T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEROVSKİT TEMELLİ GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILACAK FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI

GİZEM GÜMÜŞGÖZ ÇELİK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

ŞUBAT 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEROVSKİT TEMELLİ GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KULLANILACAK FTALOSİYANİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI

GİZEM GÜMÜŞGÖZ ÇELİK

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK

ŞUBAT 2024

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

SYNTHESIS and PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS of PHTHALOCYANINE DERIVATIVES in PEROVSKITE BASED SOLAR CELLS

GİZEM GÜMÜŞGÖZ ÇELİK

A THESIS OF DOCTORATE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: PROF. AYŞE GÜL GÜREK

FEBRUARY 2024

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 12/02/2024 tarih ve 2024/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/02/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK' in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK
ÜYE	: Prof. Dr. Devrim ATİLLA
ÜYE	: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT
ÜYE	: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL
ÜYE	: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun ……/……./...…. tarih ve …..…/…..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında foto-voltaik (PV) teknolojiler oldukça önemli bir yere sahiptir. Global pazarda mevcut PV üretimlerinin büyük bir bölümünü seri üretime geçmiş olan silikon tabanlı hücreler oluşturmaktadır. Artan enerji talebi ve ışığı daha verimli bir şekilde enerjiye dönüştürecek materyal ihtiyacı, bilim dünyasını yeni sistemler tasarlamaya yönlendirmektedir. Perovskit güneş hücreleri (PSC), son 15 yılda yaşanan verimlilik artışı sayesinde PV teknolojileri içerisinde oldukça önemli bir yer edinmiştir. 2009 yılında %3.8 ile başlayan güç dönüşüm verimlerinin (PCE), günümüzde perovskit geleneksel (n-i-p tipi) hücrelerde %26.1 ve perovskit/tandem hücrelerde %33.9'a ulaşması ticarileşmesinin önündeki engelleri kaldırsa da neme karşı duyarlılıklarının yüksek olması hala aşılması gereken zorluklardan birisidir.

PSC eklem yapısı basitçe, saydam ve iletken bir alttaş üzerine sırasıyla; elektron iletim tabakası (ETL), perovskit tabakası, boşluk iletim tabakası (HTL) ve metal elektrot kaplanarak meydana gelmektedir. Yüksek verimli hücrelerde HTL olarak genellikle spiro-OMeTAD kullanılmaktadır. Bu organik bileşiğin gerek maliyetli ve zor sentez prosedürü , gerekse yüksek verimlere çıkabilmek için hidroskopik özellik gösteren katkı materyalleriyle beraber kullanılması, kararlılığı olumsuz etkilemektedir.

Bu tez kapsamında spiro-OMEeTAD'a rakip olabilecek, trifenilamin (TPA) gruplarıyla; simetrik ve asimetrik, direkt bağlı ve donör atom üzerinden bağlı, periferal ve non-periferal pozisyondan bağlanmış Zn(II) ve Cu(II) içeren toplamda 8 adet metalli ftalosiyanin (MPc) bileşiği sentezlenmiş ve yapıları; FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, MALDI-TOFF Ms teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Tüm bileşiklerin foto fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek bant aralıkları belirlenmiştir. MPc'ler HTL materyali olarak kullanılarak, n-i-p mimaride FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL eklem yapısında kaplamaları hazırlanmıştır. Sonrasında onların SEM analizi, temas açısı, UV-vis-NIR ve PL ölçümleri alınmıştır.

Bu aşamadan sonra seçilen MPc bileşiklerinin iki farklı hücre mimarisinde performans ölçümleri alınmıştır. Birinci tip hücre; p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşikleri kullanılarak katkısız olarak, FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında üretilmiştir. İkinci tip hücrede; asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc bileşikleri Li-TFSI ve tBP katkı malzemeleri ilaveli olarak, FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag eklem yapısında üretilmiştir. Üretimi tamamlanan aygıtların performanslarının belirlenmesi amacıyla, J-V, EIS, tekrarlanabilirlik karakteristiği ve %40-45 bağıl nem ortamında raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılmıştır.

Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar sonucunda, TPA gruplarıyla fonksiyonlandırılmış MPc'lerin, döndürerek kaplamaya uygun gerek katkı malzemeli gerekse katkı malzemesiz olarak hazırlanan n- i-p mimaride, spiro-OMeTAD ile yarışabilecek kapasitelerde güç dönüşüm verimleri üretebildikleri ve neme karşı hücre dayanımını arttırdıkları belirlenmiştir. Bu doğrultuda MPc'lerin HTL olarak spiro-OMeTAD'a alternatif materyaller oldukları anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanin, Perovskit, Boşluk İletim Tabakası (HTL), Trifenil amin (TFA), Yenilebilir Enerji.

ABSTRACT

Photovoltaic (PV) technologies are essential for the fields of renewable energy sources. The majority of PV productions in the global market are comprised of silicon-based cells that have transitioned into widespread production. The need for materials that can efficiently convert increasing energy demand and light into energy forces the scientific community towards designing new systems. Perovskite solar cells (PSC) gained significant importance in PV technologies over 15 years because of the increase in power conversion efficiency(PCE). The PCE that started at 3.8% in 2009 have now reached 26.1% in perovskite traditional (n-i-p type) cells and 33.9% in perovskite/tandem cells, removing challenges to commercialization. However, their high sensitivity to moisture remains one of the challenges that still need to be overcome.

The PSC architecture is simply formed of a transparent and conductive substrate, such as FTO, onto which the following layers are sequentially deposited: an electron transport layer (ETL), a perovskite layer, a hole transport layer (HTL), and a metal electrode. In high-efficiency cells, spiro-OMeTAD is commonly used as the HTL. The highly expensive and challenging synthesis procedure, and also the requirement to use hygroscopic additives to achieve high yields, negatively affect the stability of this organic compound.

In this thesis, 8 different metallophthalocyanine (MPc) compounds containing triphenylamine (TPA) groups that could compare with spiro-OMeTAD were synthesized. These compounds consist of symmetric or asymmetric, directly or donor atom substituted, peripheral or non-peripheral positioned, Zn(II) or Cu(II). Their structures were characterized using FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, and MALDI-TOF Ms techniques. The band gaps of all MPcs have been determined by examining their photo-physical and chemical properties. The FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}$($MA_{0.15}$ $FA_{0.85}$)$_{0.95}$Pb($I_{0.85}Br_{0.15}$)$_3$/HTL junction structure in n-i-p architecture was prepared by using MPcs as HTL materials. After that their SEM analysis, contact angle, UV-vis-NIR, and PL measurements were performed.

The performance measurements were taken for the selected MPcs compounds in two different cell architectures. The first kind of cell was produced using p-O-ZnPc and p-O-CuPc compounds as dopant-free in the FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag junction structure. The second cell was produced with using asym-O-ZnPc and asym-ZnPc compounds, as well as Li-TFSI and tBP dopants in the FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}$ ($MA_{0.15}FA_{0.85}$)$_{0.95}$Pb($I_{0.85}Br_{0.15}$)$_3$/HTL/Ag junction structure. To determine the performance of cells, studies were conducted on the J-V, EIS and repeatability characteristics, and shelf-life stability profile in an environment with a relative humidity of 40-45%.

According to the thesis results, it has been determined that MPcs functionalized with TPA groups can produce power conversion efficiencies comparable to spiro-OMeTAD in both doped and undoped n-i-p architectures suitable for spin coating, and they also enhance cell durability against moisture. It has been understood that MPcs are alternative materials to spiro-OMeTAD in terms of HTL.

Keywords: Phthalocyanine, Perovskite, Hole Transport Layer (HTL), Triphenylamine (TPA), Renewable Energy.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam kapsamında desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, yönlendiren, rehberlik eden, bilgi birikimi ve değerli önerileri ile yolumu aydınlatan, kibarlığını, naifliğini ve akademik duruşunu her zaman örnek aldığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e,

Doktora sürecim boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, önerileri ve geri bildirimleriyle katkıda bulunan başta Prof. Dr. Devrim ATİLLA' ya, tez izleme toplantıları boyunca değerli görüşlerini paylaşarak önemli katkılar sağlayan ve laboratuvar imkanlarını bana açan Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a,

Organik moleküllerin sentezi konusunda desteklerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU ve Dr. Farrok LAFZİ'ye

Perovskit güneş hücresi üretiminde yardımcı olan, değerli zamanını bana ayıran gerek laboratuvar alt yapısı gerekse engin tecrübeleriyle bu süreçte bana destek olan Doç. Dr. Seçkin AKIN ve grubuna,

Doktora çalışmalarım boyunca desteklerini benden esirgemeyen ve motivasyonumu arttıran, laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan, bu süreçte manevi kız kardeşime dönüşen başta Cansu ŞANLI olmak üzere, Doç. Dr. Mehmet Menaf AYHAN, Doç. Dr. Sinem TUNÇEL, Emrah KARAHAN, Gülenay TUNÇ, Büşra AKYOL, Muhammad ALBAKOUR ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Bünyesinde bulunduğum, GTÜ Kimya Bölümü ailesine ve bu süreçte desteklerini benden esirgemeyen tüm mesai arkadaşlarıma,

Yaşamım boyunca her daim yanımda olan hüznümü, neşemi ve mutluluğumu paylaşan değerli dostlarım Fatma MUCUK, Cansu ULUOCAK, Mehmet Burak KOCA, Derya KOCA ve Seda İPEKBAYRAK'a bu süreçte de desteklerini esirgemedikleri için teşekkürü borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca aldığım her kararda sorgusuz sualsiz yanımda olan, maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen, bugün var olduğum kişi olmamda en büyük emeklere sahip, sevgi, destek ve sabırlarını benden esirgemeyen annem Gülşen GÜMÜŞGÖZ ve babam Hüseyin GÜMÜŞGÖZ'e, aldığım nefesin daha anlamlı olmasını sağlayan, sonsuz sabır ve anlayışını gıpta ile seyrettiğim, desteğini her an hissettiğim, diğer yarım, kız kardeşim İrem GÜMÜŞGÖZ'e sonsuz teşekkürler. Yaşamımızda olduğu gibi, tez çalışmalarım boyunca da bana sonsuz desteğini, fedakarlığını, sevgisini ve sabrını veren, tüm zorlukları benimle göğüsleyen sevgili hayat arkadaşım Nevzat Umut ÇELİK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının finansal olarak desteklenmesini 118Z736 ve 123Z623 kodlu projelerle sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) sağladıkları desteklerden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Perovskit Güneş Hücreleri	6
2.1.1. Perovskit Yapısı	7
2.1.2. Perovskit Güneş Hücresi Çalışma Prensibi	9
2.1.3. Perovskit Güneş Hücresi Mimarileri	11
2.1.4. Boşluk İletim Tabakası (HTL) ve Özellikleri	12
2.2. Ftalosiyaninler	14
2.3. Perovskit Güneş Hücreleri ve Ftalosiyaninler	15
3. LİTERATÜR ÖZETİ	17
3.1. Non-sübstitüe Ftalosiyanin Türevleri	18
3.2. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Türevleri	20
3.3. Tezin Literatürdeki Yeri	32
4. DENEYSEL KISIM	34
4.1. Materyal ve Metod	34
4.2. Sentez ve Karakterizasyon	38
4.2.1. Başlangıç Nitrillerinin Sentezi	40
4.2.1.1. 4-Nitro Ftalonitril (3) Sentezi	40
4.2.1.2. 3-NitroFtalonitril (6) Sentezi	43
4.2.1.3. 4-İyodoftalonitril (8) Sentezi	46
4.2.2. TPA Bileşiklerinin Sentezi	49
4.2.2.1. 4-(Bis(4-(tert-bütil)fenil)amino)fenol (R1)	49
4.2.2.2. (4-(Bis(4-(tert-butil)fenil)amino)fenil)boronik ester (R2)	55
4.2.3. TPA Sübstitüe Dinitril Türevlerinin Sentezi	63
4.2.3.1. 4-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenoksi)ftalonitril (PN1) Sentezi	63
4.2.3.2. 3-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenoksi)ftalonitril (PN2) Sentezi	66
4.2.3.3. 4-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenil)ftalonitril (PN3) Sentezi	69
4.2.4. TPA Sübstitüe MPc Türevlerinin Sentezi	72
4.2.4.1. p-O-ZnPc Sentezi	72
4.2.4.2. p-O-CuPc Sentezi	75
4.2.4.3. asym-O-ZnPc Sentezi	77
4.2.4.4. np-O-ZnPc Sentezi	80
4.2.4.5. np-O-CuPc Sentezi	83

4.2.4.6. p-ZnPc Sentezi 85
4.2.4.7. p-CuPc Sentezi 88
4.2.4.8. asym-ZnPc Sentezi 90
4.3. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler 93
4.4. Elektrokimyasal Ölçümler 93
4.5. Ftalosiyaninlerin HTL Performanslarının Araştırılması 93
4.5.1. Alttaş Hazırlığı 94
4.5.2. Elektron Transfer Tabakası (ETL) Üretimi 94
4.5.3. Perovskit Tabakası Üretimi 95
4.5.4. Boşluk İletim Tabakası (HTL) Üretimi 95
4.6. Güneş Hücresi Performansı ve Karakterizasyon 96
4.6.1. Birinci Tip Hücre Üretimi 96
4.6.2. İkinci Tip Hücre Üretimi 98
5. BULGULAR ve TARTIŞMA 99
5.1. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Bulgular 99
5.1.1. UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi 99
5.1.2. UV-Vis ve Floresans Çalışması 103
5.1.3. Floresans Kuantum Verimi ve Yaşam Ömrü 107
5.1.4. Direkt Singlet Oksijen Verimi 111
5.1.5. Katı Form Bant Aralığı 114
5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi 119
5.3. HTL İnce Filmlerin Karakterizasyonu 126
5.3.1. SEM Analizleri 127
5.3.2. Temas Açısı Ölçümleri 131
5.3.3. Absorbans Spektrumları 133
5.3.4. Fotolümünesans Spektrumları 133
5.4. Güneş Hücresi Performansları 134
5.4.1. Birinci Tip Hücre Performansları 135
5.4.2. İkinci Tip Hücre Performansları 141
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 149

KAYNAKLAR 152
ÖZGEÇMİŞ 162
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR 163
EKLER 164

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

δ	:	Kimyasal kayma
γ	:	Elektron geçişine bağlı faktör
λ_{max}^{abs}	:	Maksimum absorbans dalga boyu
λ_{max}^{em}	:	Maksimum emisyon dalga boyu
λ_{max}^{em}	:	Maksimum uyarma dalga boyu
η_R	:	Numunenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi
η_S	:	Standart maddenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi
Φ_F	:	Numunenin bağıl kuantum verimi
Φ_R	:	Standart maddenin bilinen kuantum verimi
Φ_{Δ_S}	:	Singlet oksijen quantum verimi
$\Delta\bar{\upsilon}$	:	Stokes kayması dalga sayısı (cm^{-1})
$\bar{\upsilon}_a^{max}$	:	Maksimum absorbansa ait dalga sayısı
$\bar{\upsilon}_f^{max}$	:	Maksimum floresansa ait dalga sayısı
ν_{maks}	:	Maksimum dalga sayısı
τ_{av}	:	Ortalama yaşam ömrü
τ_F	:	Floresans yaşam ömrü
τ_{TRPL}	:	Fotolüminesans yaşam ömrü
Å	:	Amstrong
A_R	:	Standardın uyarma dalga boyundaki maksimum absorbansı
A_S	:	Numunenin uyarma dalga boyundaki maksimum absorbansı
^oC	:	Santigrat derece
E_g^{CV}	:	Elektrokimyasal bant aralığı
E_{opt}^{SLD}	:	Katı form optik bant aralığı
E_{HOMO}	:	En yüksek enerjili dolu orbitalin eV cinsinden değeri
E_{LUMO}	:	En düşük enerjili boş orbitalin eV cinsinden değeri
$E_{[Ox\ vs.Fc/Fc^+]}$	:	Fc/Fc^+ çiftine göre yükseltgenme potansiyeli
$E_{[Red\ vs.Fc/Fc^+]}$	:	Fc/Fc^+ çiftine göre indirgenme potansiyeli
I_R	:	Standart maddenin floresans yoğunluğu alanı
I_s	:	Numunenin floresans yoğunluğu alanı
µM	:	Mikromolar
Log ε	:	Molar absorbtivite katsayısı
ν	:	Fotonun frekansı
Ag/AgCl	:	Referans elektrot
c	:	Enerjiye dayalı absorbans katsayısı
CV	:	Döngüsel voltammetri
DBU	:	1,8-Diazabisiklo**[**5.4.0**]**undek-7-en
ETL	:	Elektron transfer tabakası
F	:	Numunenin floresans ölçüm grafiğinin alanı
$F\ (R_\infty)$	:	Enerjiye dayalı absorbsiyon katsayısı
F_{Std}	:	Standart maddenin floresans ölçüm grafinin alanı
Fc/Fc^+	:	Ferrosen/ferrosenyum
FF	:	Dolgu faktörü
FT-IR	:	Fouirer transform infrared
FTO	:	Fluorin katkılı kalay oksit

GCE	:	Camsı karbon elektrot
$Grad_R$	:	Standart için çizilen $I_R/1-10^{-A_R}$ grafiğinin eğimi
$Grad_S$	:	Numune için çizilen $I_S/1-10^{-A_S}$ grafiğinin eğimi
HOMO	:	En yüksek enerjili dolu orbirtal
HTL	:	Boşluk iletim tabakası
h	:	Plank sabiti
IPCE	:	Gelen akımın ışığa dönüşüm verimi
Isc	:	Kısa devre akımı
J	:	Akım yoğunluğu
J_{SC}	:	Kısa devre akımı
K	:	Absorbsiyon katsayısı
LUMO	:	En düşük enerjili boş orbital
MPc	:	Metalliftalosiyanin bileşikleri
NMR	:	Nükleer magnetik rezonans
NREL		Ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı
PCE	:	Güç dönüşüm verimi
Pcs	:	Ftalosiyanin türevleri
Pt disk	:	Platin disk elektrot
Pt-Tel	:	Platin tel
R_∞	:	Sonsuz kalınlıkta bir numunenin reflektansı
S	:	Saçılma katsayısı
SWV	:	Kare dalga voltamertisi
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
UV-Vis	:	Ultraviyole/Visible
Voc	:	Açık devre gerilimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1: Dünya enerji tüketiminin türlere göre dağılımı ve gelecek hedefleri. 1
Şekil 1.2: Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen kapasite artışı. 2
Şekil 1.3: Üretim teknolojilerine göre PV hücre sınıflaması. 3
Şekil 1.4: 3. Nesil güneş hücrelerine ait kıyaslamalı bilgiler. 4
Şekil 2.1: 2013-2023 yılları arasında NREL sertifikasyonu alan en yüksek PSCs verimleri ve SCI-expanded dergilerde yayınlanan akademik yayın sayısı. 7
Şekil 2.2: PSC'lerde kullanılan perovskitlerin kristal yapısı. 8
Şekil 2.3: Perovskit yapılarının en çok karşılaşılan polimorfları. 8
Şekil 2.4: Farklı perovskit yapılarının absorbans ve band aralıkları. 9
Şekil 2.5: Perovskit güneş hücresi çalışma prensibi. 10
Şekil 2.6: PSC'lerde yaygın olarak kullanılan hücre mimarilerinin şematik gösterimi. 11
Şekil 2.7: Ftalosiyanin bileşiklerinin genel yapısı, numaralandırılması ve fonksiyonel grup konumları. 15
Şekil 2.8: PSC'lerde ftalosiyaninlerin kullanım yerleri ve özellikleri. 16
Şekil 3.1: Tasarım değişimi ile perovskit hücreye kazandırılan özellikler. 17
Şekil 3.2: (a) Tetra-alkil-substitüe CuPc'lerin açık yapısı; (b) PSC aygıtların şematik gösterimi, (c) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri. 21
Şekil 3.3: (a) CuPcPr kodlu bileşiğin açık yapısı, (b) aygıt mimarisi, (c) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri. 22
Şekil 3.4: CuPc–OBu ve CuPc-Bu kodlu bileşiklerin moleküler yapısı, (a) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri, (b) PSC aygıtların şematik gösterimi. 26
Şekil 3.5: (a) Tetra-alkil-substitüe CuPc'lerin açık yapısı; (b) PSC aygıtların şematik gösterimi, (c) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri. 27
Şekil 3.6: a) OMe-DPA-CuPc ve b) OMe-TPA-CuPc kodlu bileşiklerin kimyasal yapıları, moleküller arası radyal dağılım, c) kütle merkezleri ve d) en yakın komşu moleküllerin moleküller arası hizalanmasının dağılımı. 29
Şekil 3.7: a) PSC yapısının şematik gösterimi, b) katmanların şematik enerji diyagramı, c) aynı gruptan üretilen $MAPbI_3$ tabanlı cihazın PCE istatistikleri ve e) J–V eğrisi, d) aynı gruptan üretilen $Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$ tabanlı cihazın PCE istatistikleri ve f) J–V eğrisi. 30
Şekil 3.8: SMe-TPA-CuPc HTM olarak kullanılarak üretilen PSC aygıtının şematik diyagramı. 31
Şekil 4.1: Tez kapsamında sentezlenen a) başlangıç nitrilleri, b) TPA bileşikleri, c) Pcs sentezinde kullanılacak TPA sübstitüe dinitril türevleri. 38
Şekil 4.2: Tez kapsamında sentezlenen TPA sübstitüe MPc türevleri. 39

Şekil 4.3: 3 nolu bileşiğin sentez şeması. 40
Şekil 4.4: 3 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 42
Şekil 4.5: 3 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 42
Şekil 4.6: 3 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 43
Şekil 4.7: 6 nolu bileşiğin sentez şeması. 43
Şekil 4.8: 6 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 45
Şekil 4.9: 6 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 45
Şekil 4.10: 6 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 46
Şekil 4.11: 8 nolu bileşiğin sentez şeması. 46
Şekil 4.12: 8 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 48
Şekil 4.13: 8 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 48
Şekil 4.14: 8 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 49
Şekil 4.15: R1 nolu bileşiğin sentez şeması. 49
Şekil 4.16: 11 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 51
Şekil 4.17: 11 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 51
Şekil 4.18: 11 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 52
Şekil 4.19: R1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 53
Şekil 4.20: R1 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; CHCA. 54
Şekil 4.21: R1 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 54
Şekil 4.22: R1 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 55
Şekil 4.23: R2 kodlu bileşiğin sentez şeması. 55
Şekil 4.24: 13 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 57
Şekil 4.25: 13 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 57
Şekil 4.26: 13 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 58
Şekil 4.27: 14 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu. 59
Şekil 4.28: 14 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 59
Şekil 4.29: 14 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 60
Şekil 4.30: R2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 61
Şekil 4.31: R2 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 61
Şekil 4.32: R2 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 62
Şekil 4.33: R2 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 62
Şekil 4.34: PN1 kodlu bileşiğin sentez şeması. 63
Şekil 4.35: PN1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 64
Şekil 4.36: PN1 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 64
Şekil 4.37: PN1 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 65
Şekil 4.38: PN1 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 65
Şekil 4.39: PN2 kodlu bileşiğin sentez şeması. 66
Şekil 4.40: PN2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 67
Şekil 4.41: PN2 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 67
Şekil 4.42: PN2 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 68
Şekil 4.43: PN2 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 68
Şekil 4.44: PN3 kodlu bileşiğin sentez şeması. 69
Şekil 4.45: PN3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 70
Şekil 4.46: PN3 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 70

