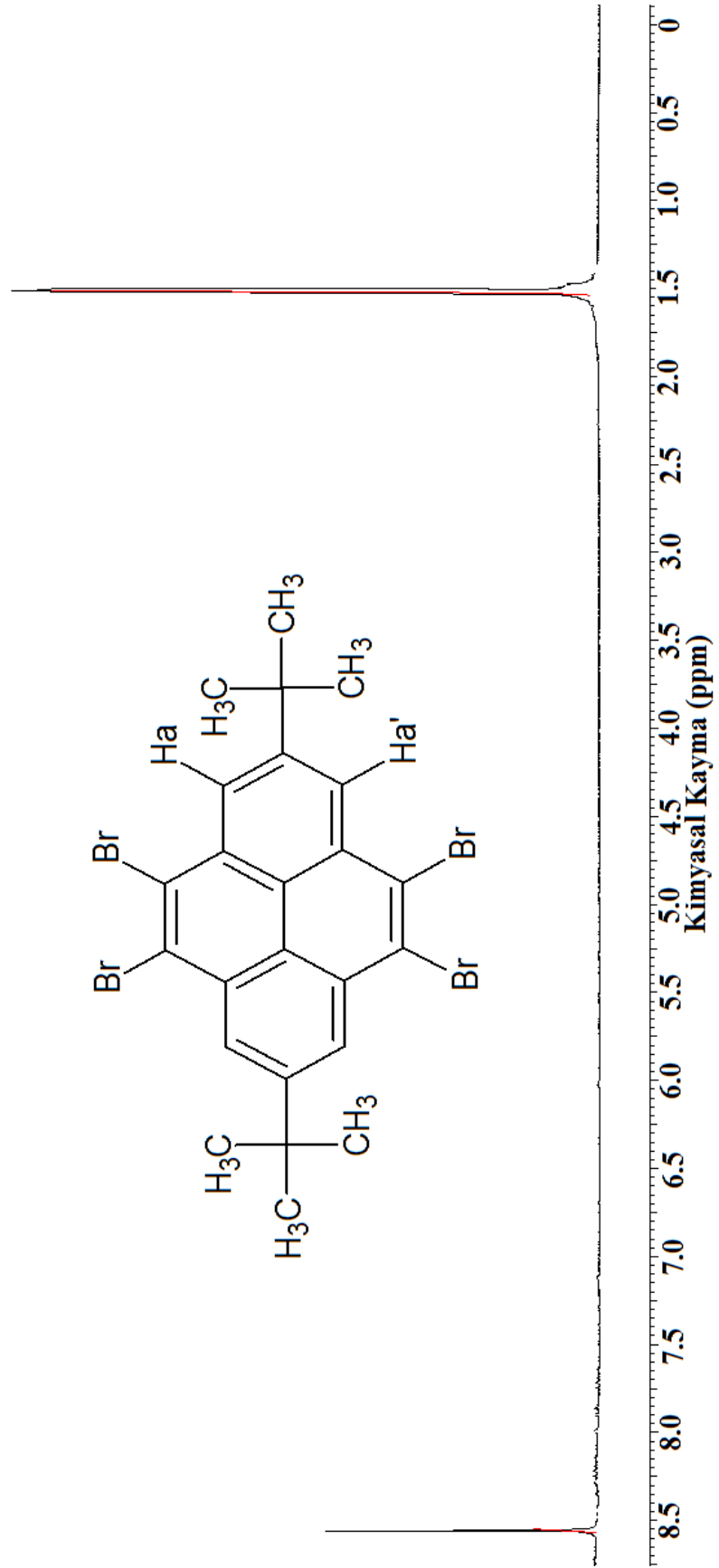
Ek 1.2. PE4 kodlu molekülün ¹H-NMR spektrumu