Şekil 4.47: PN3 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 71
Şekil 4.48: PN3 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 71
Şekil 4.49: p-O-ZnPc sentez şeması. 72
Şekil 4.50: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 73
Şekil 4.51: p-O-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 73
Şekil 4.52: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 74
Şekil 4.53: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 74
Şekil 4.54: p-O-CuPc sentez şeması. 75
Şekil 4.55: p-O-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 76
Şekil 4.56: p-O-CuPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 76
Şekil 4.57: asym-O-ZnPc sentez şeması. 77
Şekil 4.58: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 78
Şekil 4.59: asym-O-ZnPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 78
Şekil 4.60: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 79
Şekil 4.61: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 79
Şekil 4.62: np-O-ZnPc sentez şeması. 80
Şekil 4.63: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 81
Şekil 4.64: np-O-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 81
Şekil 4.65: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 82
Şekil 4.66: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 82
Şekil 4.67: np-O-CuPc sentez şeması. 83
Şekil 4.68: np-O-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 84
Şekil 4.69: np-O-CuPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 84
Şekil 4.70: p-ZnPc sentez şeması. 85
Şekil 4.71: p-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 86
Şekil 4.72: p-ZnPc kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 86
Şekil 4.73: p-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 87
Şekil 4.74: p-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 87
Şekil 4.75: p-CuPc sentez şeması. 88
Şekil 4.76: p-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 88
Şekil 4.77: p-CuPc kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT. 89
Şekil 4.78: asym-ZnPc sentez şeması. 90
Şekil 4.79: asym-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu. 91
Şekil 4.80: asym-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB. 91
Şekil 4.81: asym-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu. 92
Şekil 4.82: asym-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu. 92
Şekil 4.83: HTL olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla üretilen güneş hücresi eklem yapısına ait şematik görüntü. 94
Şekil 4.84: FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında üretilen hücrelere ait şematik gösterim. 96

Şekil 4.85: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/ HTL/Ag eklem yapısında üretilen hücrelere ait şematik gösterim. 98
Şekil 5.1: Sentezlenen MPc yapılarının PhCl içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan Uv-Vis spektrumları. 100
Şekil 5.2: Normalize edilmiş a) simetrik ZnPc, b) simetrik CuPc bileşiklerinin PhCl çözücü ortamında UV-Vis spektrumları. 102
Şekil 5.3: Normalize edilen simetrik ve asimetrik ZnPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları. 102
Şekil 5.4: ZnPcs'lere ait a), c) ve e) 4 μM konsantrasyonda farklı solventlerde alınan UV-Vis spekturmları; b), d) ve f) 1 μM konsantrasyonda farklı solvent ortamlarında alınan floresans spektrumları. 104
Şekil 5.5: Asimetrik ZnPcs bileşiklerine ait a) ve c) 4 μM konsantrasyonda farklı solventlerde alınan UV-Vis spekturmları, b) ve d) 1 μM konsantrasyonda farklı solvent ortamlarında alınan floresans spektrumları. 105
Şekil 5.6: Std-ZnPc bileşiğine ait farklı konsantrasyonlarda THF ortamında alınan, a) absorbans, b) floresans spektrumları. 109
Şekil 5.7: Simetrik ZnPcs'lere ait THF ortamında alınan ölçümlerden hesaplanan "Grad" değerlerini gösteren grafik. 110
Şekil 5.8: Asimetrik ZnPcs'lere ait THF ortamında alınan ölçümlerden hesaplanan *"Grad"* değerlerini gösteren grafik. 110
Şekil 5.9: Simetrik-ZnPc bileşiklerine ait THF ortamında alınan floresans yaşam ömrü ölçümleri; a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc. 111
Şekil 5.10: Asimetrik-ZnPc bileşiklerine ait THF ortamında alınan floresans yaşam ömrü ölçümleri; a) asym-O-ZnPc, b) asym-ZnPc. 111
Şekil 5.11: ZnPcs bileşiklerine ait THF ortamında alınan direkt singlet oksijen spektrumları a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc, d) asym-O-ZnPc, e) asym-ZnPc 112
Şekil 5.12: Simetrik-ZnPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc. 116
Şekil 5.13: Simetrik-CuPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) p-O-CuPc, b) p-CuPc, c) np-CuPc. 117
Şekil 5.14: Asimetrik-ZnPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) asym-ZnPc, b) asym-O-ZnPc. 118
Şekil 5.15: p-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 119
Şekil 5.16: np-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 120
Şekil 5.17: p-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 120
Şekil 5.18: p-O-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 121
Şekil 5.19: np-O-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 121
Şekil 5.20: p-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 122

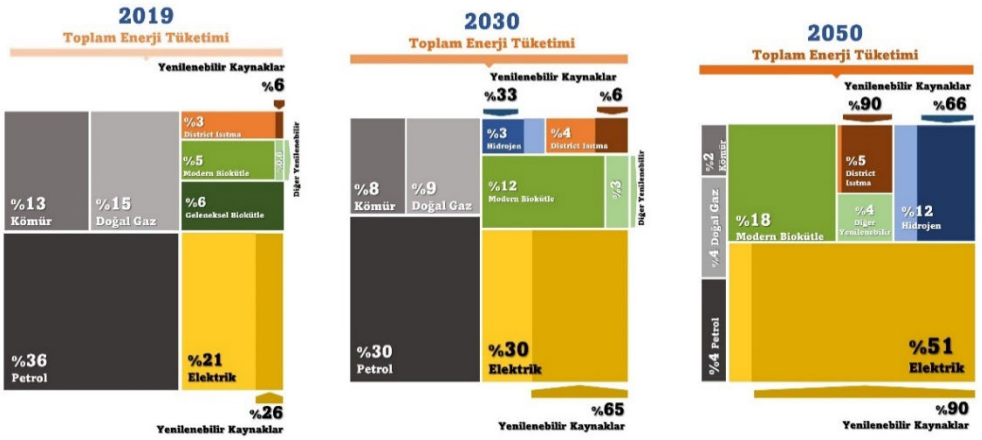
Şekil 5.21: asym-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 122
Şekil 5.22: asym-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı. 123
Şekil 5.23: İnaktif merkeze sahip MPc'ler de genel redoks mekanizması. 123
Şekil 5.24: MPc'lere ait HOMO-LUMO hesabında kullanılan, 100 mV tarama hızında kaydedilen, Fc/Fc+ 'ye göre düzenlenmiş voltogramlar. 125
Şekil 5.25: Perovskit/HTL mimarisinde büyütülmüş a)-b) perovskit; c)-d) p-O-ZnPc, e)-f) np-O-ZnPc ince filmlerin SEM görüntüleri. 128
Şekil 5.26: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/ HTL mimaride büyütülmüş a)-b) p-ZnPc; c)-d) asym-O-ZnPc, e)-f) asym-ZnPc ince filmlerin SEM görüntüleri. 129
Şekil 5.27: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/ HTL mimaride büyütülmüş a)-b) p-O-CuPc; c)-d) np-O-CuPc, e)-f) p-CuPc ince filmlerin SEM görüntüleri. 130
Şekil 5.28: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ alttaş üzerinde çıplak, spiro-OMeTAD ve ince film oluşturulan MPc'lerin temas açısı ölçümleri. 132
Şekil 5.29: Perovskit/HTL ince filmlerine ait absorbans spektrumları; a) simetrik-ZnPcs, b) asimetrik-ZnPcs, c) simetrik-CuPcs. 133
Şekil 5.30: Perovskit/HTL ince filmlerine ait PL ölçümleri (λex 460 nm); a) simetrik ZnPcs, b) asimetrik-ZnPcs, c)simetrik-CuPcs. 134
Şekil 5.31: FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag hücre eklem yapısında üretilen n-i-p tipi hücre mimarisi ve kullanılan MPc'ler. 134
Şekil 5.32: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/ HTL/Ag eklem yapısında, mezoporöz n-i-p tipi hücre mimarisi ve kullanılan MPc'ler. 135
Şekil 5.33: Farklı MAI:PbI_2 oranlarında ölçülen J-V karakteristikleri; a) perovskit, b) p-O-ZnPc, c) spiro-OMeTAD. 136
Şekil 5.34: MAI-PbI_2 tabanlı aygıtlarda en iyi sonuç elde edilen aygıtların IPCE spektrumları. 139
Şekil 5.35: Üretimi yapılan en yüksek verimli aygıtların empedans spektrumu. 140
Şekil 5.36: Hazırlanan aygıtların uzun dönem raf kararlılık testleri. 141
Şekil 5.37: Aynı eklem yapısına sahip üretilen FV hücrelerin enerji seviyeleri. 142
Şekil 5.38: asym-ZnPc kodlu maddeye ait farklı konsantrasyonlarda hazırlanan hücrelerin %PCE değişim histogramı. 143
Şekil 5.39: Perovskit/MPc, perovskit/spiro-OMeTAD ve perovskit filmlerin, a) kararlı hal PL, b) TRPL spektrumları. 144
Şekil 5.40: Farklı HTM-tabanlı en iyi verime sahip hücrelere ait J-V eğrileri. 145
Şekil 5.41: p-ZnPc ve spiro-OMeTAD'lı hücrelere ait tekrarlanabilirlik karakteristiği. 146
Şekil 5.42: p-ZnPc ve spiro-OMeTAD'lı hücrelere ait Nyquist eğrileri. 147
Şekil 5.43: Farklı HTM-tabanlı hücrelere ait %40-45 bağıl nemli dış ortam koşullarında raf-ömrü kararlılık profili. 148

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1: PSC'lerde HTL olarak kullanılan unSub-MPc'ler ve fotovoltaik parametreler.	19
Tablo 3.2: Geleneksel PSC hücrelerinde HTL olarak kullanılan tetra-substitüe, simetrik ve asimetrik MPc'lerin bant aralıkları, hücre mimarisi, kaplama kalınlığı ve fotovoltaik parametreler.	23
Tablo 4.1: Kullanılan kimyasalların isimleri, kısaltmaları ve Cas-No'ları	34
Tablo 4.2: Karakterizasyon ve hücre ölçümlerinde kullanılan cihazlar ve markaları	37
Tablo 5.1: UV-Vis spektrumlarında gözlemlenen λmax , ε ve log ε değerleri.	101
Tablo 5.2: ZnPcs'lerin farklı çözücülerde alınan UV-Vis ve floresans verileri.	106
Tablo 5.3: ZnPc bileşiklerinin THF ortamında fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.	113
Tablo 5.4: MPc'lerin elektrokimyasal özellikleri ve bant aralığı değerleri.	126
Tablo 5.5: Üretilen aygıtların performans parametreleri	137
Tablo 5.6: Üretilen filmlerin TRPL sonuçları.	145
Tablo 5.7: Üretilen FV aygıtlara ait performans parametreleri.	146

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden günümüze artan global nüfus, bilim ve teknoloji alanlarındaki gelişimler, günlük rutinlerimize entegre olan makine, ekipman ve cihazların hızla artmasına sebep olmuştur. Bu dinamik değişim beraberinde enerji ve küresel ısınma sorununu da getirmiştir. Günümüzde global enerji üretiminin büyük bir kısmı hala yenilenemez enerji kaynakları olarak sınıflandırılan fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fosil yakıtların çeşitli kaynaklardan çıkartılıp enerjiye dönüştürülmesi sürecinde, çevre için zararlı, küresel ısınmayı arttırıcı ve asit yağmurlarına sebep olan çeşitli gazlar açığa çıkarmaktadır. Açığa çıkan bu gazlar sera etkisine sebep olarak küresel ısınmayı arttırmaktadır. Hem küresel ısınmanın ulaştığı seviye hem de rezervlerin hızla tükenmesi temiz, yenilenebilir, çevre için duyarlı ve enerji verimliliği yüksek alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı daha da arttırmıştır **[1]**, **[2]**. Bu yüzden yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji üretimine dönük çalışmalar, çağımızın en önemli araştırma konuları arasındadır. Yenilenebilir enerji kaynakları; rüzgâr, güneş, hidrotermal, jeotermal, gelgit ve biyokütle olarak sıralanmaktadır.

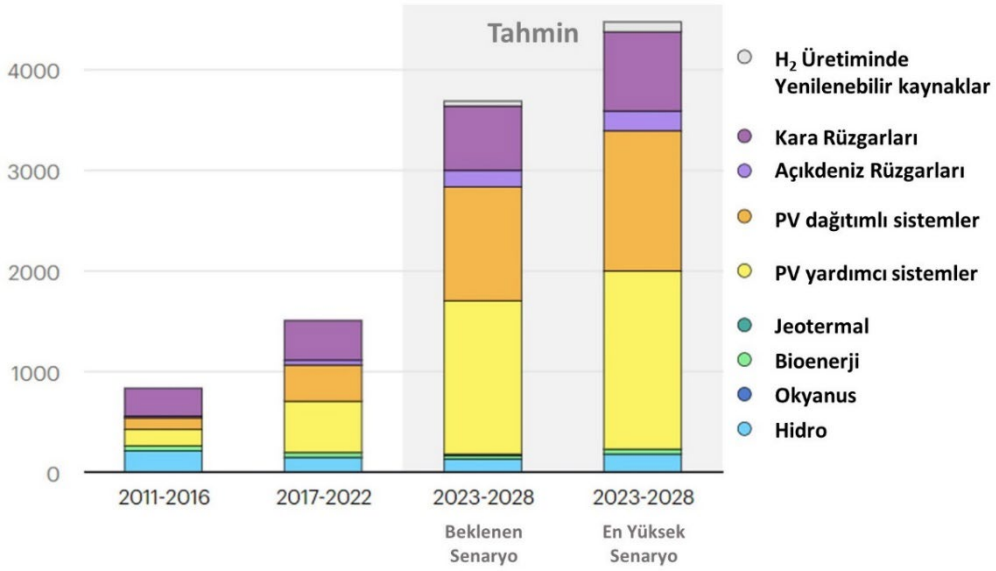


Şekil 1.1: Dünya enerji tüketiminin türlere göre dağılımı ve gelecek hedefleri.

2022 yılında Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) tarafından hazırlanan "Word Energy Transations" raporunda enerji tüketiminin türlere göre mevcut dağılımı ve gelecek hedeflerini gösteren grafik **Şekil. 1.1**'de verilmiştir **[3]**. Rapor göre; 2019

yılında yapılan enerji tüketiminin %21'lik kısmını doğrudan elektrik enerjisi tüketimi oluştururken, bu payın içerisindeki %26'lık kısmın yenilenebilir enerji kaynaklarından üretildiği görülmektedir. 2030 yılı hedefleri doğrultusunda bu oranın %30, 2050 yılında ise %51'e çıkarılması ön görülmektedir.

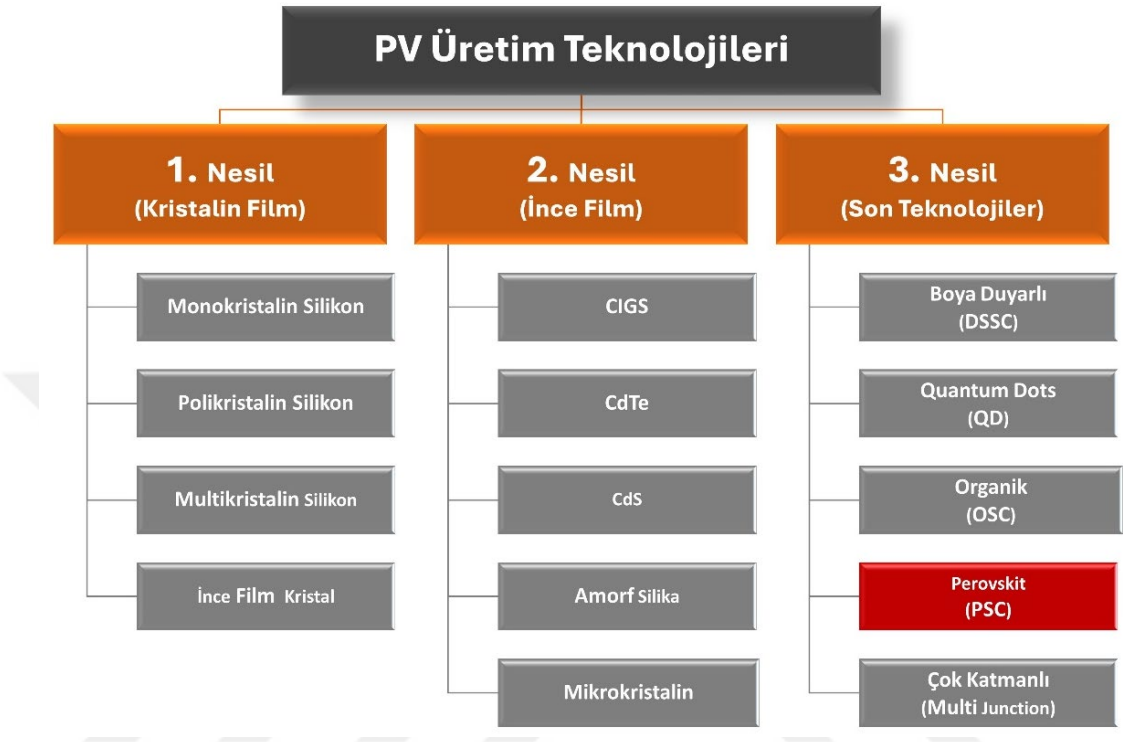
Dünya enerji tüketimi ve üretimi üzerine araştırmalar yapan bir diğer kuruluşta Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'dır. Bu kurum "Renewables2023" ismiyle, yenilenebilir enerji sektörünün mevcut durumu ve gelecek perspektifi üzerine kapsamlı bir rapor hazırlamıştır **[4]**. Bu rapora göre 2030 yılına kadar mevcut kurulu yenilenebilir enerji üretim kapasitesinin 3 katına ulaşması gerektiği ön görülmüştür. **Şekil 1.2**'de verilen yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen enerjinin 5 yıllık periyotlarla (mevcut, ön görülen) artış miktarlarını gösteren grafikte, özellikle fotovoltaiklerin (PV) yıllar içerisinde gösterdiği inanılmaz artış göze çarpmaktadır.



Şekil 1.2: Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen kapasite artışı.

Güneş; ulaşılabilirliği, evrenselliği, tükenmezliği ve çevre dostu olması nedeniyle tüm enerji kaynakları arasında en iyi seçenektir. PV hücreler ise elektron verici (n-tipi) ve elektron alıcı (p-tipi) malzemelerin eklem haline getirilmesiyle güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. PV hücre gelişimi alanındaki önemli sorun, en düşük üretim maliyetiyle mümkün olan en yüksek verimliliği elde edecek yöntemlerin geliştirilmesine olan ihtiyacın hala devam etmesidir. Güneş pili verimliliği, hücre içi enerji kayıplarını en aza indirecek şekilde sistemler tasarlayarak

sağlanmaktadır. 1954 yılında Bell laboratuvarlarında yapılan çalışmalar sonucunda, silikon bazlı ilk güneş hücresi üretimi ile başlayan süreçten günümüze, üretim tekniklerine göre güneş hücreleri 3 nesilde toplanmıştır **[5]**–**[7]** (**Şekil 1.3**).



Şekil 1.3: Üretim teknolojilerine göre PV hücre sınıflaması.

Birinci nesil güneş hücreleri; monokristalin silikon, polikristalin silikon, multikristalin silikon ve galyum arsenit (GaAs) temelli sistemlerdir. Silikon bazlı hücrelerin kullanım ömürleri yaklaşık 15-20 yıldır ve PV market payının %80'ini oluşturmaktadır **[8]**. Mevcut kurulu PV sistemleri içerisinde ise 1. Nesil hücreler %90'lık paya sahiptir. 1999 yılında laboratuvar ortamında %25 PCE ile üretimi sağlanmış ve günümüz teknolojileriyle monokristalin silikon %27.6'lık güç dönüşüm verimine (PCE) ulaşmıştır **[9]**.

İkinci nesil güneş hücreleri; bakır-indiyum-galyum-diselenid (CIGS), kadmiyum-tellür (CdTe), bakır-çinko-kalay-sülfür (CZTS), amorf silikon (a-Si) ve mikrokristalin (m-Si) temelli ince filmlerden oluşmaktadır. Bu nesilde en yüksek PCE değeri laboratuvar ortamında CIGS için %23.3'ya ulaşmıştır **[10]**. Fakat, çok yüksek üretim maliyetine sahip olmaları, stabilite sorunları ve sıcaklığa karşı dayanımlarının düşük olması bu neslin günümüzdeki en büyük dezavantajlarıdır **[7]**, **[8]**.

Üçüncü nesil güneş hücreleri; boya duyarlı (DSSC), kuantum nokta (QD), organik (OSC), perovskit ve çok katmanlı (Tandem) sistemlerden oluşmaktadır. Bu nesil amaca uygun, özel kimyasal bileşikler tasarlanarak oluşturulan sistemleri kapsamaktadır **[11]**, **[12]**. Kullanım alanı açısından bina kaplamalarından uzay çalışmalarına kadar geniş bir kısımda uygulanabilir olmaları en önemli özelliklerindendir. Neslin bazı üyeleri ucuz düşük verimli sistemlerden (DSSC, OSC) oluşurken, bazıları da pahalı yüksek verimli sistemlerden (çok katmanlı) oluşmaktadır. Mevcut PV pazarı içerisinde henüz yer edinememiş olmaları sebebiyle bazı kaynaklarda "yeni konseptler" olarak sınıflanmaktadır **[8]**. 3. Nesil güneş hücrelerinin türlere göre avantajlarını, dezavantajlarını ve uluslararası yenilenebilir enerji laboratuvarı (NREL) verilerine göre sertifikalı, laboratuvar ölçekli elde edilen en yüksek hücre verimlerine ait bilgiler **Şekil 1.4**'te verilmiştir **[13]**.



Şekil 1.4: 3. Nesil güneş hücrelerine ait kıyaslamalı bilgiler.

Bu nesilde perovskit tabanlı güneş hücreleri (PSCs) %26'yı aşan güç dönüşüm verimleri ile en fazla umut vaat eden, ilgi çeken ve araştırılan konulardan birisi haline gelmiştir **[14]**. PSCs en basit haliyle, FTO gibi saydam ve iletken bir alttaş üzerine sırasıyla; elektron iletim tabakası (ETL), perovskit tabakası, boşluk iletim tabakası (HTL) ve metal elektrot kaplanarak meydana gelmektedir. Her bir tabakanın hazırlanma koşulları, morfolojisi, kristal yapısı, tabaka ara yüzeyleri vb. parametreler hücre performansını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Perovskit tabakasının neme karşı duyarlılığı, oksijenden etkilenmesi ve ısıl kararsızlığı bu türün en büyük dezavantajlarıdır **[15]**.

HTL özellikle n-i-p mimaride, perovskit tabakasının üzerinde yer almasından dolayı, bir yandan iletim görevi görürken bir yandan da neme ve oksijene karşı bir kapsülleme tabakası olarak görev yapmaktadır. Yüksek verimli PSC'lerde HTL olarak 2,2′,7,7′-tetrakis(N,N-di-p-metoksifenilamin)9,9′-spiro-bi-floren (spiro-OMeTAD) oldukça yaygın kullanılmaktadır **[16]–[19]**. Spiro-OMeTAD'ın gerek maliyetli ve zor sentez prosedürü, gerekse yüksek verimlere çıkabilmek için hidroskopik özellik gösteren katkı materyalleriyle beraber kullanılması, kararlılığı olumsuz etkilemektedir. Bu durum da yüksek verimlere sahip hücrelerin ticarileşmesi önündeki en büyük engellerden birisidir. Dolayısıyla, spiro-OMeTAD'a alternatif olabilecek yüksek yük hareketliliğine sahip, maliyet etkin, kolay sentezlenebilen, kararlılığı yüksek HTL malzemelerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Ftalosiyanin (Pcs) bileşikleri ısıl ve kimyasal kararlıkları, mükemmel boşluk taşıma özellikleri, sentezlerinin özel koşullar gerektirmemesi, optik ve elektriksel özelliklerinin, metal merkezi ve makrosiklik halka üzerinden sübstitüe edilerek (periferal, non-periferal, tetra, okta ve aksiyel vb) ayarlanabilmesi, HTL materyali olarak kullanımlarına olanak sağlamaktadır. Özellikle CuPc ve ZnPc türevleri, HTL olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır **[20]**–**[23]**.

Tez kapsamında PSCs'lerde HTL olarak kullanılabilecek; 2 adet tert-butil grupları ile modifiye edilmiş trifenilamin (TPA) türevi (R1 ve R2), 3 adet TPA sübstitüe dinitril (PN1, PN2 ve PN3) sentezlenerek, toplamda 8 adet metalliftalosiyanin (MPc) sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bunlar 2 farklı hücre mimarisindeki perovskit güneş hücrelerinde HTL olarak kullanılarak, aygıt performansları; I-V karakteristikleri, kuantum IPCE spektrumları, EIS ölçümleri, raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Perovskit Güneş Hücreleri

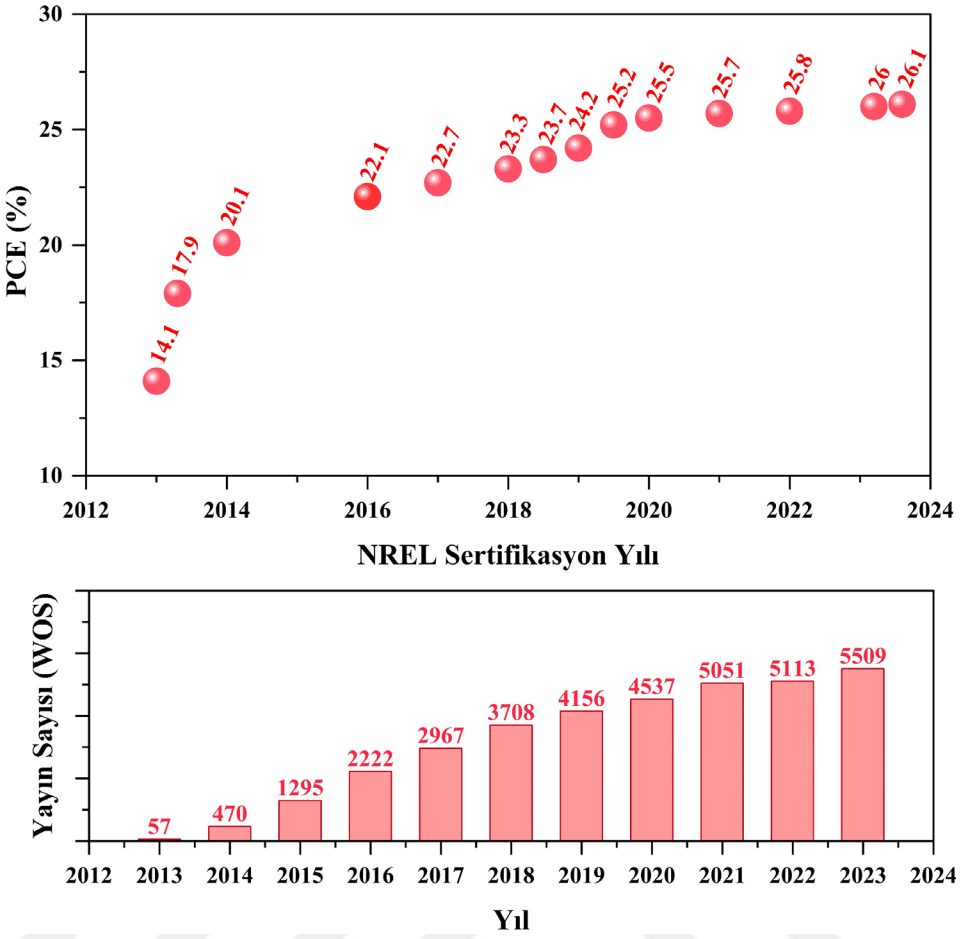
Perovskit aslında ABX_3 genel formülü ile gösterilen, 1839'da mineralog Gustav Rose tarafından Ural dağlarında keşfedilmiş, oksit mineraller kategorisinde yer alan kristal örgü türüdür. Perovskit yapıları, doğada bulunabildiği gibi laboratuvar ortamında da sentezlenerek iletkenden yalıtkana kadar çeşitli özellik gösterebilirler.

1839'dan 2009'a kadarki süreçte perovskit yapılarının PV aygıtlarda kullanımı üzerine hiçbir çalışma yapılmamıştır. 2009 yılında Kojima ve ark. tarafından $CH_3NH_3PbI_3$ ($MAPbI_3$) ve $CH_3NH_3PbBr_3$ ($MAPbBr_3$), PbI_3 ($MAPbI_3$) ve $CH_3NH_3PbBr_3$ ($MAPbBr_3$) organo-metal halit perovskit yapıları DSSC çalışmalarında, foto-duyarlaştırıcı olarak kullanılarak %3.8 güç dönüşüm verimi (PCE) elde edilmiştir. Bu hücrelerde kullanılan sıvı elektrolitlerin, hücre stabilitesinin birkaç dakika içerisinde bozduğu belirlenmiştir **[24]**.

Im ve ark. 2011 yılında, TiO_2 üzerinde uygun şartlar altında, döndürerek kaplama yoluyla, $MAPbI_2$ ile duyarlaştırılmış kuantum noktalar hazırlayarak PCE değerini %6.54'e çıkarmayı başarmıştır. Elde edilen bu verim o zamanın en iyi inorganik QD'lar arasında yer almaktadır **[25]**.

2012 yılında Kim ve ark. katı-hal PSCs hücresi tasarlamış ve HTL olarak spiro-OMeTAD, absorplayıcı tabaka olarak mesoporöz-TiO_2 üzerine kaplanmış $MAPbI_3$ kullanarak PCE değerini %9.7'ye çıkartmayı başarmıştır **[16]**. Bu çalışmalar sayesinde, görünür bölge spektrumunun geniş bir bölgesinde absorpsiyon yapabilen, yüksek soğurum katsayısına sahip PSCs'ler 3. nesil güneş hücrelerin alt grubu olarak yerini almıştır.

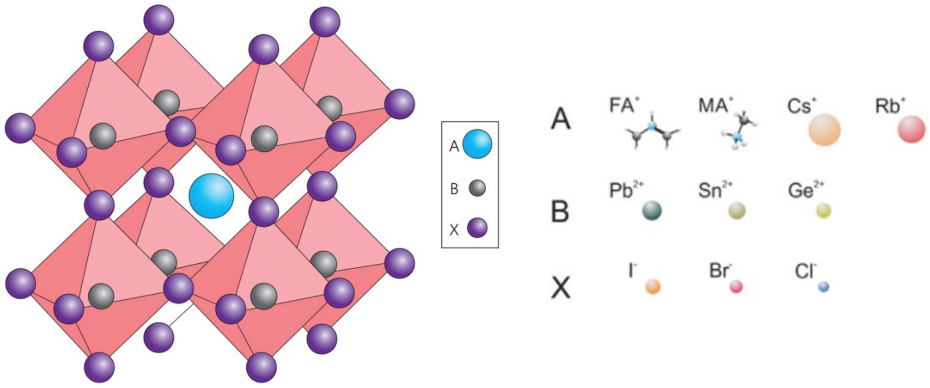
2009'dan bu yana geçen 15 yıllık süreçte PSCs verimleri çok hızlı gelişmiş ve %26.1 seviyesine ulaşmıştır. 2014 yılında NREL tarafından perovskit tipi hücreler için sertifikasyon verilmeye başlanmıştır. Sertifikasyon alınan en yüksek hücre performanslarının ve bu alanda kaliteli dergilerde yayınlanan yayın sayısının (WOS, SCI-expanded) yıllara göre değişimini gösteren grafikler **Şekil 2.1**'de verilmiştir **[13]**. Bu grafiklerden de anlaşılacağı gibi perovskit tipi hücreler hem bilim camiasında hem de PV sektöründe oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir.



Şekil 2.1: 2013-2023 yılları arasında NREL sertifikasyonu alan en yüksek PSCs verimleri ve SCI-expanded dergilerde yayınlanan akademik yayın sayısı.

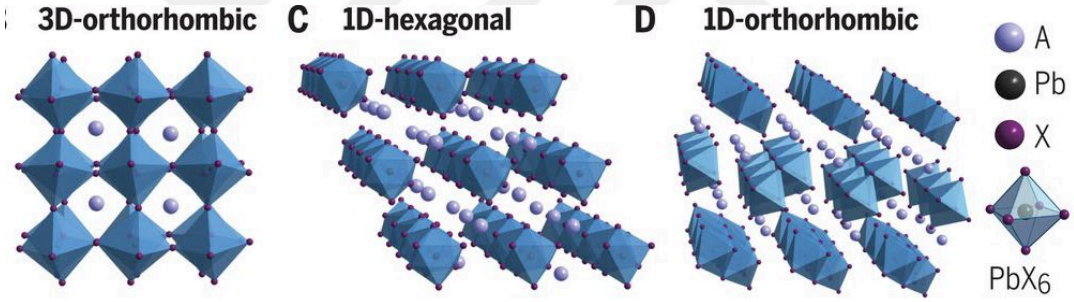
2.1.1. Perovskit Yapısı

Perovskit ABX_3 kristal yapısında bulunan bir mineraldir. Bu yapı; "A" organik/inorganik büyük katyon (metil amonyum (MA^+), formamidinyum (FA^+) ya da Cs^+, Rb^+), "B" metalik katyon (Pb^{2+} , Sn^{2+}, Ge^{2+}), "X" ise halit iyonu (Cl^-, Br^- ve I^-) olacak şekilde bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Ana motif, oktahedral (O_h) geometriye sahip "BX_6" yapısının köşelere yerleşerek kübik bir birim hücre oluşturması ile meydana gelmektedir. Arada kalan boşluklara "A" katyonu ya da katyonları yerleşerek 3 boyutlu (3D) kristal örgüyü tamamlamaktadır **[26]**, **[27]**. Kristal yapıya ait gösterim **Şekil 2.2**'de verilmiştir.



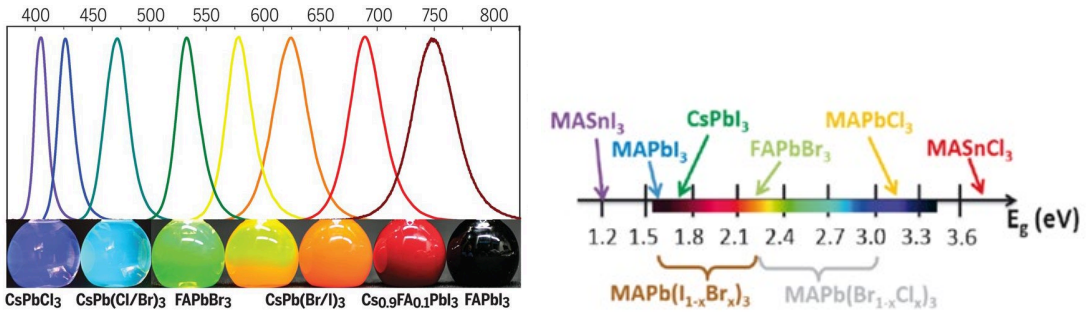
Şekil 2.2: PSC'lerde kullanılan perovskitlerin kristal yapısı.

Perovskit kristal yapısı oluşturulurken seçilen anyon, katyon ve halit türüne, ince film oluşumu sırasında uygulanan sıcaklık, kaplama yöntemi, ekleme sırası ve daha birçok parametreye göre farklı polimorflara sahip kristaller elde edilebilmektedir. Bu yapılardan en çok karşılaşılanlar **Şekil 2.3**'te verilmiştir **[28]**, **[29]**.



Şekil 2.3: Perovskit yapılarının en çok karşılaşılan polimorfları.

Perovskit yapısının sadece 3D polimorfları, kübik veya kısmen bozulmuş türleri (kübik, ortorombik ve tetrahedral), PbX_6 çerçevesinde mümkün olan en geniş elektronik delokalizasyonu sağlamaktadır. Buna bağlı olarak yarı iletken özellikleri ve absorpsiyonları da değişim göstermektedir. **Şekil 2.4**'te PSC'ler için kullanıma uygun perovskitlerin değişen absorpsiyon spektrumları ve bant aralıkları verilmiştir. PbX_3 yapısının yüz veya kenar paylaşımındaki farklanmaları, 1D polimorfların meydana gelmesini sağlayabilmektedir. Bu polimorflar, ABX_3 örgü yapısında bulunmalarına rağmen çok daha büyük bant aralıkları ve zayıf elektron aktarımları nedeniyle PSCs için uygun yarı iletkenler değildir **[15]**, **[30]**.

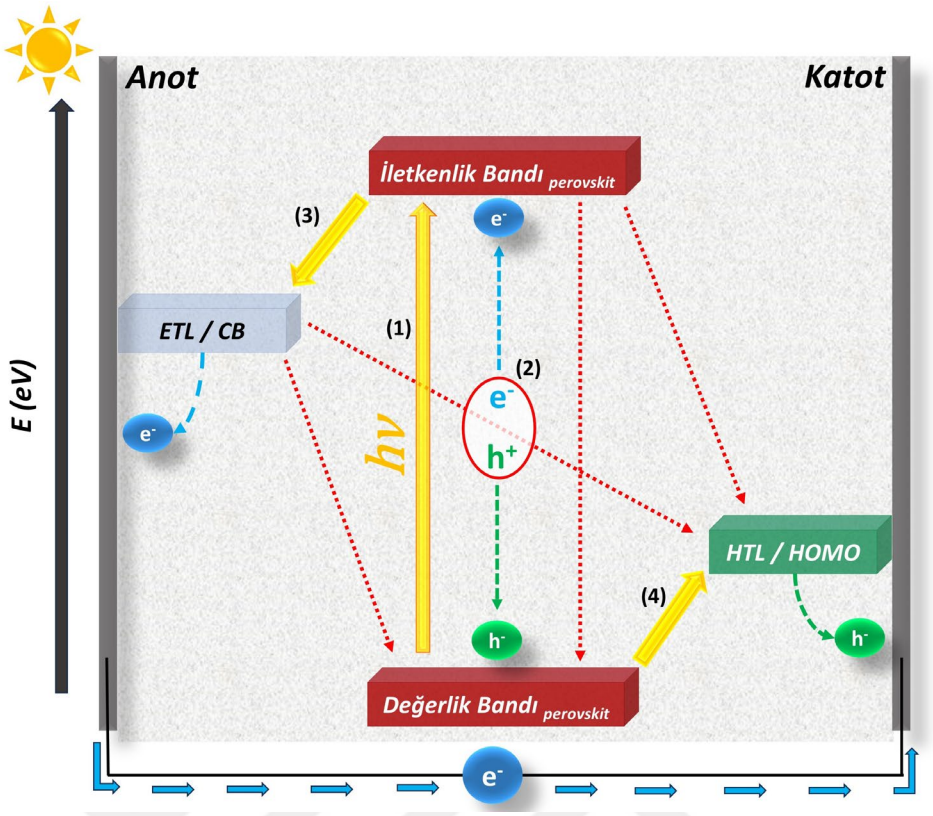


Şekil 2.4: Farklı perovskit yapılarının absorbans ve band aralıkları.

Perovskitlerin yüksek soğurum katsayılarına, doğrudan ve ayarlanabilir optik bant boşluğuna sahip olmaları **[31]**, **[32]**, PV uygulamalarda kullanımını sağlayan en temel özelliğidir. Silisyum tipi güneş hücrelerinde fotonun soğurulmasını arttırılmak için kalın ve yüksek maliyetli katmanlar oluşturulurken, perovskitlerin düşük maliyetli ince film kaplamaları, yüksek miktarda fotonun soğurulmasına olanak tanımaktadır. Bunun yanı sıra yüksek taşıyıcı mobilite **[33]**, uzun difüzyon boşlukları, yüksek dielektrik sabiti ve düşük eksiton bağlama enerjisine sahip olmaları, PV aygıtlardaki rekombinasyon kayıplarını azaltırken, serbest eksiton-boşluk çiftinin oluşumunu sağlamaktadır **[33]**, **[34]**. Perovskitlerin mükemmel optoelektronik özelliklerinin yanı sıra ucuz materyaller olması, çözetiden kolayca işlenebilmeleri ve hatta esnek cihazlarda bile kullanımlarının uygunluğu en önemli avantajlarını oluşturmaktadır **[35]**, **[36]**.

2.1.2. Perovskit Güneş Hücresi Çalışma Prensibi

En basit haliyle PSC; ITO veya FTO gibi saydam bir iletken, bu iletken üzerinde oluşturulan elektron iletim tabakası (ETL), perovskit tabakası, boşluk iletim tabakası (HTL) ve metal elektrottan oluşur. DSSC çalışma prensibini bilmek PSC çalışma prensibini anlamada kolaylık sağlasa da çalışma prensipleri birbirinden farklıdır **[15]**. Işığın aygıt üzerine düşmesi ile başlayan süreçte; DSSC'lerde ışığı toplamak için boya/yarı iletken sınırı kullanılırken, PSC'lerde fotovoltaik hareketliliği perovskit tabakası sağlayarak ışık emici olarak davranır ve eksiton-boşluk çiftini oluşturur. PSC'lerin çalışma prensibini gösteren diyagram **Şekil 2.5**'te verilmiştir.



Şekil 2.5: Perovskit güneş hücresi çalışma prensibi.

Fotonun hücreye düşmesiyle başlayan süreç 3 basamakta açıklanabilir;

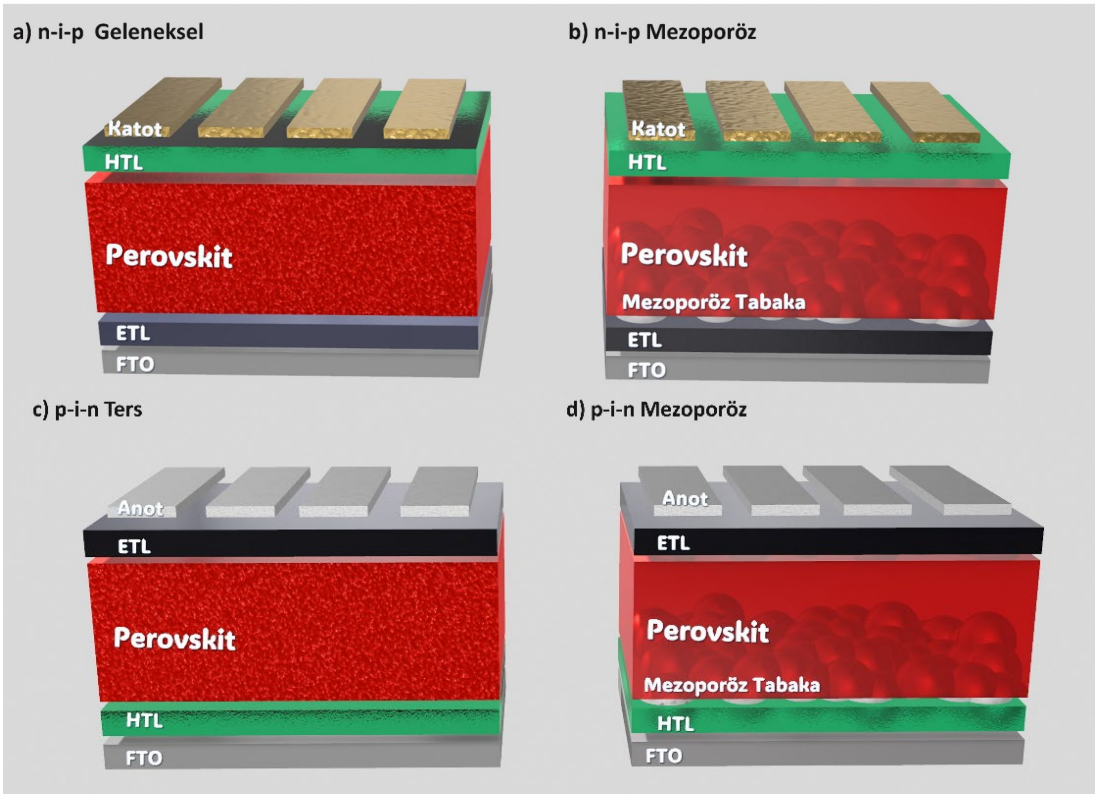
- Fotonun emilimi ile elektron-boşluk üretimi
- Yük transferi
- Yük toplama

Güneş ışığı hücreye ulaştığında, fotonlar perovskit tabakası tarafından soğurulur (1), ETL/perovskit ara yüzey sınırında eksiton oluşur. Eksiton ayrılması (2); bantlar arası ya da kusurlar aracılığıyla gerçekleşebilir. Ayrılma sonucunda oluşan elektron perovskitin iletkenlik bandına doğru hareket eder ve ardından ETL tabakasına (3) oradan da çalışma elektroduna (anoda) doğru hareketine devam eder. Eş zamanlı olarak elektron ayrılması sonucunda perovskitin değerlik bandında oluşan artı yüklü boşluk önce HTL katmanına (4) daha sonra katot olarak kullanılan karşıt elektrot (genellikle metal kontakt) üzerine hareketine devam eder. Sonunda elektronlar ve delik, ilgili kontaktalar aracılığıyla toplanarak enerjilerini dış devreye iletir ve foto-akım oluşturur **[15]**, **[22]**. **Şekil 2.5**'te kırmızı kesikli oklar yardımıyla hücre performansını olumsuz etkileyen, eksiton ayrılma sürecinde yaşanan radiyatif ve non-

radiyatif foto-jenerasyon rekombinasyonlarını, geri elektron transferlerini, HTL/perovskit ara yüzeyinde oluşabilecek delik transferini, uygun perovskit film oluşumu sağlanamayan durumlarda ETL/HTL arayüzeyinde oluşabilecek şarj rekombinasyonlarını göstermektedir **[34]**, **[37]**, **[38]**. Bu geçişler PSC'lerde güç dönüşüm veriminin düşmesine sebep olmaktadır.

2.1.3. Perovskit Güneş Hücresi Mimarileri

Literatüre bakıldığında perovskitlerin soğurucu tabaka olarak PV aygıtlarda kullanımlarına ait farklı mimariler göze çarpmaktadır. Perovskit tabakası *"Ambipolar"* yük taşıma özelliğinden dolayı, n-tipi yarı iletken p-tipi yarı iletken özellik gösteren tabakalar arasında her iki yönde yük taşıyabilmektedir **[39]**, **[40]**. Bunun soncunda çalışmalar; geleneksel (düzlemsel) hücre mimarisi olarak adlandırılan n-i-p tipi mimari ve ters mimari olarak geçen p-i-n tipi mimariler kullanılarak başlamıştır. Fakat hücre mimarilerinin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. **Şekil 2.6**'da yaygın olarak kullanılan hücre mimarilerine ait şematik gösterimler verilmiştir.



Şekil 2.6: PSC'lerde yaygın olarak kullanılan hücre mimarilerinin şematik gösterimi.