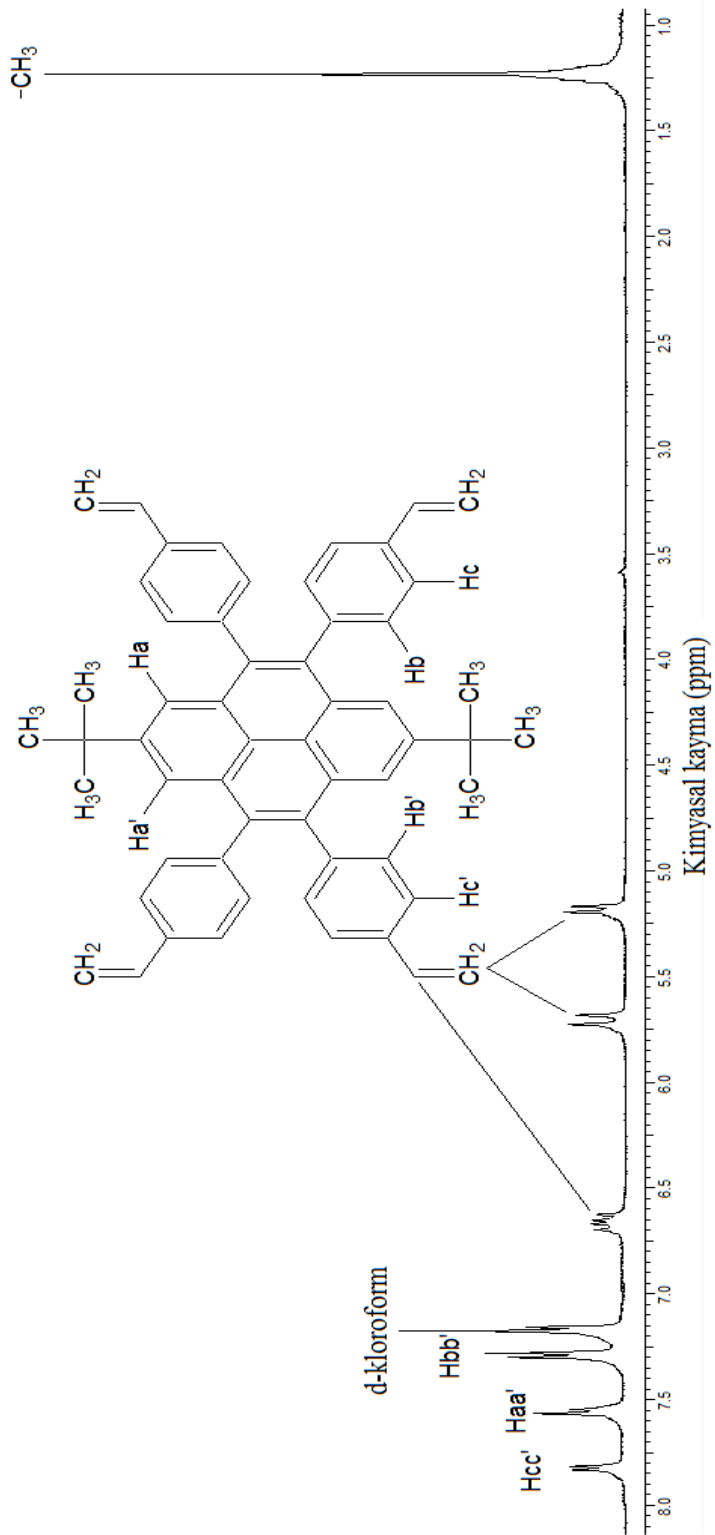
Ek 1.3. PSM1 kodlu molekölün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