Geleneksel mimaride üretilen aygıtlarda, TiO_2, ZnO ve SnO_2 yaygın olarak kullanılan ETL tabakası malzemeleridir. Ancak, TiO_2'nin kullanıldığı aygıtların hem verimleri düşüktür hem de aygıtlar kararlı değildir. Bu aygıtlarda verimin düşük olmasının nedeni; TiO_2'in (c-TiO_2) bant uyumsuzluğu ve dolayısıyla ETL/perovskit ara yüzeyinde, elektron transferinin düşük olmasıdır **[37]**. c-TiO_2 yüzeyinde adsorplanmış oksijenin özellikle güneş spektrumundaki UV ışığa maruz kaldığında desorbe olması ve böylece derin elektronik tuzakların (pin-hole ya da iğne-delik) oluşmasından dolayıdır. Bu tuzaklar, fotoelektronlar için rekombinasyon merkezi olarak işlev görerek, fotovoltaik hücrenin akım-gerilim (J-V) karakteristiğinde histerezise neden olmaktadır. **[31]**. Bu alanda yapılan çalışma sayısı arttıkça, c-TiO_2'den kaynaklanan dezavantajların, mezoporoz mimari ile aşılabileceği anlaşılmıştır fakat, m-TiO_2 üretimi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğinden maliyet arttırıcı bir etken oluşturmuştur. Ters mimaride ise HTL olarak genellikle inorganik malzemeler kullanılmakta ve bu tabakanın üzerine kusursuz ince filmler büyütmenin oldukça problem teşkil etmesi bu türün en göze çarpan dezavantajıdır.

2.1.4. Boşluk İletim Tabakası (HTL) ve Özellikleri

PSC'lerde elektron iletim tabakaları (ETL) ve boşluk iletim tabakaları (HTL) hücre mimarisi fark etmeksizin, perovskit/ETL ya da perovskit/HTL ara yüzlerini oluşturarak, meydana gelebilecek rekombinasyonları engellemek üzere görev yapmaktadır. Bu yüzden hücrede güç dönüşüm verimini arttırıcı görev yapan önemli katmanlardır. Geleneksel hücre mimarisinde HTL tabakası, boşlukları taşıma ve yüklerin yeniden birleşmesini engellemek için elektronları bloke etmenin yanı sıra perovskit tabakasının nem ve oksijen ile bozulmasını önlemek için bir kapsülleme tabakası olarak da görev yaparlar **[41]**, **[42]**.

HTL olarak kullanılan malzemeler inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılabilir. İnorganik; NiOx, CuO ve Cu_2O malzemeleri HTL olarak test edilmiş ancak arzu edilen verim seviyelerine ulaşılamamıştır. PSC hücrelerde en yüksek verimler HLT olarak spiro-OMeTAD ve polytertiaryarylamine (PTAA) kullanıldığı yapılarda gözlemlenmiştir. Fakat bu malzemeler, saflaştırılması, karmaşık sentez metodları ve pahalı üretimlerinden dolayı büyük ölçekli üretimler için uygun olmayan bileşiklerdir. Bununla birlikte düşük iletkenlik özelliği gösterdiklerinden dolayı HTL olarak

kullanımlarında; lityum-bis(trifloromethilsülfonil)imit (LiTFSI) ve 4-tert-bütilpridin (tBP) gibi iletkenlik özelliklerini arttırıcı katkı maddelerine ihtiyaç vardır. Bu durum maliyeti daha fazla arttırdığından seri üretim için uygun değildir. Bu yüzden spiro-OMeTAD'a alternatif olabilecek yapıların sentezlenmesi üzerine arayışlar başlamıştır **[15]**, **[22]**. Organik moleküller, polimerler ve inorganik tuzlar gibi alternatif HTL olabilecek yeni moleküller geliştirmeye yönelik birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Fakat elde edilen sonuçlar içerisinde spiro-OMeTAD ile elde edilen güç dönüşüm verimine yakın HTL'ler oldukça azdır. Bu yüzden alternatif HTL materyalleri kullanarak yüksek verimli hücre üretimi hala araştırılan konulardan birisidir. İdeal bir HTL malzemenin sahip olması gereken bazı özellikler aşağıda listelenmiştir **[22]**, **[43]**–**[45]**.

- Termal ve fotokimyasal kararlılık,
- Perovskit ile uyumlu HOMO seviyesi,
- Yüksek delik hareketliliği,
- Yüksek çözünürlük,
- Hidrofobik özellik,
- LiTFSI ve tBP gibi katkı malzemesi ilavesiz yüksek iletkenlik,
- Kolay ulaşılabilir malzemeler ile ucuz sentez metodlar

Küçük moleküller, katkı malzemesi içermeyen HTM'ler, ara katmanlar, organik-inorganik hibrit HTM'ler veya perovskit kristallerinin oluşumunu iyileştirmek için katkı maddeleri gibi gerekli özellikleri sağlamak için kolaylıkla modifiye edilebilir yapılardır **[22]**, **[23]**. Hedef moleküllerde, istenilen morfolojik özelliklere sahip ince bir film oluşturulması da aşılması gereken zorluklardan birisidir. Bu kapsamda, aromatik heterosiklik bileşikler olan ftalosiyanin (Pcs) yapıları, spiro-OMeTAD'a alternatif olabilecek π konjuge sistem tabanlı moleküller arasında yer alır.

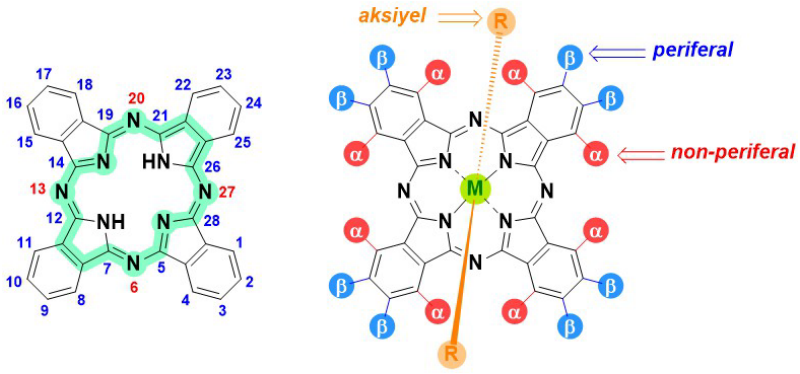
2.2. Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninlerin keşfi, 1907 yılında Tcherniac ve Braun'un çalışmaları sırasında tesadüfi olarak çözünmeyen, mavi-yeşil renkli bir katının oluşumuna kadar dayansa da yapı karakterizasyonu 1934 yılına kadar yapılamamıştır **[46]**. "Ftalosiyanin" isminin literatüre kazandırılması, 1934 yılında Sir Reginald Linstead'in demir ftalosiyaninin kimyasal ve yapısal özelliklerini karakterize etmesiyle gerçekleşmiştir **[47]**.

1930'lar ile 1950'ler arasında Ftalosiyanin (Pc) bileşiklerinin; X-ışını spektrumu, indirgeme, yükseltgenme ve absorpsiyon davranışları gibi pek çok fiziksel özellikleri incelenmiştir. 1960'lardan günümüze, Pc bileşiklerinin pigmantasyonları, iletkenlikleri, termal ve kimyasal stabiliteleri sayesinde, çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanım alanına sahip hale gelerek koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yer edinmiştir.

Ftalosiyaninler azot atomları ile köprülenmiş dört iminoizoindolin biriminden oluşan, 18 adet delokalize π elektronuna sahip makrosiklik yapılardır. Pc'lerin π konjuge sistem oluşturması yapılara yüksek termal ve kimyasal kararlılık sağlarken **[22]**, **[23]**, güneş spektrumunun kırmızı/yakın-kızılötesi (NIR) bölgesinde yoğun absorpsiyona neden olmaktadır. Pc bileşikleri, 350 nm civarında Soret ve 670 nm civarında Q bandı olarak adlandırılan iki bölgede absorpsiyon yaparlar. Pc yapıları için karakteristik olan bu piklerden Q bandı 300.000 $M^{-1}cm^{-1}$'e kadar çıkabilen yüksek molar ekstitisyon katsayısına sahiptir. Ftalosiyanin halkasına ait genel yapı, numaralandırma ve substittüsyon pozisyonlarına ait görsel **Şekil 2.7**'de verilmiştir.

Pc'ler, hem serbest formda (H_2Pc) hem de metal kompleksleri (MPc) şeklinde bulunabilirler. Makrosiklik Pc halkası ile etkileşime girebilen 70 farklı element mevcuttur **[48]**. Bunlardan bazıları (Si, Ti vb) aksiyel pozisyondan farklı gruplarla sübstitüe edilebilme özelliklerine de sahiptir. Ftalosiyanin halkasına periferal (β), non-periferal (α) pozisyonlardan fonksiyonlandırılarak; tetra ve okta sübstitüe gruplar içeren, simetrik, asimetrik, sandviç gibi değişik yapılarda amaca uygun bileşikler tasarlanabilmektedir.

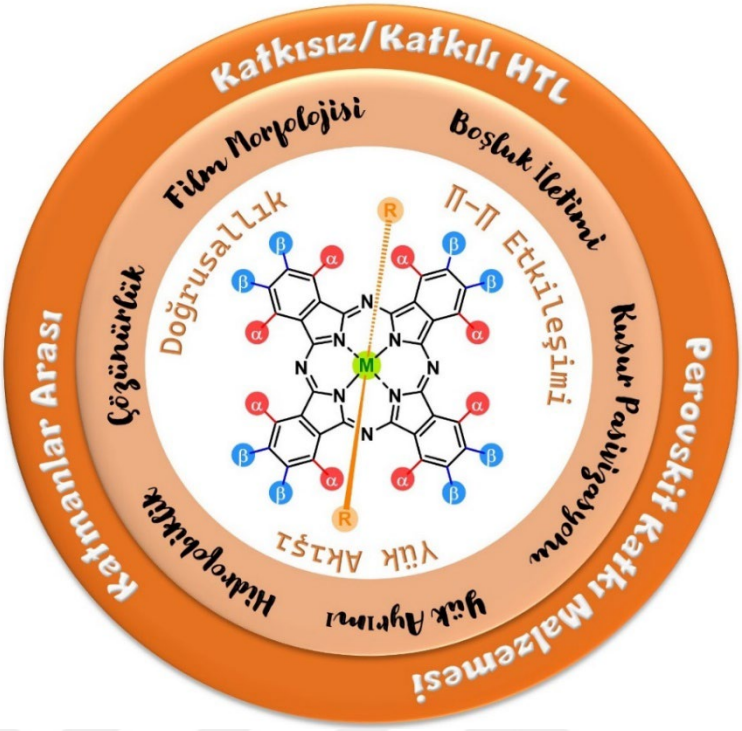


Şekil 2.7: Ftalosiyanin bileşiklerinin genel yapısı, numaralandırılması ve fonksiyonel grup konumları.

Hedef moleküllerin gerek kolay sentez metodları ile elde edilebilmesine olanak sağlaması, gerekse fiziksel optik özelliklerinin değiştirilebilir olması ftalosiyanin bileşiklerinin pek çok farklı alanda uygulanabilir olmalarını sağlamıştır. Bu uygulamalar arasında boyar maddeler ve pigmentler, fotokataliz, foto-dinamik terapi (PDT), kimyasal sensörler, tek molekül manyetikleri ve organik fotovoltaikler (OPV'ler), ince film transistörler (OTFT'ler), ışık yayan diyotlar (OLED'ler), boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC'ler) ve PSC'ler gibi elektronik cihazlardaki aktif malzemeler bulunmaktadır **[49]**–**[54]**. Son yıllarda Pc moleküllerinin π-π etkileşimlerine odaklanarak, elektron verici-alıcı (D-A) sistemler ve kovalent organik çerçeveler (COFs) tasarımına yönelik çalışmalar oldukça ilgi çekmiştir. Bu stratejiler, ince filmler, nanoparçacıklar ve diğer düzenli yoğun maddeler şeklinde yeni Pc tabanlı malzemelerin eldesini mümkün kılmaktadır. Tasarlanan bileşikler, pratik ve potansiyel uygulamalara sahip cihazların üretimi için gelecek vadetmektedir **[55]**–**[59]**.

2.3. Perovskit Güneş Hücreleri ve Ftalosiyaninler

Yüksek verimli PSC'lerde genellikle PEDOT:PSS, PTAA veya spiro-OMeTAD gibi geleneksel HTM'ler kullanılsa da bu maddelerin yüksek maliyet, zor ve uzun sentez prosedürleri, neme karşı duyarlılık ve katkı malzemesi gereksinimi gibi ciddi dezavantajları mevcuttur. Bu sorunlar Pcs bileşikleri kullanımıyla aşılabilir, çünkü yüksek termal kararlılık, hidrofobik davranış, yüksek delik hareketliliği ve iletkenlik gibi özelliklere sahiptir. Pc bileşiklerinin özellikleri ve perovskit güneş hücrelerinde kullanım yerleri ve hücre performanslarına katkılarını gösteren görsel **Şekil 2.8**'de verilmiştir.



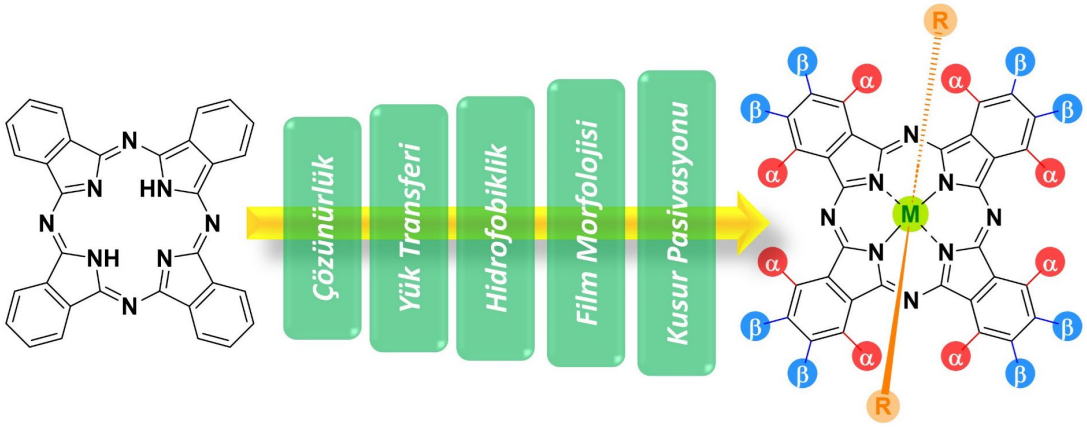
Şekil 2.8: PSC'lerde ftalosiyaninlerin kullanım yerleri ve özellikleri.

Ftalosiyaninler, perovskit güneş hücrelerinde HTM, ara katman düzenleyici, absorban film veya spiro-MeTAD'a katkı ilavesi olarak ters ya da geleneksel hücre mimarisinde kullanılabilirler. Ters hücre mimarisinde (p–i–n) tasarlanan aygıtlarda, genellikle perovskit tabakasının film oluşumuna katkı sağlayıcı materyaller olarak yer alırken, geleneksel hücre mimarisine (n-i-p) ise HTL materyali olarak kullanıma uygundurlar. Ayrıca uygun gruplarla fonksiyonlandırıldıkları zaman perovskit üzerine bir ara katman olarak da kullanılabilirler. Pc türevleri perovskit tabakasına katkı maddesi olarak kullanıldığında, film kristalliğini artırarak yüzeyindeki hata oluşumunu azaltır.

HTL malzemesi olarak n-i-p mimaride MPc'ler kullanıldığında, yapıya uzun süreli termal ve kimyasal kararlılık, foto-stabilite özellikleri sağlarken yüzeyi kaplayarak kapsülleme görevi gördükleri için neme ve oksijene dayanıklılıkta sağlarlar. Kullanım yerine göre benzersiz özellikler sergilediklerinden dolayı, Pc bileşikleri son zamanlarda perovskit ile ilgili çalışmalarda büyük ilgi çekmiştir **[20]**, **[60]** .

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Başlangıçta, unSub-MPc'ler HTM olarak kullanılmaya başlanmıştır. Düşük çözünürlük, kusurlu film oluşturma ve düşük delik taşıma gibi sorunlarla karşılaşılmıştır. Bu problemler düşük açık devre voltajı (V_{OC}) ve dolum faktörü (FF) sergileyerek güç dönüşüm veriminin artmasını engelleyici sorunlara sebep olmuştur. Daha kaliteli ve kusursuz filmer elde etmek amacıyla farklı yaklaşımlarla üretim teknikleri geliştirme üzerine çalışmalar da hala devam etmektedir. Bu çalışmalar sayesinde unSub-MPc bileşikleri kullanılarak üretilen aygıtların PCE değerleri belirli bir seviyeye kadar iyileşmiştir. Bir yandan unSub-MPc yapılarının film oluşturma şartları ve teknikleri araştırılırken diğer bir yandan da yüksek çözünürlüğe sahip, ucuz kaplama teknikleriyle film oluşumu sağlayabilen MPc'ler üzerinde çalışmalara başlanmıştır. Bu kapsamda; tetra-sübstitüe veya okta-sübstitüe Pcs'lerin alkil zincirleri, difenilamin (DPA), trifenilamin (TPA), tiyo-fen vb. fonksiyonel gruba sahip simetrik ve asimetrik MPc'ler HTL olarak n-i-p ve mezoporöz n-i-p hücre mimarisinde çalışılmıştır. PSC'lerde donör-akseptör (D-A) özellikleri, enerji seviyesi optimizasyonu, kusur pasivasyonu, katkısız ve katkısız HTM'ler, farklı çözücülerde çözünürlük, gelişmiş film morfolojisi vb. gibi birçok yeni özellik sergileyebilen bileşikler araştırılmıştır. Sübstitüe gruplarla fonksiyonlandırılan MPc yapılarının, PSC aygıtlarda geliştirebildiği parametreleri gösteren şema **Şekil 3.1**'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Tasarım değişimi ile perovskit hücreye kazandırılan özellikler.

HTL tabakası, n-i-p cihazlarda perovskit katmanının üstünde kullanıldığı için hassas perovskit ile doğrudan temas halinde bulunur ve hücre performansı için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, Pc bileşiklerinin, merkezlerini, sübstitüe grupların konumlarını ve sayısını değiştirerek, π-konjugasyonunda meydana gelen farklılıkların, boşluk çıkarma ve hücre içi yük akışın arttırılması üzerine etkileri araştırılmıştır. Tasarlanan MPc'lerin organik çözücülerde çözünürlük, film morfolojileri, hidrofobiklik, yük çıkarma, kusur pasivasyonu, perovskit kristalizasyonu ve delik hareketliliği gibi özelliklerin iyileştirilmesi üzerine pek çok çalışma literatüre kazandırılmıştır.

Bu kısımda, tezin esas amacı geleneksel hücre mimarisinde TPA gruplarıyla sübstitüe edilmiş, ftalosiyanin türevlerinin HTL olarak kullanabilirliğinin incelenmesi olduğu için sadece n-i-p ve mezoporöz n-i-p hücre mimarisi üzerine Pc türevleri kullanılarak yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar 2 ana kısımda toplanarak tartışılmıştır.

3.1. Non-sübstitüe Ftalosiyanin Türevleri

Non-sübstitüe metalli ftalosiyanin yapıları (unSub-MPc), kolaylıkla π- π etkileşimleri yaparak bir araya gelebilirler ve bu durum yüksek delik mobilitesine ve iletkenliğine sebep olarak yüksek performanslı PSC üretebilmeye olanak sağlar. Fakat bu bileşiklerin çözünürlükler oldukça düşüktür. Klorobenzen (PhCl) ve diklorobenzen gibi organik çözücülerde neredeyse çözünmezler. Bu yüzden perovskit üzerine maliyetli bir üretim tekniği olan buhar evaporasyon ile uygulamaya olanak sağlamaktadır. PSC'lerde HTL olarak kullanımına yönelik ilk çalışma Kumar ve ark. tarafından 2014 yılında gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak da satışı olan unSub-CuPc perovskit yüzeyinde buhar evaporasyon yöntemiyle büyütülerek, FTO/TiO_2/$CH_3NH_3PbCl_xI_{3-x}$/CuPc/Au eklem yapısında, n-i-p tipi hücreler üretilmiş ve güç dönüşüm verimi (PCE) %5.0 olarak ölçülmüştür **[61]**.

Torabi ve grubu 2018 yılında, unSub-CuPc'nin buhar evaporasyon işlemi sırasında substratı 100 ± 5 °C'ye ısıtarak, perovskit yüzeyinde iğne benzeri bir yapıya sahip bir ince film kaplama elde etmiştir. Mezoskopik n-i-p mimariye sahip bu aygıtta güç dönüşüm veriminin %14.89 olarak belirlenmesi, perovskit/HTM arayüzeyinde geniş bir yüzey alanı oluşturarak daha yüksek bir delik çıkarma yeteneğine sebep olması şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen bu yüksek verim ve cihaz kararlılığında meydana

gelen artışı, katkı malzemesi kullanmadan üretim konusuna daha fazla dikkat çekmiştir.

UnSub-MPc bileşikleri ile yapılan çalışmalarda PCE değerleri %5 ile başlamış ve %21.25'e kadar çıkmıştır.20015'ten günümüze farklı metal merkeze sahip (Zn, Cu, Ti, Ni) unSubs-MPc bileşikleri kullanılarak farklı formlarda HTL'ler buhar evaporasyon yöntemi kullanılarak perovskit üzerinde ince filmler elde edilmiştir. Seçilen yayınlara ait fotovoltaik parametreler ve hücre mimarileri **Tablo 3.1**'de verilmiştir.

Tablo 3.1: PSC'lerde HTL olarak kullanılan unSub-MPc türevlerine ait fotovoltaik parametreler.

Mimari	**HTM**	**V_{OC} (V)**	**J_{SC} (mA cm^{-2})**	**FF**	**PCE (%)**	**Ref.**
meso-n-i-p	CuPc	0.75	16.3	0.40	5.0	**[61]**
n–i–p	CuPc	1.04	19.13	0.78	15.42	**[62]**
meso-n-i-p	Nanoçubuk CuPc	1.05	20.8	0.74	16.1	**[63]**
meso-n-i-p	İğne CuPc	1.04	20.14	0.71	14.89	**[64]**
meso-n-i-p	TiOPc	0.74	12.86	0.54	5.05	**[65]**
n–i–p	CuPc	0.98	23.28	0.67	15.39	**[66]**
n–i–p	CuPc	1.03	22.26	0.69	15.73	**[67]**
n–i–p	CuPc	1.07	22.41	0.73	17.46	**[68]**
n–i–p	NiPc	0.94	17.64	0.73	12.1	**[69]**
n–i–p	CuPc	1.10	23.4	0.69	17.78	**[70]**
n–i–p	PMMA/CuPc	1.08	24.87	0.79	21.25	**[71]**

UnSub-MPc bileşiklerin sentezleri kolay olsada, düşük çözünürlük problemlerinden kaynaklı, kalitesiz film kaplama ve düşük delik çıkarma gibi sorunlarla karşılaşılmıştır. Bu sorunlar düşük açık devre gerilim (V_{OC}) ve düşük doluluk faktörüne (FF) sebep olduğu için yüksek verimli PCE'ler elde edilmesini zorlaştırmıştır. Bu sorunların aşılması için farklı kaplama tekniklerinin uygulanmasına duyulan arayış hala devam

etse de bir yandan da organik solventlerde çözünebilen, daha düşük maliyetli kaplama metotlarıyla uygulanabilen (döndürerek kaplama) HTL malzemesi arayışları da devem etmektedir.

3.2. Tetra Sübstitüe Ftalosiyanin Türevleri

Kapsamlı literatür araştırması sonucunda tetra sübstitüe, simetrik ve asimetrik formların, octa-sübstitüe, dimerik ve diğer formlara göre HTL olarak kullanımlarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu yüzden bu kısımda tetra-sübstitüe simetrik ve asimetrik formda buluna MPc'lerin tercih sebeplerine ve bunların HTL olarak uygulamaları üzerine yoğunlaşılmıştır.

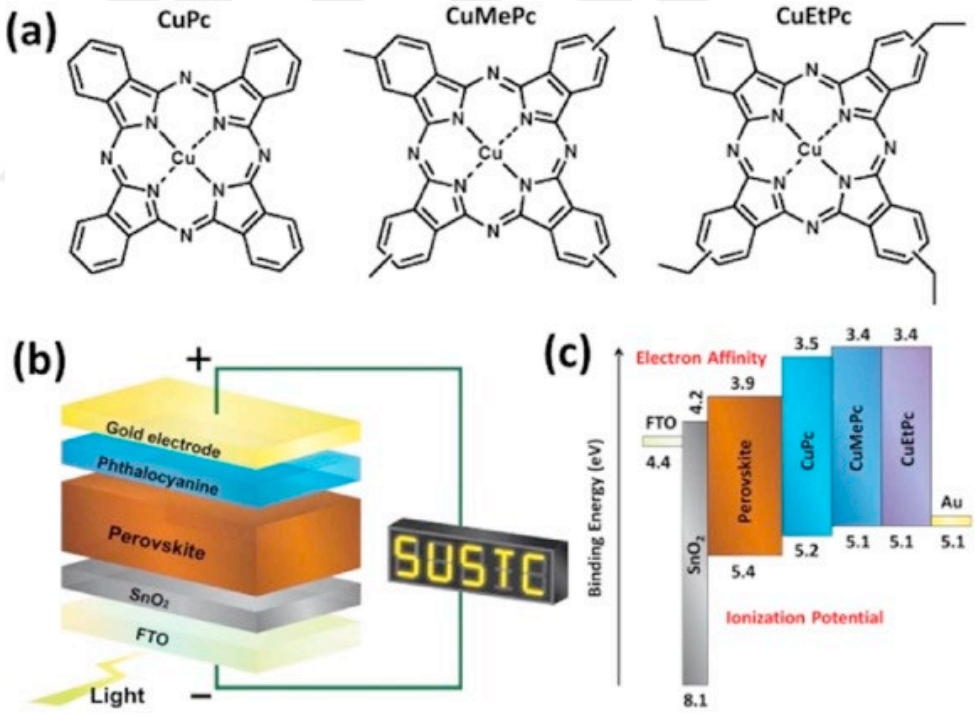
UnSub-MPc yapıları kullanılarak yüksek verimler elde edilmiş olsa bile çözünürlük problemlerinden dolayı buhar evaporasyon tekniği ile kaplanabiliyor olmaları en büyük dezavantajlarıdır. PSC'lerin seri üretime geçebilmeleri için her katmanın ucuz ve kolay tekniklerle üretilebiliyor olması ve uzun süre hücre kararlılığını koruyabiliyor olması gerekmektedir. Bu kapsamda alternatif HTL malzemeleri olarak tetra sübstitüe MPc'ler oldukça yüksek potansiyele sahiptir. Uygun gruplarla sübstitüe edilmeleri durumunda yüksek çözünürlüğe sahip, hedef optoelektronik özellikler taşıyan yüksek verimliliklere çıkabilen ve açık ortam şartlarında uzun süre stabilitesini koruyabilen PSC'ler elde edilebilmektedir.

MPc'lerde Pc halkasının tetra-sübsitüe gruplarla; alkil zincirleri, aril grupları, difenilamin (PA), triphenylamine (TPA), tiyofen vb. ile dekore edilmesi, PSC'lerde donör-akseptör (D-A) özellikleri, enerji seviyesi optimizasyonu, kusur pasifleştirme, katkılı-katkısız kullanımda ucuz yöntemlerle kaplama kolaylığı sağlaması, farklı çözücülerde çözünürlük, geliştirilmiş film morfolojisi gibi birçok yeni özelliğe neden oldu. Bu nedenle, MPc bileşiklerinde merkezi metal veya sübstitüe grup değiştirilmesiyle inter veya intra-şarj akışının artırılması ise daha yüksek verimliliklere sahip PSC'lerin üretimi önündeki engelleri kaldırmıştır. Bu benzersiz özellikleri nedeniyle, tetra-sübstitüe MPc bileşikleri son zamanlarda perovskit ile ilgili çalışmalarda büyük ilgi çekmiştir.

Lianos ve ekibi 2016 yılında, periferal pozisyondan tetra-metil sübstitüe edilmiş (CuMePc) Pc bileşiğinin HTM olarak performansını incelemiştir **[72]**. CuPc'ye metil

gruplarının eklenmesi, yaygın organik çözücülerde çözünürlüğünü arttırmış olsa da bu çalışmada unSub-CuPc yapısı ile bir kıyaslama yapıldığı için buhar evaporasyon tekniği kullanılarak aygıtlar hazırlanmıştır. Yazarlar, CuMePc'nin HTM olarak kullanıldığı aygıtlarda, katkı malzemesi içermeden %5.2 PCE değerine ulaşırken unSub-CuPc tabanlı aygıtta ise PCE değerini %5.0 olarak raporlamıştır.

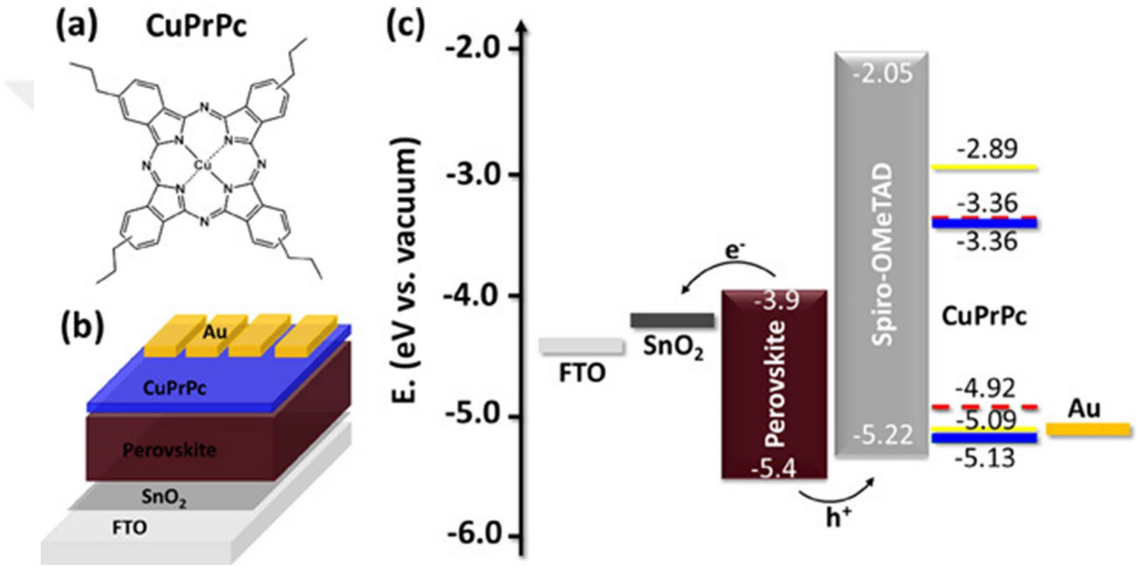
Wang ve ark. 2017 yılında n-i-p düzlem mimarisine sahip PSC'lerde HTM olarak buhar evaporasyon yöntemi ile kaplama yapılan unSub, tetrametil (CuMePc) ve tetraetil (CuEtPc) bileşiklerini kullanarak aygıt performanslarını belirledi **[73]**. CuMePc ve CuEtPc 'nin CuPc'ye kıyasla daha yüksek delik hareketliliğine sahip olduğunu, Pc halkalarının yüz-yüze π- π etkileşimleri yaparak daha iyi hücre performansı ortaya koyduğunu gösterdi. Katkı malzemesi ilavesiz olarak üretilen aygıtların performansları CuPc, CuMePc ve CuEtPc bileşikleri için sırasıyla %9.1, %11.7 ve %11.5 PCE olarak kaydedilmiştir (**Şekil 3.2**).



Şekil 3.2: (a)Tetra-alkil-substitüe CuPc'lerin açık yapısı; (b)PSC aygıtların şematik gösterimi, (c)aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri.

2018 yılında yayınlanan bir diğer çalışmada ise, periferal tetra-propil (CuPrPc) grubuna sahip CuPc yapısı, HTL olarak, n-i-p mimaride üretildi ve %17.8'lik en yüksek PCE rapor edildi **[74]**. Yüksek kaliteli CuPrPc ince filmin döndürerek kaplama

yöntemi ile üretildiği ve yüksek hidrofobisitesi sayesinde PSC cihazlarının stabilitesini de arttırdığı raporlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan MPc türevinin açık yapısı, kullanılan hücre mimarisi ve katmanların bant aralıkları uyumunu gösteren görsel **Şekil 3.3**'te verilmiştir. Arka arkaya yapılan bu üç çalışma sayesinde periferal pozisyondan yapılan sübstitüsyonlarla MPc yapılarının yaygın çözücülerde çözünebilen, ucuz kaplama teknikleri kullanılarak kaplama yapmaya olanak sağlayan ve dış ortam şartlarında dayanımı yüksek hücreler üretiminde kullanılmasının önünü açmıştır.



Şekil 3.3: (a) CuPcPr kodlu bileşiğin açık yapısı, (b)aygıt mimarisi, (c) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri.

Tablo 3.2'de seçilen yayınlardan derleme olarak sunulan, geleneksel PSC hücrelerinde HTL olarak kullanılan farklı fonksiyonel gruplara sahip, tetra-substitüe, simetrik ve asimetrik MPc'lerin bant aralıkları, hücre mimarisi, kaplama kalınlığı ve fotovoltaik parametreleri verilmiştir.

Tablo 3.2. Geleneksel PSC hücrelerinde HTL olarak kullanılan tetra-substitüe, simetrik ve asimetrik MPc'lerin bant aralıkları, hücre mimarisi, kaplama kalınlığı ve fotovoltaik parametreler.

HTM	HOMO (eV)	Katkı	Hücre Mimarisi	Kalınlık	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	PCE (%)	Ref.
CuEtPc	-5.16	Yok	FTO/SnO_2/$MAPbI_3$/Pc/Au	60 nm	0.95	20.4	66.6	12.9	**[75]**
CuBuPc	-5.14	Yok	FTO/SnO_2/$MAPbI_3$/Pc/Au	60 nm	1.02	21.0	70.0	15.0	**[75]**
CuHePc	-5.11	Yok	FTO/SnO_2/$MAPbI_3$/Pc/Au	60 nm	0.97	17.4	68.1	11.5	**[75]**
Me_6Bu-ZnPc	-4.96	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	60 nm	1.09	23.09	69.18	17.41	**[76]**
H_6Bu-ZnPc	-4.98	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	60 nm	1.06	21.32	45.58	10.30	**[76]**
ZnPc-BTBT	-5.49	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(1-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au	—	0.97	21.5	61.5	11.8	**[77]**
ZnPc-$(BTBT)_4$	-5.50	(b)	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{(1-x)}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au	—	0.99	22.4	65.9	14.4	**[77]**
CuPc-Bu	-5.12	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2 /$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	40 nm	1.03	21.0	0.66	14.3	**[78]**
CuPc-OBu	-5.11	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2 /$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	40 nm	1.06	22.8	0.73	17.6	**[78]**
CuPrPc	-5.22	Yok	FTO/SnO_2/$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	—	1.09	21.60	74.3	17.5	**[74]**
ZnPrPc	-4.95	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	—	1.07	23.98	63.33	16.15	**[79]**
PdPrPc	-4.90	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	—	1.09	23.81	71.04	18.09	**[79]**
CuPcTB4		Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$FA_{1-y}MA_yPbI_{3-x}Br_x$/Pc/Au	—	1.04	21.29	66.9	14.87	**[80]**

Tablo 3.2: Devam.

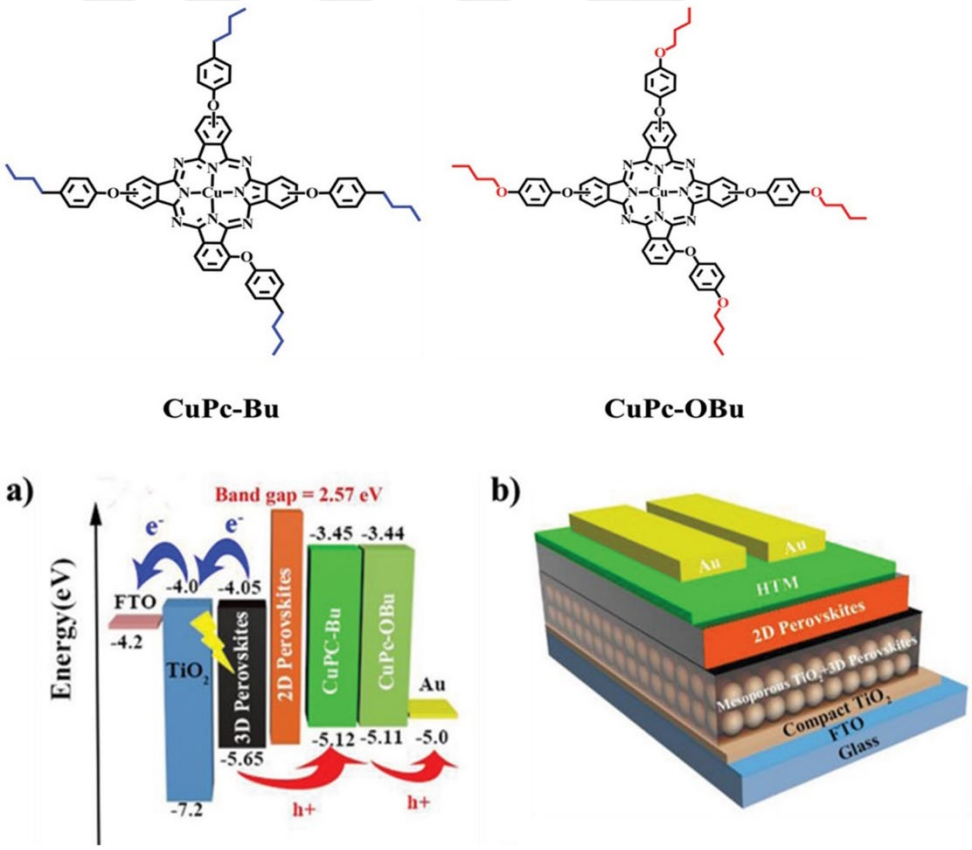
HTM	HOMO (eV)	Katkı	Hücre Mimarisi	Kalınlık (nm)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm^{-2})	FF	PCE (%)	Ref.
CuPcAE	-4.96	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$FA_{1-y}MA_yPbI_{3-x}Br_x$/Pc/Au	—	0.91	22.66	59.2	12.29	**[80]**
CuPcTDZ	-5.04	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$FA_{1-y}MA_yPbI_{3-x}Br_x$/Pc/Au	—	0.92	22.32	50.1	10.34	**[80]**
CuPcTTPA	-5.08	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$FA_{1-y}MA_yPbI_{3-x}Br_x$/Pc/Au	—	1.03	21.14	66.00	14.35	**[80]**
$NiEt_2Pc$	-5.30	Yok	FTO/SnO_2/$MAPbI_3$/Pc/Au	60	0.96	18.65	48.32	8.63	**[81]**
$NiPr_2Pc$	-5.11	Yok	FTO/SnO_2/$MAPbI_3$/Pc/Au	60	1.04	22.83	59.40	14.07	**[81]**
OMe-DPA-CuPc	-5.04	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA0._{13}FA0._{87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	60	22.44	1,054	70.74	16.73	**[82]**
OMe-TPA-CuPc	-5.13	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA0._{13}FA0._{87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au	60	23.41	1,096	76.67	19.67	**[82]**
BL38	-5.05	(c)	FTO/TiO_2/$Cs_{0.1}FA_{0.74}MA_{0.13}PbI_{2.48}Br_{0.39}$/CuPc/Au	200	21.46	0.89	56.8	10.89	**[83]**
BL40	-4.90	(c)	FTO/TiO_2/$Cs_{0.1}FA_{0.74}MA_{0.13}PbI_{2.48}Br_{0.39}$/CuPc/Au	200	22.92	1.07	73.5	18.10	**[83]**
BL50	-5.09	(c)	FTO/TiO_2/$Cs_{0.1}FA_{0.74}MA_{0.13}PbI_{2.48}Br_{0.39}$/CuPc/Au	200	22.52	1.06	74.2	17.81	**[83]**
BL51	-4.92	(c)	FTO/TiO_2/$Cs_{0.1}FA_{0.74}MA_{0.13}PbI_{2.48}Br_{0.39}$/CuPc/Au	200	22.58	1.04	69.4	16.25	**[83]**
BL52	-5.10	(c)	FTO/TiO_2/$Cs_{0.1}FA_{0.74}MA_{0.13}PbI_{2.48}Br_{0.39}$/CuPc/Au	200	22.54	1.04	70.3	16.46	**[83]**

(a) Li-TFSI, (b)Li-TFSI tBP (c) Li-TFSI/tBP/FK209

Tablo 3.2: Devam.

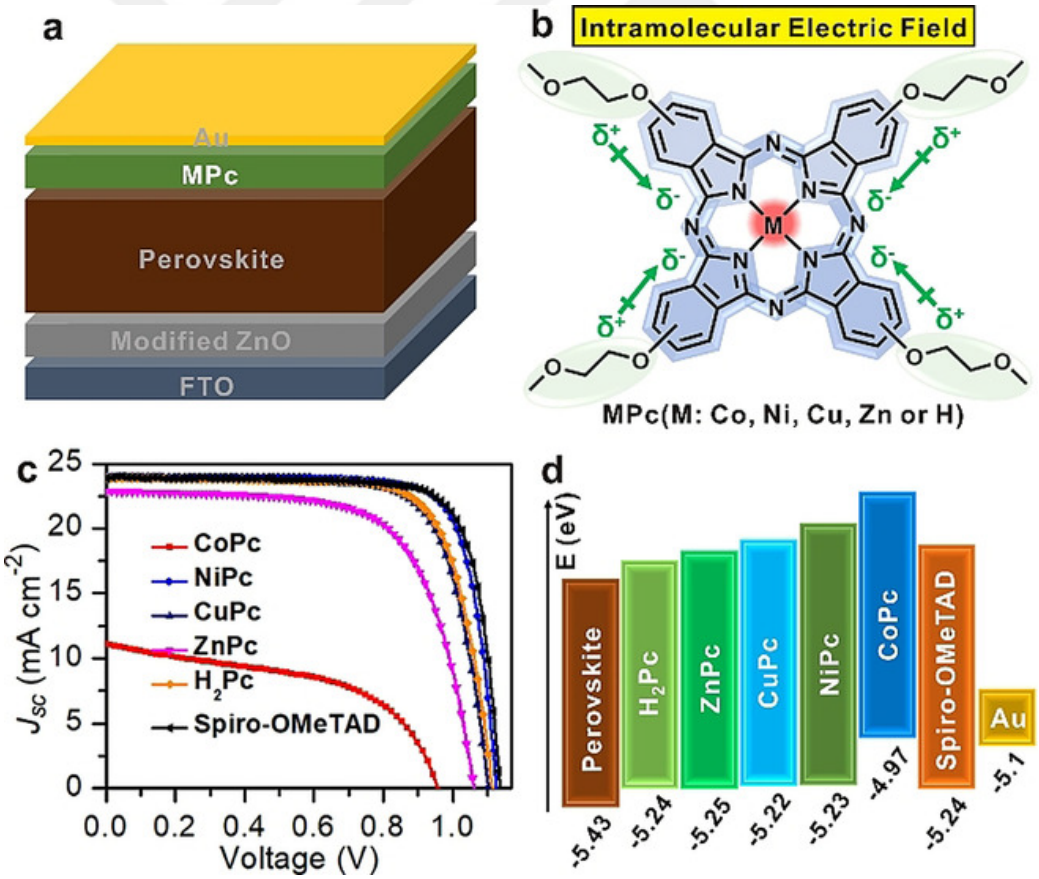
OTPA-ZnPc	-5.58	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	60	22.36	1.02	71.43	16.23	**[84]**
Zn-BL54	-4.49	Yok	FTO/c-TiO_2/mTiO_2/SnO_2/PCBM/FAMAPb(IBr)/HTM/Au	170	23.87	1.07	79.00	20.18	**[85]**
Cu-BL57	-4.65	Yok	FTO/c-TiO_2/mTiO_2/SnO_2/PCBM/FAMAPb(IBr)/HTM/Au	170	23.00	0.94	74.00	16.00	**[85]**
Zn-BL58	-4.74	Yok	FTO/c-TiO_2/mTiO_2/SnO_2/PCBM/FAMAPb(IBr)/HTM/Au	170	22.12	0.95	73.00	15.34	**[85]**
Cu-BL61	-4.41	Yok	FTO/c-TiO_2/mTiO_2/SnO_2/PCBM/FAMAPb(IBr)/HTM/Au	170	22.57	0.94	75.00	15.91	**[85]**
SMe-TPS-CuPc	-5.49	Yok	FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})0_{.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/$QAPyBF_4$/Pc/Au	50	24.10	1,132	84.31	23.00	**[86]**
CuPcNO₂-MFPh	-4.98	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAI)_{0.85}(PbI_2)_{0.85}(MABr)_{0.15}(PbBr_2)_{0.15}$/Pc/Au	—	20.01	1.02	60.0	12.52	**[87]**
CuPcNO₂OBFPh	-4.96	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAI)_{0.85}(PbI_2)_{0.85}(MABr)_{0.15}(PbBr_2)_{0.15}$/Pc/Au	—	20.62	1.04	64.0	13.66	**[87]**
ZnPcNO₂OBFPh	-4.95	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAI)_{0.85}(PbI_2)_{0.85}(MABr)_{0.15}(PbBr_2)_{0.15}$/Pc/Au	40 nm	21.00	1.10	68.00	15.74	**[87]**
CuPc-Bu	-5.12	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	40 nm	21.0	1.03	66.0	14.3	**[88]**
CuPc-OBu	-5.11	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$(FAPbI_3)_{0.85}(MAPbBr_3)_{0.15}$/Pc/Au	40 nm	22.8	1.06	73.0	17.6	**[88]**
CuPc	-5.22	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au	30 nm	23.96	1.10	74.05	19.61	**[89]**
ZnPc	-5.25	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au	30 nm	22.91	1.06	67.70	16.43	**[89]**
NiPc	-5.23	Yok	FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au	30 nm	23.92	1.13	78.66	21.23	**[89]**

2018 yılında Jiang ve grubu tarafından yapılan çalışmada, sübstitüsyonlardaki ufak yapısal değişikliklerin, ince film oluşumunda moleküler düzenleme ve delik taşıma kabiliyetleri üzerinde önemli bir etkiye sebep olabileceği gösterilmiştir **[88]**. Pc halkasına fenoksi grubu üzerinden bağlı bütoksi zincirleri içeren (CuPc–OBu) ve fenoksi üzerinden bağlı bütil zincirleri içeren (CuPc-Bu) yapılarını HTM olarak kullanarak mezoporöz n-i-p mimaride PSC aygıtlar üretmiştir. En yüksek PCE değerinin %17.6 olarak kaydedildiği CuPc-OBu yapısında bulunan C–O bağının daha yüksek esnekliği nedeniyle CuPc–Bu'ya kıyasla daha yüksek delik hareketliliği ve daha etkili şarj toplama sağlayabileceği ve sonuç olarak moleküllerin daha yakın bir şekilde paketlenmesine olanak tanıdığı gösterildi. Bu çalışma sayesinde MPc yapılarında meydana gelen ufak farklılıkların delik hareketliliği ve film kalitesi başta olmak üzere pek çok paremetreye etki ederek PCE'lerde iyileşme sağlanabileceğini gösterdi (**Şekil 3.4**).