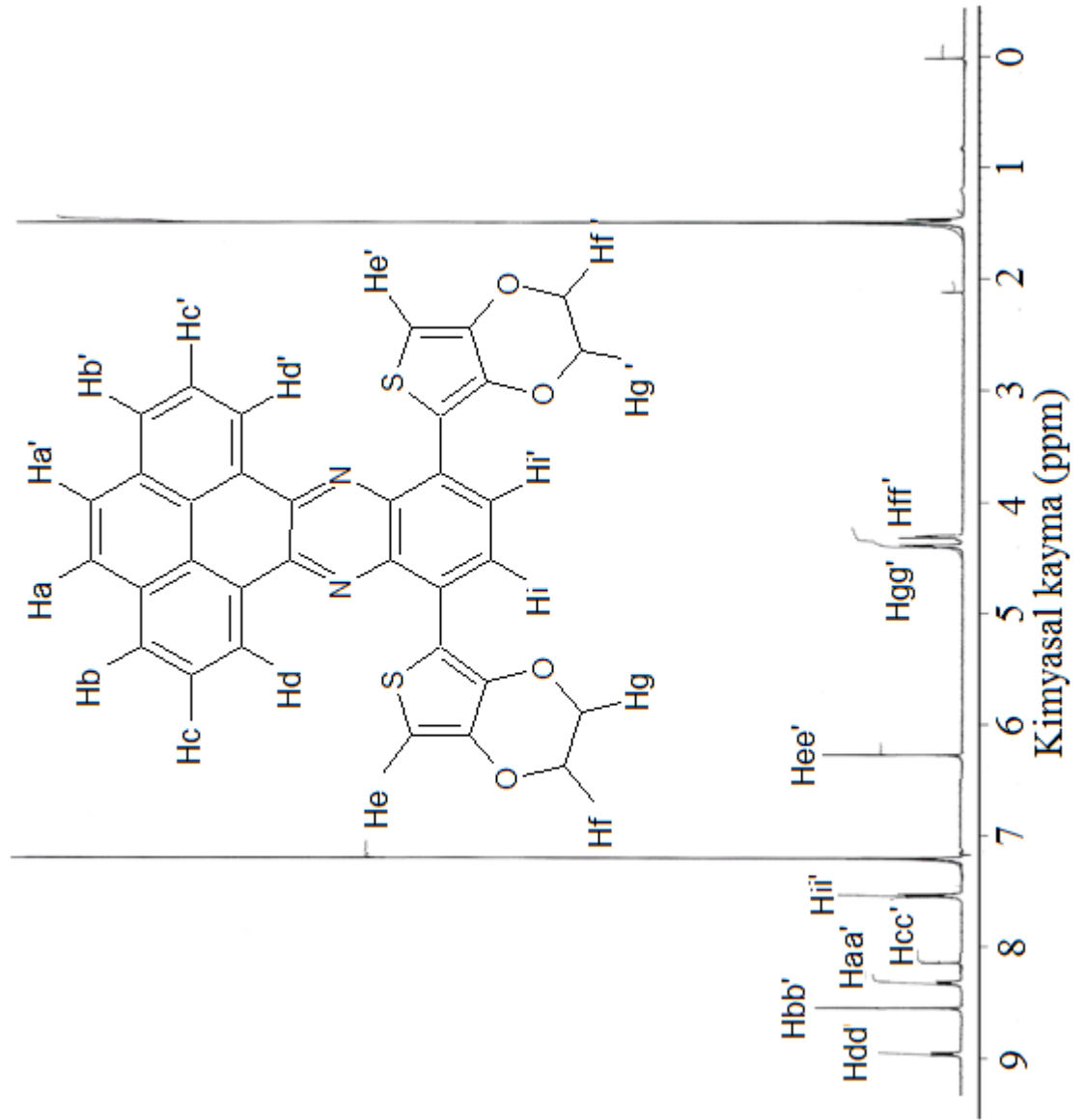
Ek 1.4. PSM2 kodlu molekölün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