Şekil 3.4: CuPc–OBu ve CuPc-Bu kodlu bileşiklerin moleküler yapısı, (a) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri, (b) PSC aygıtların şematik gösterimi.

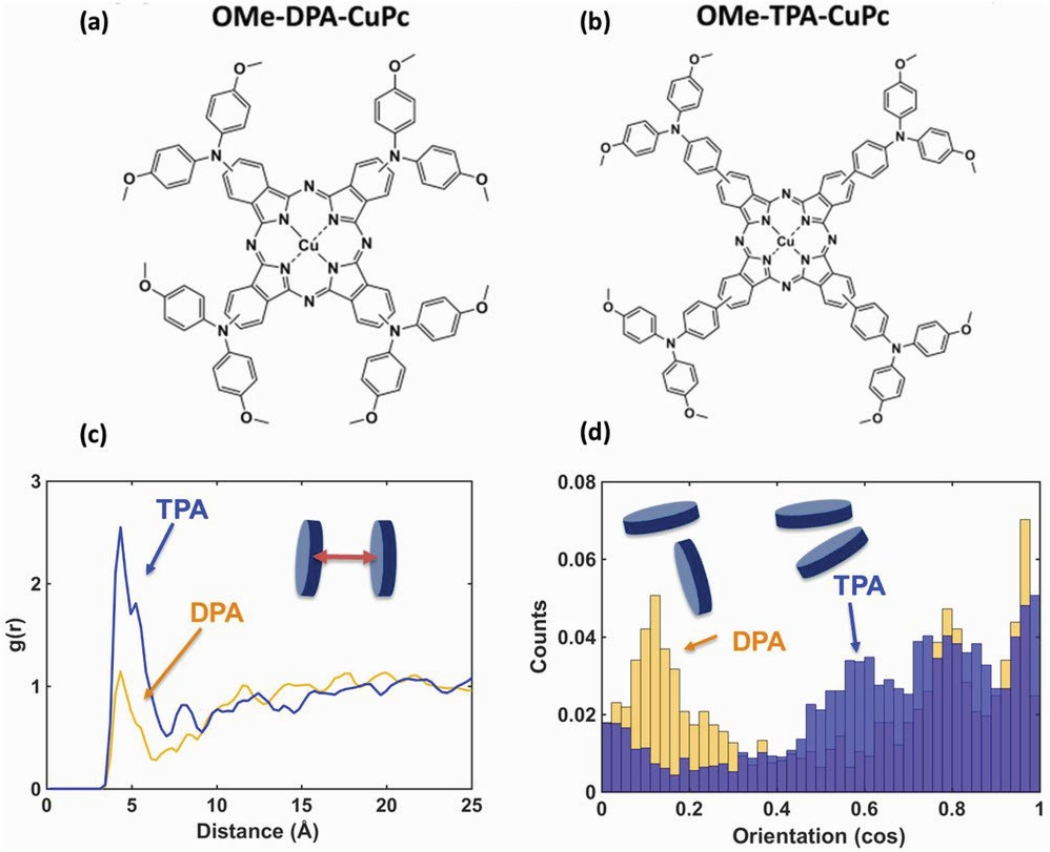
Literatürde alkil grupları sübstitüe edilerek ulaşılmış en yüksek verim Yu ve çalışma grubu tarafından 2021 yılında elde edilmiştir. Bu çalışmada metoksietoksi sübstitüe gruplara sahip farklı metal merkezli bir dizi Pc (CoPc, NiPc, ZnPc ve H_2Pc), HTM olarak PSC cihazlarda kullanılmıştır **[89]**. Katkı malzemesi ilavesi yapılmadan, FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$/Pc/Au eklem yapısına sahip, geleneksel n–i–p mimaride, HTL olarak kullanılan MPc'lere ait hücreler arasında, NiPc yapısında %21.23' lük bir rekor verim elde edilmiştir (Şekil 3.5). Nikel atomlarının, Pc halkasına daha fazla elektron katkısı yapabileceği ve daha büyük bir intramoleküler elektrik alanı oluşturabileceği gösterilmiştir. Bu durum, arayüzey şarj çıkarmayı kolaylaştırarak PSC'lerin performansını artırmıştır. NiPc bileşiğinin tarafından oluşturulan elektron–delik çifti yoğunluğunu arttırarak daha yüksek delik taşıma kabiliyetine sahip olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.5: (a)Tetra-alkil-substitüe CuPc'lerin açık yapısı; (b) PSC aygıtların şematik gösterimi, (c) aygıtlarda kullanılan katmanların enerji seviyeleri.

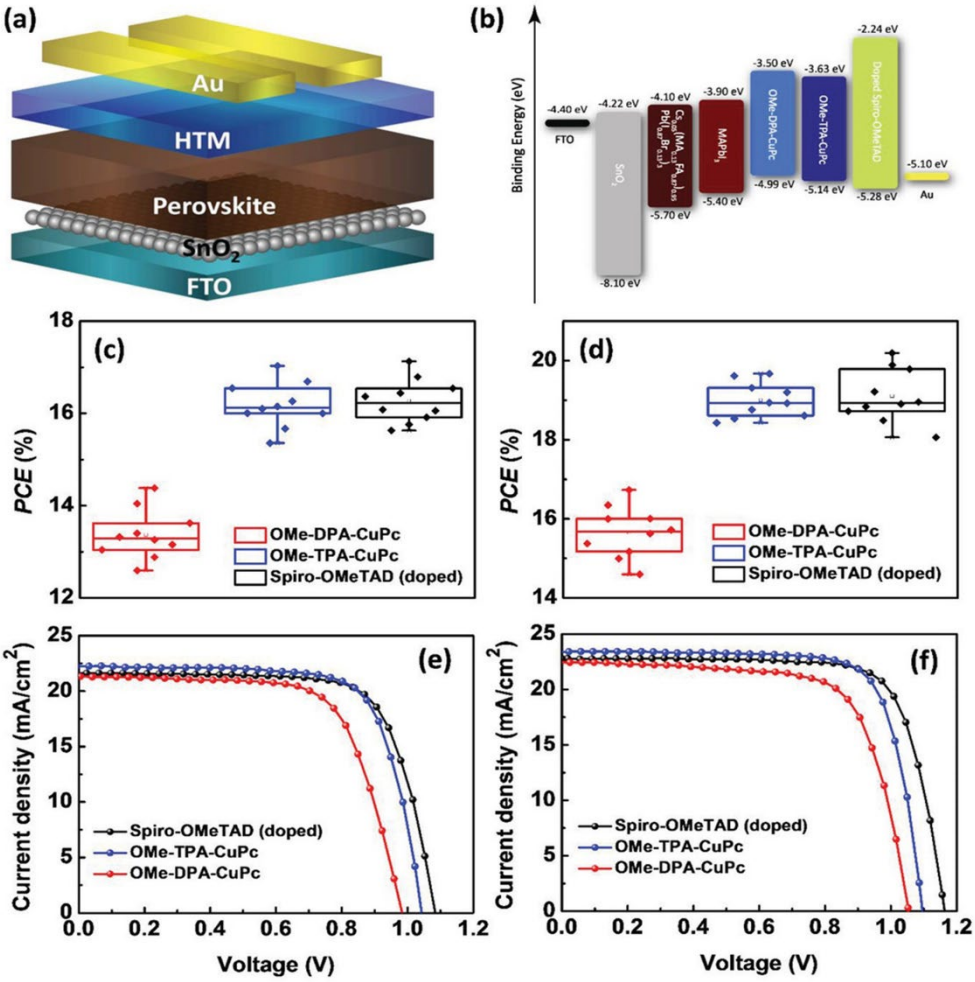
Son zamanlarda, difenilamin ve trifenilamin sübstitüe MPc türevlerinin HTM olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça ilgi çekmiştir. Arilamin temelli MPc'ler yapısal çeşitlilikleri ve kolayca ayarlanabilir orbital enerji seviyeleri, ince film oluşturulabilmeleri, yüksek termal ve morfolojik stabiliteleri nedeniyle teknolojik uygulamaya dönük alanlarda büyük ilgi görmüştür. Azot atomunun kolaylıkla okside olabilmesi ve pozitif yükü verimli bir şekilde taşıma yeteneği, arilamin gruplarına güçlü bir elektron donör özelliği kazandırmaktadır. Bu özelliklere sahip HTM olarak kullanan MPc'ler ile literatürde en yüksek güç dönüşüm verimleri kaydedilmiştir. Özellikle, elektron donör yeteneğine, delik taşıma özelliğine, yüksek kararlılığa ve çözünürlüğe sahip triphenylamine (TPA) veya diphenylamine (DPA) gibi grupları MPc temelli HTM'lerde kullanımı olarak sadece birkaç rapor bulunmaktadır. Cho ve meslektaşları, doplanmış DPA-substitüe ZnPc'nin HTM olarak kullanılmasıyla PSC'lerin %11.75'lik bir verim elde ettiğini rapor etmiştir **[90]**.

Feng ve ark 2019 yılında **Şekil 3.6**'da yapıları verilen metoksidifenilamin (OMe–DPA–CuPc) ve metoksidifeniltriamin (OMe–TPA–CuPc) gruplara sahip yapılarının FTO/SnO_2/$Cs_{0.05}(MA0._{13}FA0._{87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$/Pc/Au eklem yapısında katkısız-HTL olarak kullanıldığı n-i-p mimarisinde üretilen aygıtlarda PCE değerleri sırasıyla %16.7 ve %19.7 olarak kaydedilmiştir **[82]**. Hücre performanslarına ait elde edilen grafikler ve eklem yapısına ait bilgiler **Şekil 3.7**'de verilmiştir. Bu çalışmada moleküler dinamik (MD) simülasyon çalışmaları da yapılarak ince film oluşumundaki farklanmaları anlaşılmaya çalışılmıştır. İntermoleküler radial dağılım fonksiyonuna odaklanılarak, OMe-TPA-CuPc için OMe-DPA-CuPc'ye göre daha kısa menzilli agregasyon mesafesine sahip olduğu belirlendi ve en yakın komşu moleküllerin intermoleküler hizalanma dağılımı, OMe-DPA-CuPc için 80° ile 85° arasında bir yönelim sergilerken, OMe-TPA-CuPc molekülleri için 0°'e yaklaşan değerler göstermesi, daha kuvvetli π- π etkileşimleri sergilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.6: a) OMe-DPA-CuPc ve b) OMe-TPA-CuPc kodlu bileşiklerin kimyasal yapıları, moleküller arası radyal dağılım, c) kütle merkezleri ve d) en yakın komşu moleküllerin moleküller arası hizalanmasının dağılımı.

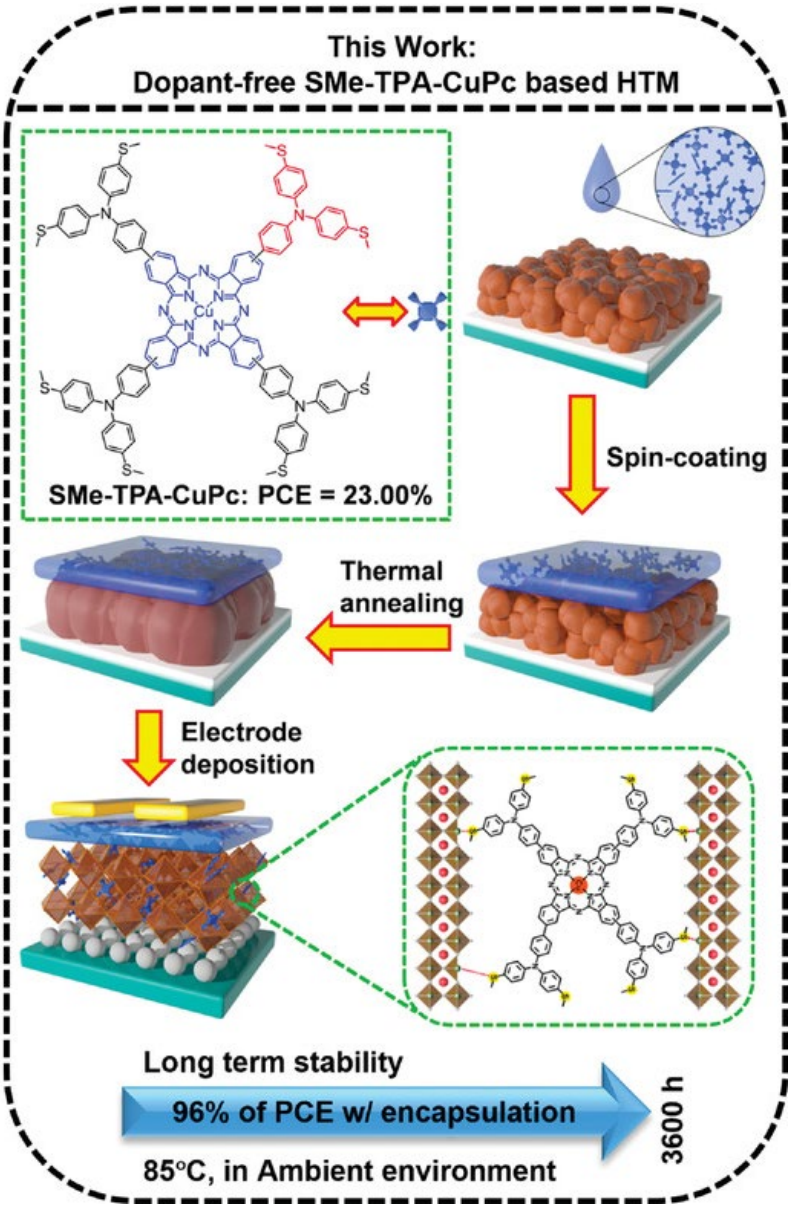
OMe-TPA-CuPc'nin kısmen düzenlenmiş agregatlar oluşturma eğiliminin arttığı için daha yüksek mobiliteye sahip olması beklenmesine yol açmış ve SCLC çalışmalarıyla belirledikleri delik hareketliliği OMe-TPA-CuPc bileşiği için daha yüksek ölçülmüştür. Ayrıca sentez metoduna yönelik maliyet hesabı da yapan grup, gram başına maliyeti 28.19 $ olarak belirlemiştir. Bu fiyat spiro-OMeTAD'ın sentez maliyetinin yaklaşık %10 una eşittir (334.40 $). Ek olarak kapsüllenmemiş ve cihazlarda, hava koşullarında, 25 °C'de ve %75 nemlilik altında yaşlanma testleri yapılmıştır. OMe-TPA-CuPc tabanlı cihazlar iyi bir stabilitenin gözlemlendiği ve 960 saat boyunca başlangıç verimliliğinin %92'sini koruduğu raporlanmıştır **[82]**.



Şekil 3.7: a) PSC yapısının şematik gösterimi, b) katmanların şematik enerji diyagramı, c) aynı gruptan üretilen $MAPbI_3$ tabanlı cihazın PCE istatistikleri ve e) J–V eğrisi, d) aynı gruptan üretilen $Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3$ tabanlı cihazın PCE istatistikleri ve f) J–V eğrisi.

Oldukça yakın bir zamanda yayınlanmış bir çalışmada, metiltiyotrifeniilamin substitüe gruplara sahip (SMe-TPA-CuPc) bileşik katkısız HTL olarak tasarlanan, $FTO/SnO_2/Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})0_{.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})_3/QAPyBF_4/Pc/Au$ eklem yapısında n-i-p mimaride kullanılmıştır **[86]**. Qu ve grubu tarafından 2022'de yayınlanan bu çalışmada SMe-TPA-CuPc HTM olarak kullanılarak, %20.75'lik PCE elde edilmiştir (Şekil 3.8). Daha sonra Ar atmosferinde 85 °C'de 22 saat ısıl işleme maruz bırakılan hücrelerde, PCE değerinin %21.51'e yükseldiği rapor edilmiştir. Bu iyileştirme, Pc'nin ısıl işleme bağlı olarak perovskit tabakasına nüfuz ettiği ve bu nedenle yalnızca yüzeyde değil, aynı zamanda tane sınırlarında da kusurları pasifleştirdiği sonucuna bağladılar. Daha sonra perovskit tabakasına $QAPyBF_4$ katkısı eklenerek aynı

mimaride üretilen hücrelerde, PCE'nin %23.00'e kadar arttırılabildiğini gözlemlediler. Bu verim değeri MPc yapılarının HTM olarak kullanıldığı PSC cihazları için ulaşılmış rekor değerdir. Ayrıca, elde edilen hücrelerin uzun vadeli stabilite testleri yapılarak, HTM olarak spiro-OMeTAD veya PTAA kullanılan hücrelerden daha fazla stabilite gösterdiği ve 85 °C'de karanlıkta 3600 saatten fazla süre sonra başlangıçtaki PCE'nin %96'sını koruduğu raporlanmıştır.



Şekil 3.8: SMe-TPA-CuPc HTM olarak kullanılarak üretilen PSC aygıtının şematik diyagramı.

3.3. Tezin Literatürdeki Yeri

Tez kapsamında PSC'lerde HTL olarak kullanılabilecek; 2 adet tert-butil grupları ile modifiye edilmiş trifenilamin (TPA) türevi (R1 ve R2), 3 adet TPA sübstitüe dinitril (PN1, PN2 ve PN3) sentezlenerek, 7 tanesi özgün olmakla beraber toplamda 8 adet metalliftalosiyanin (MPc) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait kodlar p-O-ZnPc, p-O-CuPc, np-O-ZnPc, np-O-CuPC, p-ZnPc, p-CuPc, asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc şeklinde belirlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; FT-IR, MALDI-TOF Ms, UV-Vis, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. MPc türevlerinin katı form band aralıkları, elektrokimyasal bant aralıkları, foto-fiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Hacimli aromatik trifenil ve tert-bütil grupları, moleküllerin çözünürlüğünü ve hidrofobikliğini artırarak perovskit tabakasını nemden korumak, dolayısıyla hücre kararlılığını artırmak amacıyla seçilmiştir. Asimetrik yapılarda alifatik grup olarak tert-bütil grubunun seçilme nedeni literatürde yapılan çalışmaların çoğunda bu grup agregasyonu kırabilmek için MPc'lerde kullanılmış ve bu moleküllerle olumlu sonuçlar elde edilmiş olmasıdır.

MPc'lerin HTL olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması amacıyla FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL eklem yapısında her bir madde için, ince film kaplamalar hazırlanarak; yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi, neme karşı duyarlılığı belirlemek için temas açısı, optik soğurma özelliklerindeki değişimleri analiz etmek için UV-vis-NIR analizi ve perovskit-HTL arayüzeyinde meydana gelen yük transferi ve rekombinasyonu anlamak için PL ölçümleri alınmıştır. MPc yapılarındaki merkezi metal, sübstitüsyon, pozisyon, simetrik ve asimetrik farklılıkların; çözünürlüğe, ince film oluşumuna ve HTL olarak kullanımında nasıl farklılıklara sebep olduğu araştırılmıştır.

Güneş hücresi performans ölçümleri; 2 farklı hücre mimarisinde, katkılı ve katkısız olarak, p-O-ZnPc, p-O-CuPc, asym-ZnPc ve asym-O-ZnPc bileşikleri seçilerek hazırlanan hücreler üzerinde belirlenmiştir. Simetrik yapıda olan MPc'ler için geleneksel (n-i-p tipi); FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag aygıt mimarisinde katkısız olarak üretilirken, asimetrik ftalosiyaninler için ise n-i-p tipi mezoporöz hücrede Li-TFSI ve tBP katkılı FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/

HTL/Ag mimarisinde aygıtlar üretilmiştir. Aygıt performansları; I-V karakteristikleri, kuantum IPCE spektrumları, EIS ölçümleri, raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılarak incelenmiştir.

Literatürdeki temel eksiklik HTL tabakası olarak kullanılan MPc yapılarının her yayında farklı bir mimari üzerinde uygulanarak yayınlanmış olmasıdır. Sabit bir hücre mimarisinde değişen fonksiyonel grupların HTL performansına nasıl etki ettiği tam olarak tartışılmamıştır. Bu çalışma kapsamında sistematik bir çalışma ortaya konarak, çözünürlük, temas açısı, absorpsiyon değişimi, floresans değişimi gibi özelliklerin fonksiyonel grubun pozisyonu, sayısı, donör atom etkisi ve merkezi metal değişiminin HTL olarak kullanılabilirliği nasıl etkilediği aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Materyal ve Metod

Tez kapsamında sentez, saflaştırma ve güneş hücresi üretimlerinde kullanılan kimyasallar Sigma Aldrich, ABCR, Fluka, Ossila ve Merck firmalarından temin edilerek, "Kimyasal adı" ve "CAS-No" olacak şekilde **Tablo 4.1**'de listelenmiştir.

Tablo 4.1: Kullanılan kimyasalların isimleri, kısaltmaları ve Cas-No'ları.

Kimyasal Adı	**Yaygın Kısaltma**	**CAS-No**
%32'lik Amonyum hidroksit	NH_4OH	1336-21-6
%65'lik Nitrik asit	HNO_3	7697-37-2
1,1′-Ferrosendiil-bis(difenilfosfin)	dppf	12150-46-8
1,4-Dioxan	Diox	123-91-1
1,8-Diazabisiklo**[**5.4.0**]**undec-7-an	DBU	6674-22-2
1-bromo-4-(tert-butil)benzen	-	3972-65-4
2-Disiklohekzilfosfino-2′,4′,6′-triizopropilbifenil	XPhos	564483-18-7
2,2′,7,7′-Tetrakis**[**N,N-di(4-methoxyphenyl)amino**]**-9,9′-spiro-bifluorene	Spiro-OMeTAD	792071
3-nitroftalik anhidrit	-	85-44-9
4-metoksianilin	-	100-01-6
Amonyum klorür	NH_4Cl	12125-02-9
Aseton	Ace	67-64-1
Asetonitril	MeCN	75-05-8
Bakır Klorür	$CuCl_2$	7447-39-4
Biobeds	BioB	
Bis(pinakolato) diboron	B_2Pin_2	73183-34-3

Tablo 4.1: Devam.