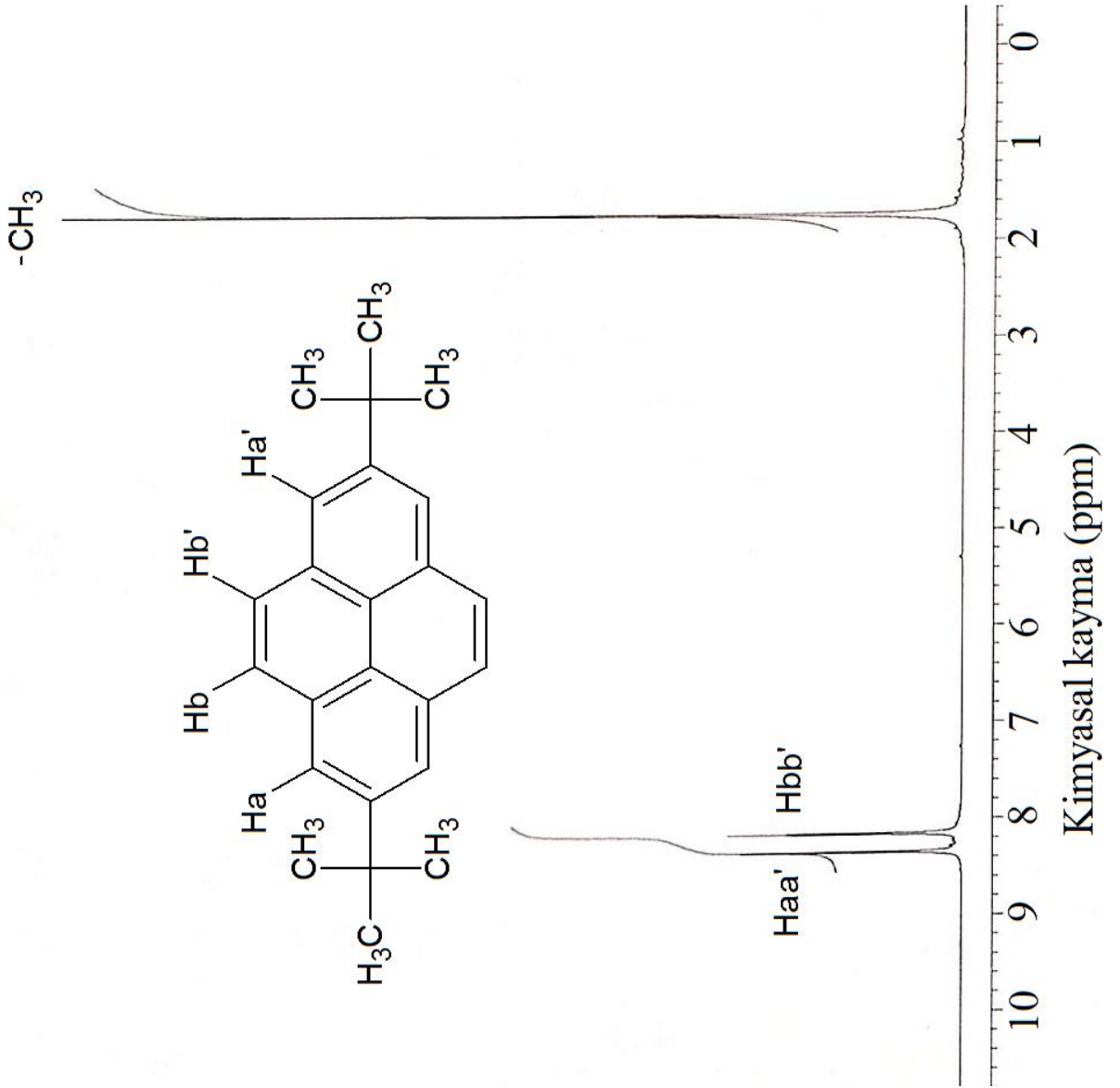
Ek 1.5. PO2 kodlu molekülün ¹H-NMR spektrumu