Çinko Asetat	$Zn(OAc)_2$	557-34-6
Dietileter	Et_2O	60-29-7
Diklorometan	DCM	75-09-2
Dimetilaminoetanol	DMAE	108-01-0
Dötero-tetrahidrofuran	d_8-THF	1693-74-9
Dötero-N,N-dimetil sülfoksit	d_6-DMSO	2206-27-1
Dötero-kloroform	$CDCl_3$	865-49-6
Etanol	EtOH	64-17-5
Etilasetat	EtOAc	141-78-6
Flor katkılı kalay oksit	FTO	Nippon Glass
Ftalimid	-	85-41-6
Gümüş %99.5	Ag	7440-22-4
Hellmanex Çözeltisi	Hellmanex	Hellma Analytics
Klorobenzen	PhCl	108-90-7
Kloroform	Chl	67-66-3
Kurşun bromür	$PbBr_2$	10031-22-8
Kurşun İyodür	PbI_2	10101-63-0
Metilamonyum bromür	MABr	6876-37-5
N, N-dimetilformamid	DMF	68-12-2
N-bromo succinimid	NBS	128-08-5
n-Butillityum	n-BuLi	109-72-8
n-Hekzan	Hx	110-54-3
N-iodo succinimid	NIS	516-12-1
n-Pentanol	-	200-752-1
Paladyum asetat	$Pd(OAc)_2$	3375-31-3

Tablo 4.1: Devam.

Potasyum asetat	KOAc	127-08-2
Potasyum karbonat	K_2CO_3	584-08-7
Sezyum iyodür	CsI	7789-17-5
Sezyum karbonat	Cs_2CO_3	534-17-8
Silika jel	-	112926-00-8
Silika jel 60HF 254 nm	TLC	7631-86-9
Sodyum Sülfat	Na_2SO_4	7757-82-6
Sodyum tertbütoksit	*t*-BuONa	865-48-5
Sodyum bikarbonat	$NaHCO_3$	144-55-8
Sülfürik asit	H_2SO_4	7664-93-9
Tetrahidrofuran	THF	109-99-9
Tetrabutilamonyumheksafloro fosfat	NBu_4PF_6	3109-63-5
Tiyonül klorür	$SOCl_2$	7719-09-7
Tolüen	Tol	108-88-3
Trietilamin	TEA	121-44-8
Triizopropil borat	-	5419-55-6
Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)	Pd_2dba_3	51364-51-3
Tri-tertbütilfosfin	$P(tBu)_3$	13716-12-6

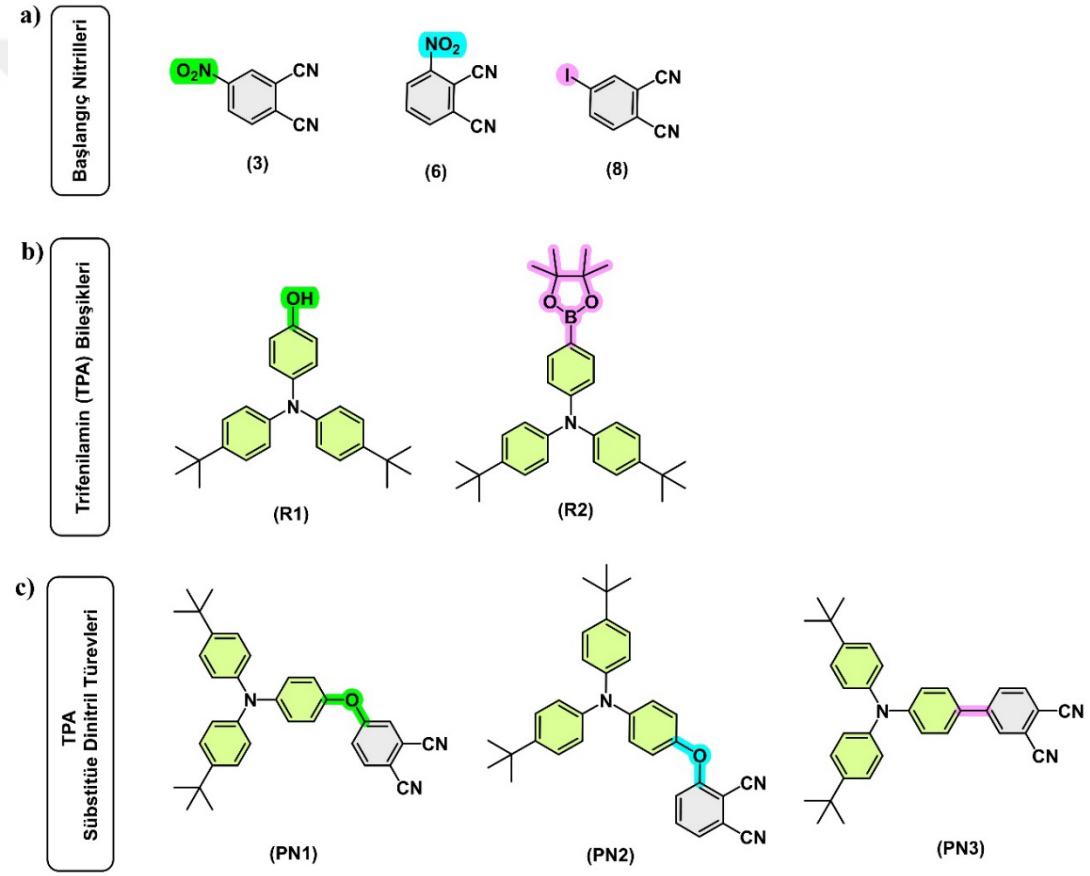
Sentezlenen bileşiklerin, üretilen HTL'lerin ve güneş hücrelerinin karakterizasyonu için kullanılan cihazlara ait bilgiler **Tablo 4.2**'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Karakterizasyon ve hücre ölçümlerinde kullanılan cihazlar ve markaları.

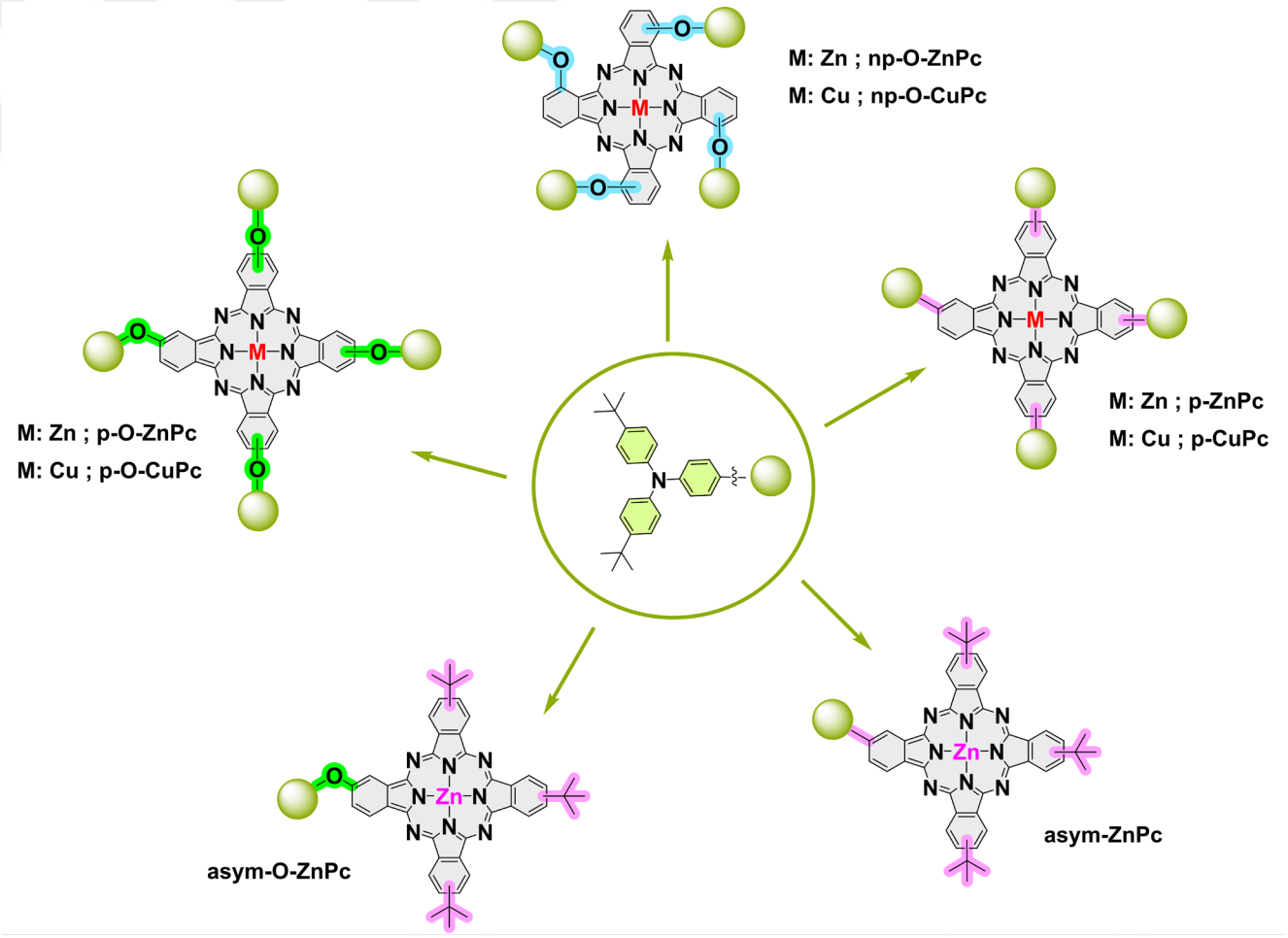
Cihaz Adı	**Marka ve Model**
Kütle Spektrometresi (MALDI-TOF MS)	Bruker Microflex LT
Tek Kristal X-Işını Difraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar X
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse
UV-Vis Spektrofotometresi	Shimadzu UV-3600i Plus
Zaman Çözümlemeli ve Temel Hal Floresans Spektrometresi	Horiba- Jobin-Yvon-SPEX Fluorolog 3- 2iHR
Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektrometresi	Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer
Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Philps XL 30 SFEG
Zaman Çözümlemeli ve Temel Hal Floresans Spektrometresi	Edinburgh Instruments FLS1000 Spectrometer
Potansiyostat	Gammry-Interface1010E/ZRA
Solar Simulator	ABET 3000 Sun, 11018 Solar Simulator/15200 Test Station
Elektrometre	Keitley 617
Zaman Çözümlemeli Fotolüminesans Spektrometre (TRPL)	Edinburgh Instruments FLSP920 Fluorescence Spectrometer
Fotolüminesans	Horiba, Fluorolog 322 Spektroflorometre
Döndürerek kaplama	Laurell Technologies WS-650Mz-23NPPB
UV-Ozon Temizleyici	Jeligth Company Inc. Model 24
Eldivenli Kabin	OptoSense OPT-2GBS

4.2. Sentez ve Karakterizasyon

Tezin kapsamında gerçekleştirilen sentezler dört ana bölüme ayrılarak sunulmuştur. İlk bölüm, literatürde mevcut olan başlangıç dinitril türevlerinin sentezini içermektedir. İkinci bölüm, trifenilamin (TPA) bileşiklerinin sentezini kapsamaktadır. Üçüncü bölümde, TPA'nın sübstitüe dinitril türevleri sentezlenmiştir. Son bölümde ise, toplamda 8 adet MPc türevi, bunlardan 7 tanesi bu tez kapsamında ilk kez sentezlenmiştir. Tez kapsamında sentezi tamamlanan tüm yapılar **Şekil 4.1** ve **Şekil 4.2**'de kodları ile verilmiştir.



Şekil 4.1: Tez kapsamında sentezlenen a) başlangıç nitrilleri, b) TPA bileşikleri, c) Pcs sentezinde kullanılacak TPA sübstitüe dinitril türevleri.

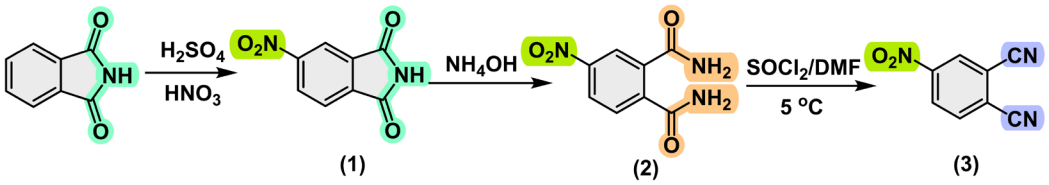


Şekil 4.2: Tez kapsamında sentezlenen TPA sübstitüe MPc türevleri.

4.2.1. Başlangıç Nitrillerinin Sentezi

4.2.1.1. 4-Nitro Ftalonitril (3) Sentezi

Şekil 4.3'te reaksiyon şeması verilen 3 nolu maddenin sentezi literatüre uygun olarak 3 basamakta gerçekleştirilmiştir **[91]**.



Şekil 4.3: 3 nolu bileşiğin sentez şeması.

I. Basamak; 4-Nitroftalimid (1) Sentezi;

250 mL H_2SO_4 reaksiyon balonuna alındıktan sonra buz banyosu ile soğutuldu. Damlatma hunisine alınan 50 mL buharlı HNO_3 ortama damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına getirilerek ftalimid (40 g, 0,272 mol) postalar halinde (15 dakika içerisinde) eklendi. Reaksiyon yaklaşık 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, 1 L' lik beher içerisine buz doldurularak reaksiyon karışımı yavaş yavaş buz üzerine döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra G3 sinterli filtre üzerinden süzüldü ve süzüntünün pH değeri nötralleşene kadar soğuk su ile yıkandı. Katı faz sıcak EtOH içerisinde çözülerek kristallendirilmeye bırakıldı. Elde edilen katı vakum etüvünde 70 °C'de kurutuldu.

- **Verim:** %65 (33.82 g).
- **E.N:** 194-196 °C.
- **$C_8H_4N_2O_4$:** 192.13 g/mol.

II. Basamak; 4-Nitroftalamid (2) Sentezi;

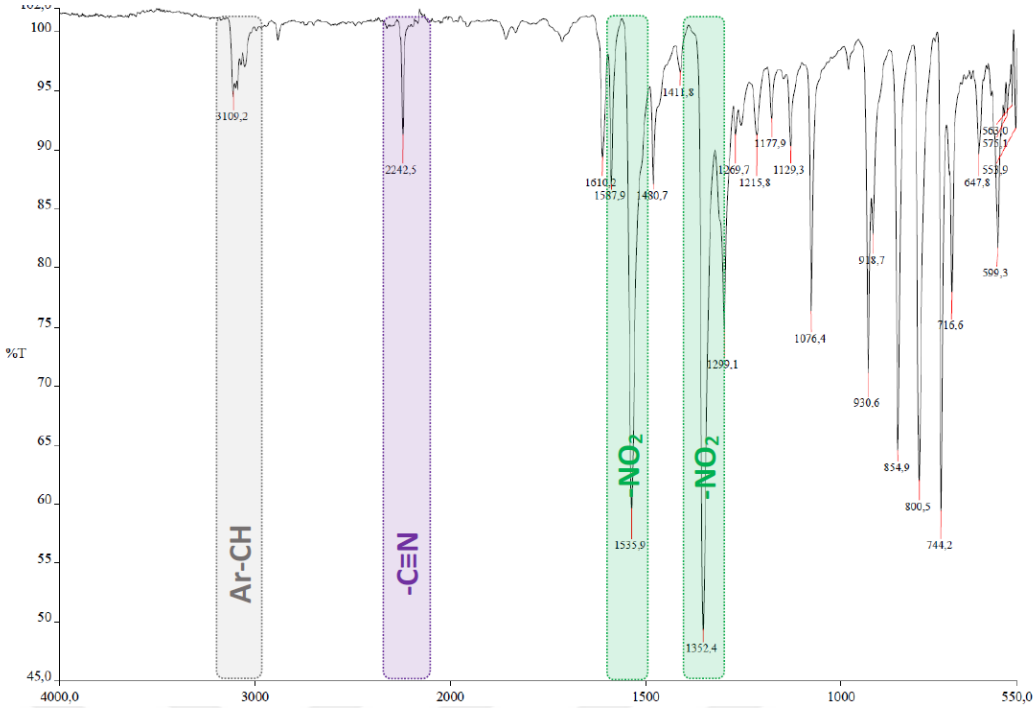
4-Nitroftalimid (33 g, 0,172 mol) reaksiyon balonuna alındıktan sonra üzerine %32'lik 230 mL NH_4OH ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra G3 sinterli filtre üzerinden süzüldü ve katılar soğuk su ile yıkandı. Elde edilen katılar süzüldü ve vakum etüvünde 70 °C'de kurutuldu.

- **Verim:** %78 (27.83 g).
- **$C_8H_7N_3O_4$:** 209.16 g/mol.
- **E.N:** 198-200 ^oC.

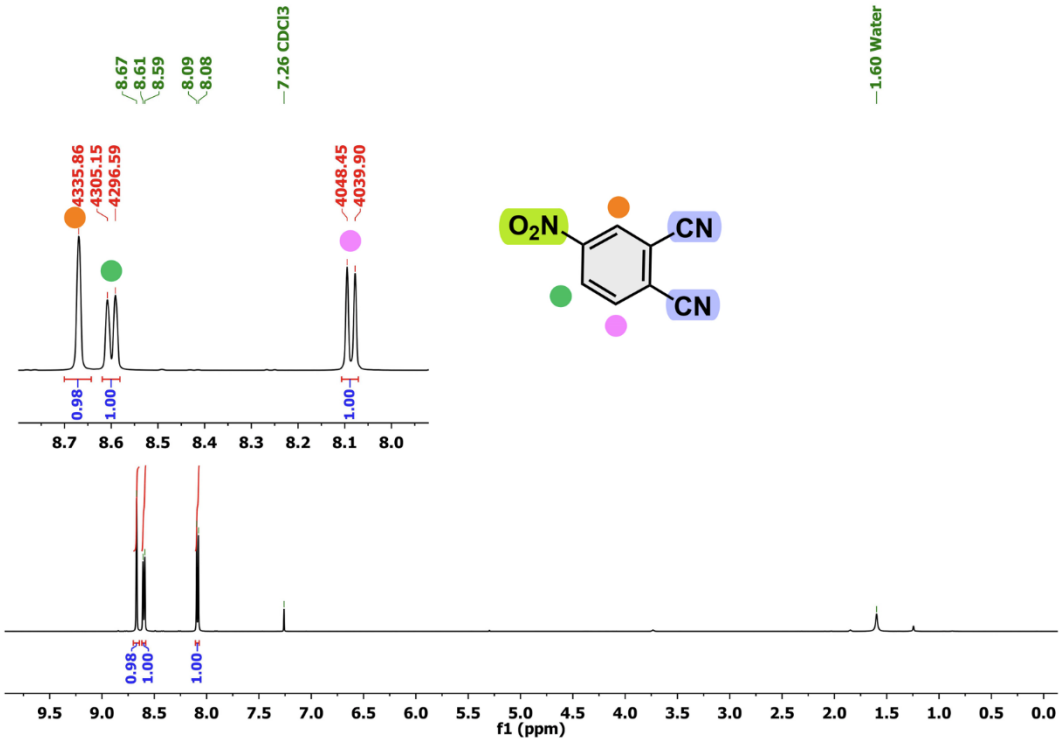
III. Basamak; 4-Nitroftalonitril (3) Sentezi;

250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine $Ar_{(g)}$ altında 40 mL kuru DMF ilave edildi ve buz banyosu içerisinde 0 $^\circ$C'ye soğutuldu. Damlatma hunisine alınan 25 mL tiyonül klorür yavaş yavaş ilave edilerek karıştırıldı. 4-nitroftalamid (16.87 g, 0.092 mol) reaksiyon sıcaklığı 5 $^\circ$C'yi geçmeyecek şekilde postalar halinde eklenerek karışım önce 30 dakika buz banyosunda sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buz üzerine döküldü. Buzlar eridikten sonra %5'lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle nötralize edilerek sinterli filtre üzerinden süzüldü ve soğuk su ile yıkandı. Elde edilen katı sıcak EtOH ile çözüldükten sonra kristallendirmeye bırakıldı. Kristallendirme tamamlandıktan sonra oluşan açık sarı sarı kristaller sinterli filtreden süzülerek 90 $^\circ$C'de vakum etüvünde kurutuldu.

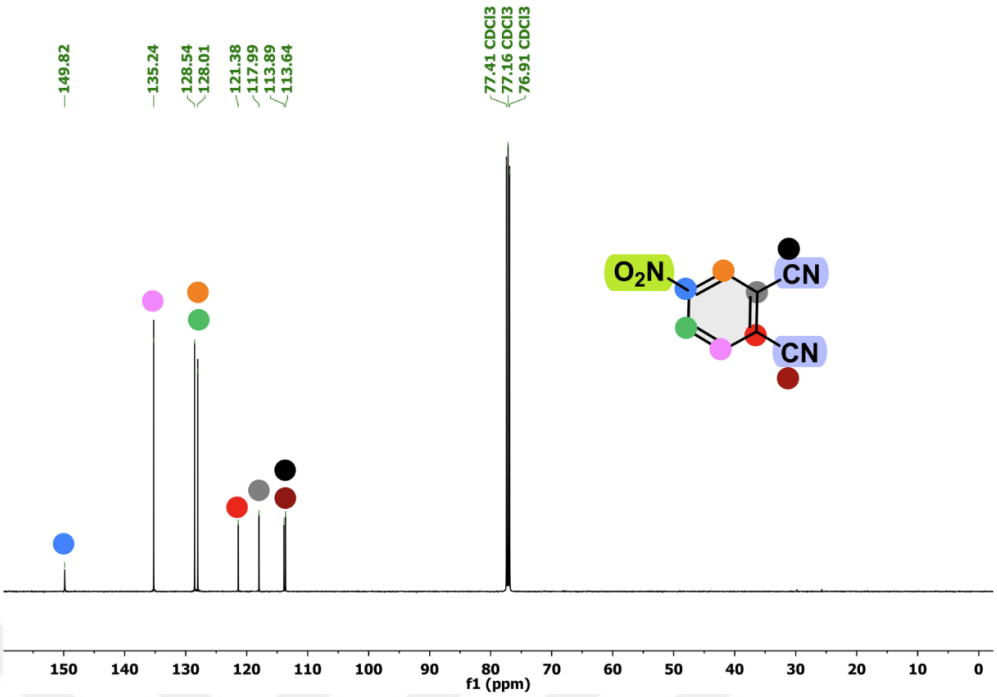
- **Verim:** %81 (11.33g)
- **$C_8H_3N_3O_2$, Mw:** 173.13 g/mol.
- **E.N:** 139-141 $^\circ$C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks});** 3109.2 (Ar-CH), 2242.5 (-C≡N), 1535.9-1352.4 (-NO_2) **(Şekil 4.4)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, ppm);** δ 8.67 (s, =CH, 1H), 8.60 (d, =CH, *J*=8.6 Hz, 1H), 8.09 (d, =CH, *J*=8.6 Hz, 1H) **(Şekil 4.5)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, ppm);** δ 149.72, 135.15, 128.45, 127.91, 121.29, 117.89, 113.79, 113.54 **(Şekil 4.6)**.



Şekil 4.4: 3 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



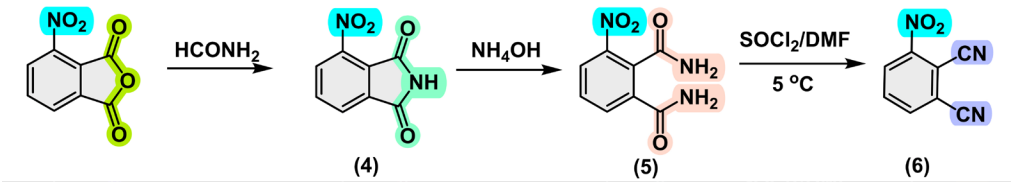
Şekil 4.5: 3 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.6: 3 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.1.2. 3-NitroFtalon itril (6) Sentezi

Şekil 4.7'de reaksiyon şeması verilen 6 nolu bileşiğin sentezi literatüre uygun olarak 3 basamakta gerçekleştirilmiştir **[92]**.