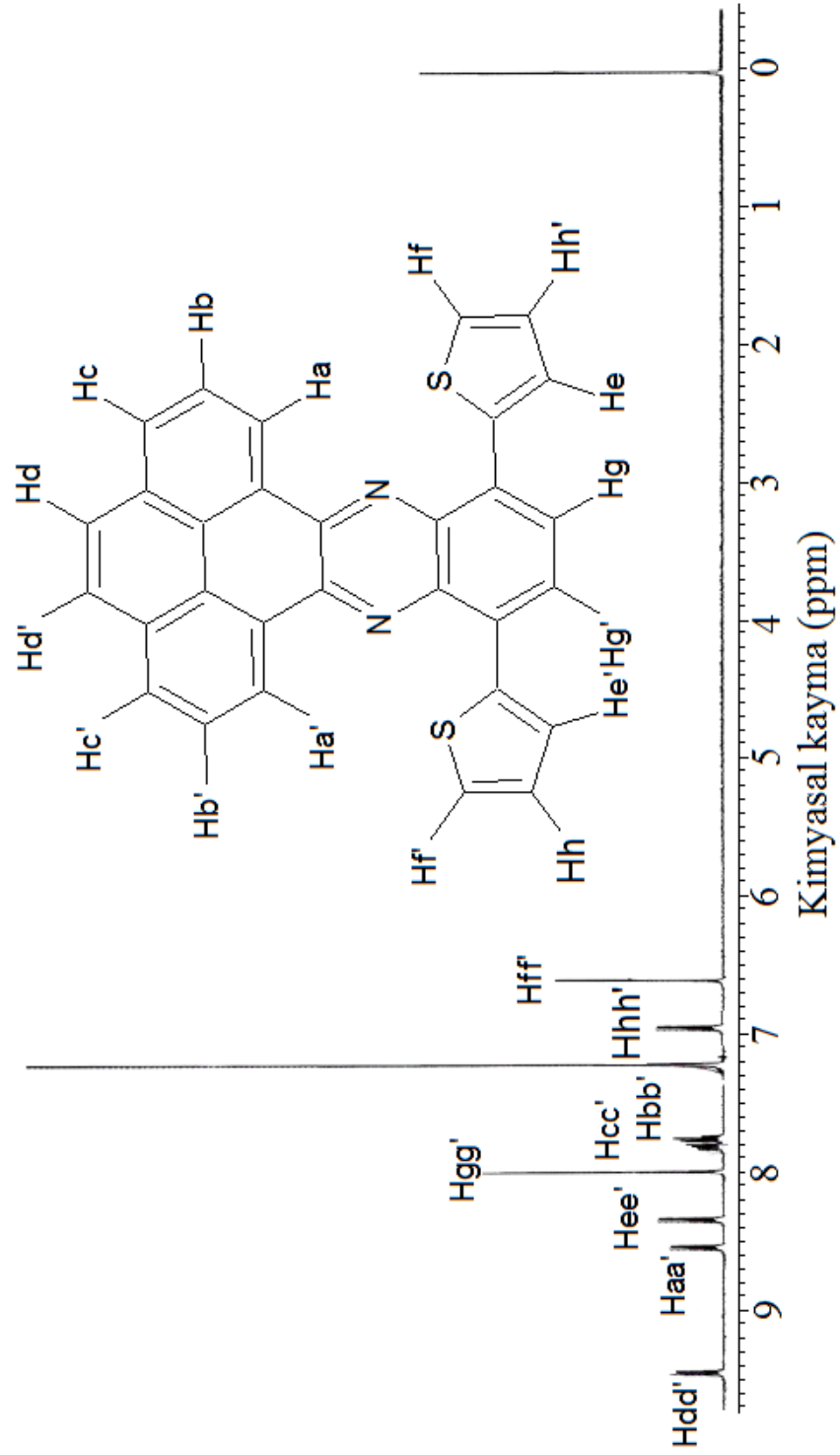
Ek 1.6. PO3 kodlu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek 1.7. PO5 kodlu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek.1.8. PO1 kodlu (2,7-di-tert-butilpiren) molekülün ¹H-NMR spektrumu



Ek.1.9. PE3 kodlu molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : **Emre SEFER**

Doğum Yeri : **Çaycuma**

Doğum Tarihi : **15.07.1986**

Medeni Durumu : **Evli**

EĞİTİM DURUMU

2010 ----2015 **Canakkale 18 Mart Üniversitesi**

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Eğitimi

2008 - 2010 **Canakkale 18 Mart Üniversitesi**

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Eğitimi

2004 - 2008 **Canakkale 18 Mart Üniversitesi**

Kimya Bölümü Lisans Eğitimi

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI –Diğer

1. Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, Şeraffetin Demiç, İsmet Kaya, Eyüp Özdemir, Sıdık İçli, A New Conducting Polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) Containing Carbazole Subunit: Electrochemical, Optical and Electrochromic Properties, Synthetic Metals, 2009, 159, 2013-2021.
2. Sermet Koyuncu, Ceylan Zafer, Fatma Baycan Koyuncu, Banu Aydın, 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, 2009, 47, 6280-6291

3. Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu , Eda Oguzhan, Sermet Koyuncu, A New Near-Infrared Switchable Electrochromic Polymer and Its Device Application, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48, 4419-4427.
4. Fatma Baycan Koyuncu , Emre Sefer , Sermet Koyuncu , Eyup Ozdemir, A New Low Band Gap Electrochromic Polymer Containing 2,5-bis-dithienyl- 1H-pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole Moiety with High Contrast Ratio, *Polymer* , 2011, 52 5772-5779
5. Fatma Baycan Koyuncu, Emre Sefer, Sermet Koyuncu, ve Eyüp Özdemir, The New Branched Multielectrochromic Materials: Enhancing the Electrochromic Performance via Longer Side Alkyl Chain, *Macromolecules* 2011, 44, 8407–8414.
6. Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, Naphthalenediimide bridged D-A polymers: Design, Synthesis and Electrochromic Properties, *Electrochimica Acta*, 2014, 143, 106-113.
7. Emre Sefer, Hakan Bilgili, Burak Gultekin, Murat Tonga, Sermet Koyuncu, A Narrow Range Multielectrochromism from 2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole Polymer Bearing Pendant Perylenediimide Moiety, *Dyes and Pigments*, 2015, 113, 121-128.
8. Damla Gulfidan, Emre Sefer, Sermet Koyuncu, Metin H. Acar, Neutral State Colorless Electrochromic Polymer Networks: Spacer Effect on Electrochromic Performance, *Polymer*, 2014, 55, 5998-6005.
9. Mesude Zeliha Yigit, Hakan Bilgili, Emre Sefer, Serafettin Demic, Ceylan Zafer, Mustafa Can, Sermet Koyuncu, Effect of a pi-bridging Unit in Triphenylamine-Benzothiadiazole Based Donor Acceptor Chromophores for Dye-sensitized Solar , *Electrochimica Acta* *Electrochimica Acta*, 2014, 147, 617-625.
10. Elif Karabiyik, Emre Sefer, Fatma Baycan Koyuncu, Murat Tonga, Eyüp Özdemir, and Sermet Koyuncu, Toward Purple-to-Green-to-Transmissive-to-Black Color Switching in Polymeric Electrochrome, *Macromolecules*, 2014, 47 (24), 8578–8584.
11. Emre Sefer, Serife O. Hacıoğlu, Murat Tonga, Levent Toppare, Ali Cırpan, Sermet Koyuncu, ANovel near-IR Effective Pyrene Based Donor Acceptor Electrochrome, *Macromolecular Chemistry and Physics*, DOI: 10.1002/macp.201400584,2015.

b) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

1. Sermet KOYUNCU, Ceylan ZAFER, Fatma BAYCAN KOYUNCU, Banu AYDIN, Mustafa CAN, Emre SEFER, Eyüp ÖZDEMİR, Siddik İÇLİ “Photovoltaic properties of novel soluble Donor-Acceptor Double Cable Carbazole Polymer with Perylene Bisimide Pendant Group” NanoTR 2009 conference, Eskisehir.
2. Sermet KOYUNCU, Ceylan ZAFER, Emre SEFER, Fatma BAYCAN KOYUNCU, Serafettin DEMİÇ, Eyüp ÖZDEMİR, Siddik İÇLİ, “Electrochromic Device Application of a New Conducting Polymer of 2,5-bis(2-Thienyl)-1H-(Pyrrole) (SNS) Containing Carbazole Subunit” NanoTR 2009 conference, Eskisehir.
3. Eda OĞUZHAN, Işıl BAYRAM, Emre SEFER, Fatma BAYCAN KOYUNCU, Sermet KOYUNCU, Eyüp ÖZDEMİR, “Karbazol Köprülü Yeni Bir Multi-Elektrokromik Polimer Sentezi ve Alkil Yan Zincirinin Elektrokromik Performans Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2010, İzmit.
4. Emre SEFER, Ceyda UYGUN, Eda OĞUZHAN, Fatma BAYCAN KOYUNCU, Sermet KOYUNCU, Eyüp ÖZDEMİR, Karbazol İçeren Yüksek Performanslı Yeni Birelektrokromik Polimer Sentezi, 3. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2010, İzmit.
5. Burak GÜLTEKİN, Emre Sefer, Banu AYDIN, Sermet KOYUNCU, Ceylan ZAFER, Sıdık İÇLİ “ New Donor and Acceptor Dendrimer Molecules as Promising Alternative Materials for Organic Solar Cells” Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (HOPV), 2010, Italy.
6. Ayşenur Karaönder, Elif Karabıyık, Emre SEFER, Fatma Baycan KOYUNCU, Sermet KOYUNCU, Eyüp ÖZDEMİR “İşlenebilir Karbazol İçeren Kinoksalin Köprülü Yeni Bir Elektrokromik Polimer Sentezi” 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2012, Çanakkale.
7. Elif KARABIYIK, Ayşenur KARAÖNDER, Emre SEFER, Sermet KOYUNCU, Eyüp ÖZDEMİR “3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) Türevli Yeni Bir Donör Akseptör Polimer Sentezi ve Elektrokromik Uygulamaları “. 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2012, Çanakkale.

8. Emre SEFER, Sermet KOYUNCU “Perilen-diimit (PDI) Yan Grup İçeren Yeni Bir 2,5-bis(ditiyenil)-1H- pirol (SNS) donör Akseptör-“Double Cable” Polimerin Optik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi “ 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongre ve Sergisi, 2012, Çanakkale.
9. Ayşenur KARAÖNDER, Deniz ERGUN, Emre SEFER, Ceylan ZAFER, Sermet KOYUNCU “A Novel Efficient Metal Free Organic Dye Containing Bicarbazole Derivative with Quinoxaline-Thiophene Bridging for Dye Sensitized Solar Cells” 11th International Symposium on Functional π -electron Systems, 2013, France.
10. Deniz AYKUT, Ayşenur KARAÖNDER, Emre SEFER, Sermet KOYUNCU, Ceylan ZAFER “ Molecular Engineering of Carbazole Based Metal Free Organic Dyes for Electrochemical Solar Cells” International Conference on Solar Energy for World Peace, 2013, İstanbul.
11. Emre SEFER, Ceylan DOYRANLI, Fatma BAYCAN KOYUNCU, Eyüp ÖZDEMİR, Sermet KOYUNCU “Direct Photo-Patterning of Pyrene Based Materials via Thiol-Ene Click Chemistry” International Workshop on Flexible Bio and Organic Printed Electronics, 2014, Konya.
12. Emre SEFER, Fatma BAYCAN KOYUNCU “New Naptahalene-Diimide Based Low Band Gap Polymers for Electrochromic Materials” International Workshop on Flexible Bio and Organic Printed Electronics, 2014, Konya.
13. Deniz AYKUT, Meryem SEZGİN, Emre SEFER, Ceylan ZAFER, Sermet KOYUNCU “Morphology Improvement by Side-Chain Length Control in Organic Solar Cells Based on Benzodithiophene Low Band Gap Polymers with Carbazole Subunit” International Workshop on Flexible Bio and Organic Printed Electronics, 2014, Konya.

c) Katıldığı Projeler

1. Donör-akseptör Tipi Yeni Tür Dendrimerik Moleküllerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi 2009/106 nolu COMU BAP Projesi, *Yardımcı Araştırmacı*.
2. Fotoelektronik teknoloji için yeni tür donör-akseptör “double-cable” polimerlerin sentezi 2010/99 nolu COMU BAP Projesi, *Yardımcı Araştırmacı*.
3. Yeni Tür Naftelen Diimit Köprülü Donör-Akseptör Tipi İşlenebilir Polimerlerin Tasarımı, Sentezi Ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi 112T707 nolu TUBITAK projesi 2012 *Yardımcı Araştırmacı*.
4. Elektrokromik Uygulamalar İçin Düzlemsel Yapıda Piren İçeren Yeni Tür Donör-Akseptör Düzenindeki Polimerler 113Z847 nolu TUBITAK projesi 2014 *Yardımcı Araştırmacı*.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : emresefer67@hotmail.com