Şekil 4.7: 6 nolu bileşiğin sentez şeması.

I. Basamak; 3-Nitroftalimid (4) Sentezi;

3-nitroftalik anhidrit (22.2 g, 0.115 mol), 35 ml formamid içerisinde geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan çökelti G3 sinterli filtreden süzülerek saf su ile yıkandı. Elde edilen sarı renkli katı madde vakum etüvünde 70 °C'de 1 gece kurutuldu.

- **Verim:** %91 (19.96 g).

- **$C_8H_4N_2O_4$:** 192.13 g/mol.
- **E.N:** 199-202 °C.

II. Basamak; 3-Nitroftalamid (5) Sentezi;

19.96 g (0.104 mol) 4 nolu madde uygun bir reaksiyon baloluna alındıktan sonra üzerine 60 ml %25'lik NH_4OH çözeltisi ilave edildi. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı 45 °C' ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 sinterli filtreden süzüldü ve çökelti soğuk su ile yıkandı. Elde edilen sarı-beyaz renkli katı madde vakum etüvünde 110 °C'de kurutuldu.

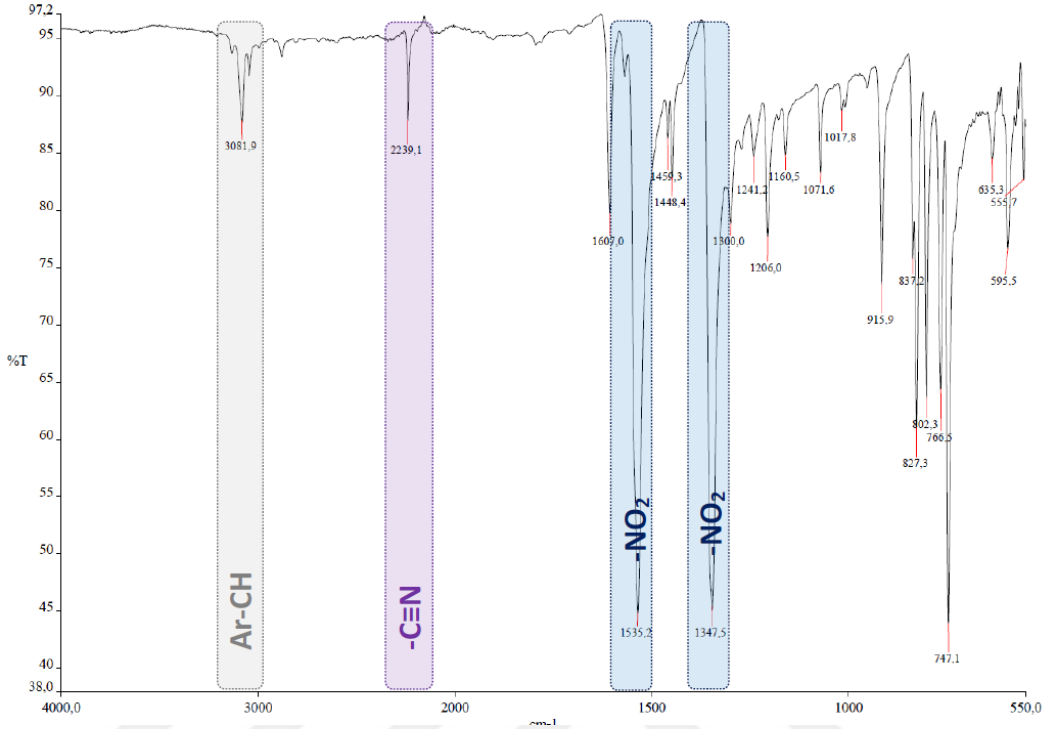
- **Verim:** %80 (17.33 g).
- **$C_8H_7N_3O_4$ Mw:** 209.16 g/mol.
- **E.N:** 219-221 °C.

III. Basamak; 3-Nitroftalonitril (6) Sentezi;

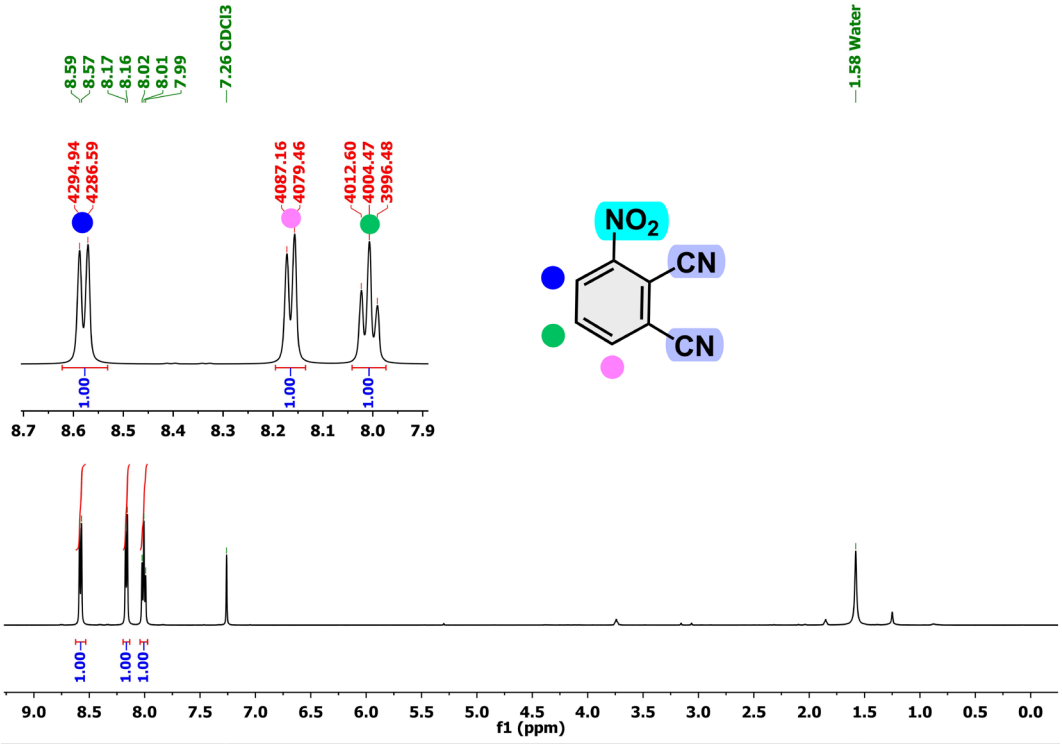
40 mL DMF 250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna alınarak 0 °C' ye soğutuldu. Reaksiyon karışımı üzerine 25 mL tiyonül klorür reaksiyon karışımının sıcaklığı 5 °C' yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirildi. Karışım üzerine 17.33 g (0.082 mol) 3-nitroftalamid postalar halinde eklendi ve 30 dakika buz banyosunda, 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra bir miktar buz üzerine yavaş yavaş döküldü. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 sinterli filtreden süzüldü. Elde edilen katı madde bir miktar suyun içerisine alınarak nötralleşene kadar %5'lik $NaHCO_3$ ilave edildi. Katı faz tekrar sinterli bir filtreden süzüldü ve bol soğuk su ile yıkandı. Elde edilen beyaz katı madde sıcak EtOH'de kristallendirildi.

- **Verim:** %76 (10.78 g).
- **$C_8H_3N_3O_2$ Mw:** 173.13g/mol.
- **E.N:** 139-141 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3081.9 (Ar-CH), 2239.1 (-C≡N), 1535.2-1347.5 ($-NO_2$) **(Şekil 4.8)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, ppm):** δ 8.58 (s, =CH, *J*=8.3 Hz, 1H), 8.16 (d, =CH, *J*=7.7 Hz, 1H), 8.01 (t, =CH, *J*=8.0 Hz, 1H) **(Şekil 4.9)**.

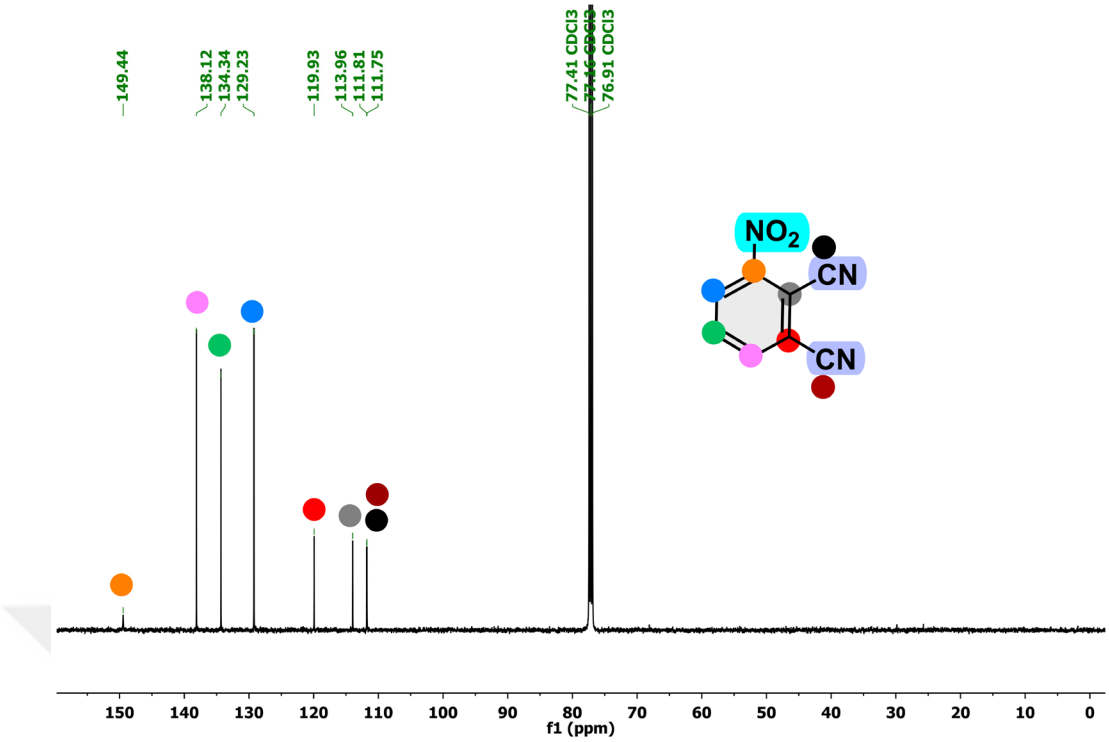
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, ppm):** δ 149.33, 138.00, 134.22, 129.11, 119.81, 113.85, 111.69, 111.63 **(Şekil 4.10)**.



Şekil 4.8: 6 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



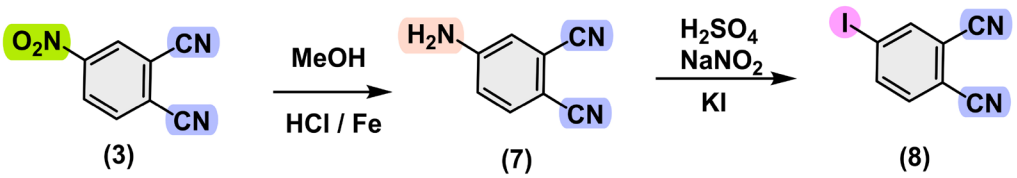
Şekil 4.9: 6 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.10: 6 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.1.3. 4-İodoftalonitril (8) Sentezi

Şekil 4.11'de reaksiyon şeması verilen 8 nolu bileşiğin sentezi literatüre uygun olarak 3 basamakta gerçekleştirilmiştir **[93]**.



Şekil 4.11: 8 nolu bileşiğin sentez şeması.

I. Basamak; 4-Aminoftalonitril (7) Sentezi;

4-nitroftalonitril (2 g, 11.5 mmol) uygun bir reaksiyon balonuna alınarak üzerine MeOH (50 mL) ve derişik HCl (9.6 mL) ilave edildikten sonra $Ar_{(g)}$ atmosferinde 90 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 30 dakika boyunca karıştırıldı. Karışıma 2.2 g demir tozu eklendi ve reaksiyon sıcaklığı kaynama şartlarına yükseltilerek 1 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve bir buz

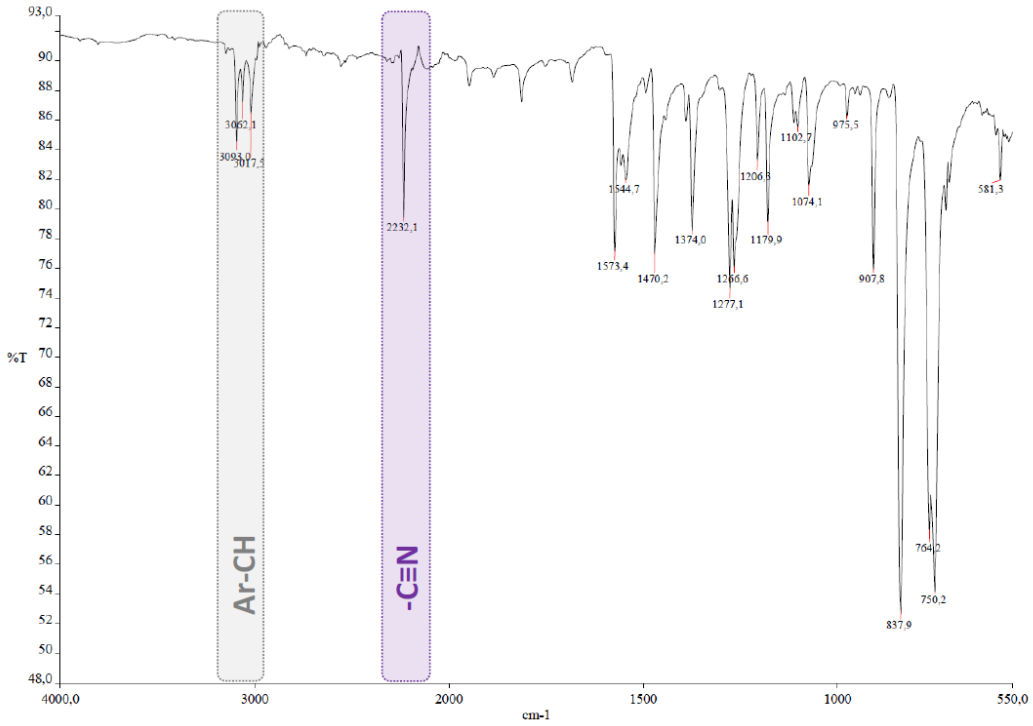
üzerine döküldü. Buzların erimesi tamamlanana kadar karıştırılmaya devam edildi. Karışım G3 sinterli filtre üzerinden süzüldü ve soğuk su ile yıkandı. Oluşan sarı-beyaz renkli katı EtOH içerisinde çözülerek kristallendirildi ve vakum etüvünde 80 °C'de 1 gece kuruldu.

- **Verim:** %78 (1.29 g).
- **$C_8H_5N_3$ Mw:** 143.15 g/mol.
- **E.N:** 134-136 °C.

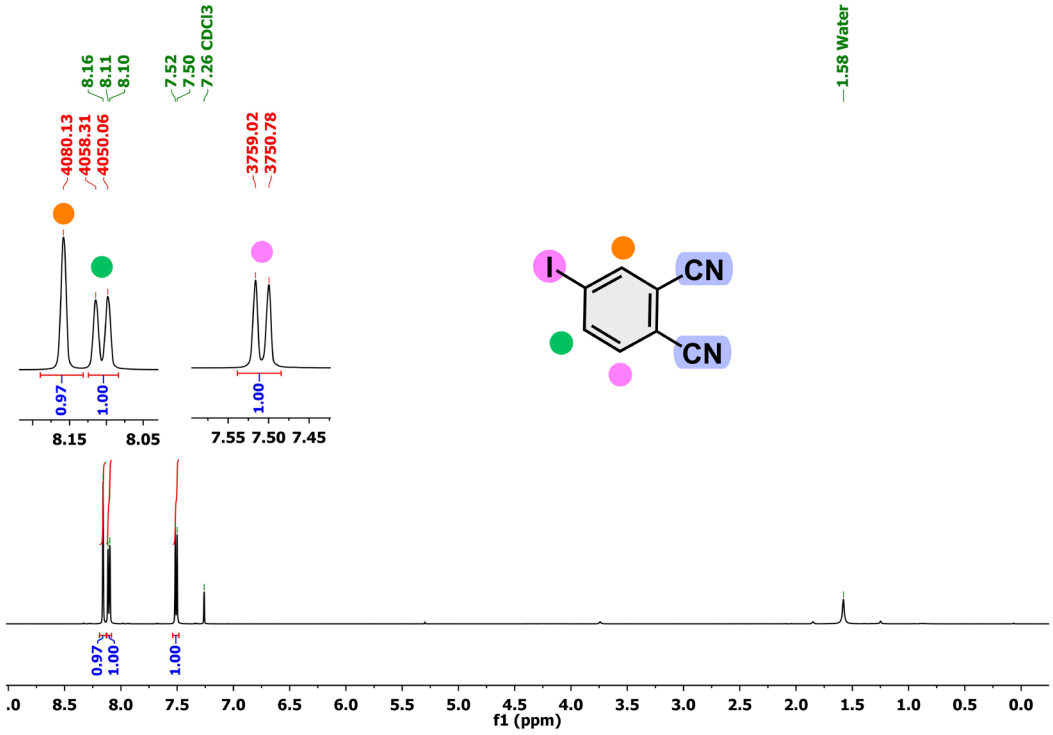
II. Basamak; 4-iodoftalonitril (8) Sentezi;

Uygun bir reaksiyon balonuna H_2SO_4 (2 mL, 2.5 M) alınarak -10 °C sıcaklığa getirildikten sonra üzerine **7** nolu bileşik (1 g, 6.9 mmol) ilave edildi ve karıştırıldı. Karışıma $NaNO_2$ (538 mg, 7.8 mmol) ve 3 mL su ile hazırlanan çözelti yavaş yavaş eklendi. Ekleme işlemi bittikten sonra karışım aynı sıcaklıkta 30 dakika daha karışmaya bırakıldı. Karışımın üzerine katı KI (1.3 g, 7.8 mmol) postalar halinde eklenerek oda sıcaklığında 1 saat daha karışmaya bırakıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su-buz karışımı üzerine döküldü ve oluşan katı G3 sinterli filtre üzerinden süzülerek su ile yıkandı. Elde edilen katı ortamından iyotun fazlasını uzaklaştırmak için sulu doygun tiyosülfat çözeltisi hazırlandı ve DCM ortamında çözülen katı ile ekstraksiyon yapıldı. DCM ortamdan uzaklaştırıldı ve Hex:DCM 1:3 çözücü sistemi ile silika jel kolon yapılarak saflaştırıldı.

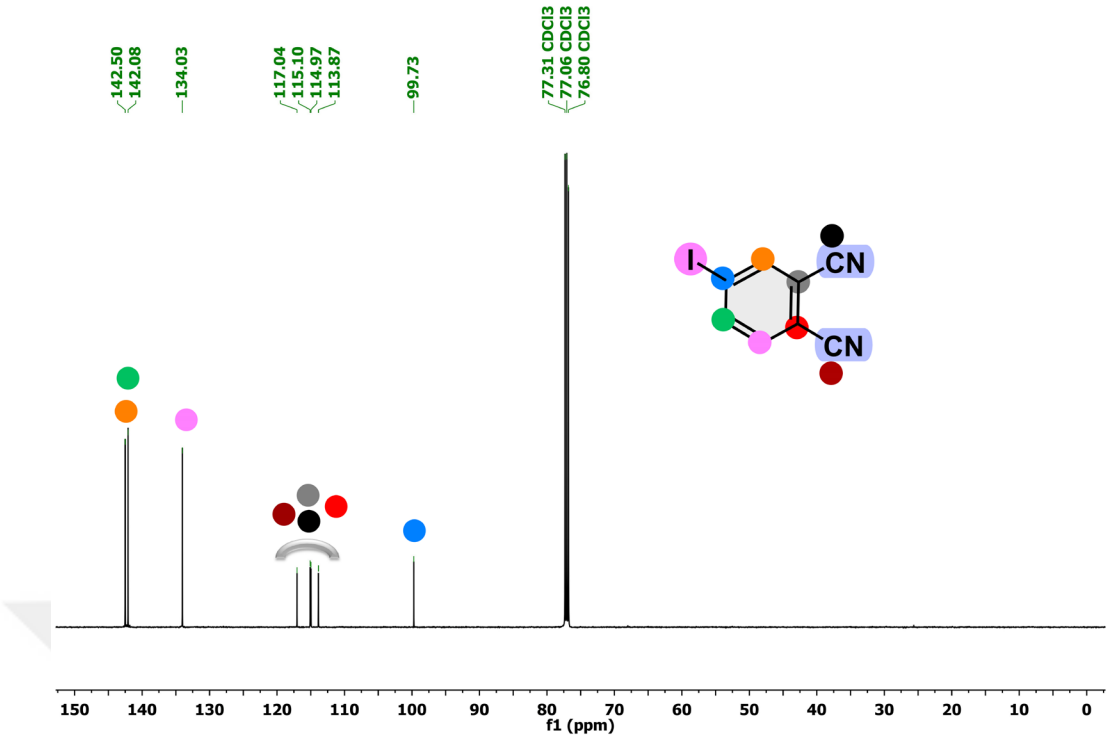
- **Verim:** %78 (1.39 g).
- **$C_8H_3IN_2$ Mw:** 254.03 g/mol.
- **E.N:** 140-142 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks});** 3062.1 (Ar-CH), 2232.1 (-C≡N) **(Şekil 4.12)**.
- **^{1}H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$, ppm);** δ 8.16 (s, =CH, 1H), 8.11 (d, =CH, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.51 (d, =CH, *J*=8.3 Hz, 1H) **(Şekil 4.13)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, ppm);** δ 142.50, 142.08, 134.03, 117.04, 115.10, 114.97, 113.87, 99.73 **(Şekil 4.14)**.



Şekil 4.12: 8 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.13: 8 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.

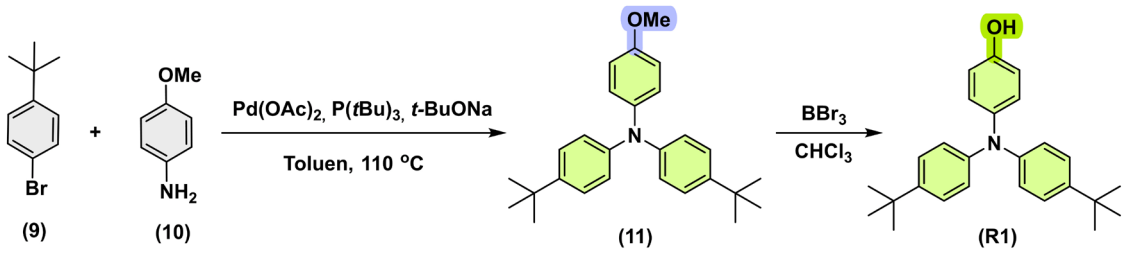


Şekil 4.14: 8 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.2. TPA Bileşiklerinin Sentezi

4.2.2.1. 4-(Bis(4-(tert-bütil)fenil)amino)fenol (R1)

Şekil 4.15'te reaksiyon şeması verilen 4-(bis(4-(tert-bütil)fenil)amino)fenol (R1) literatüre uygun olarak 2 basamakta sentezlenmiştir **[94]**.

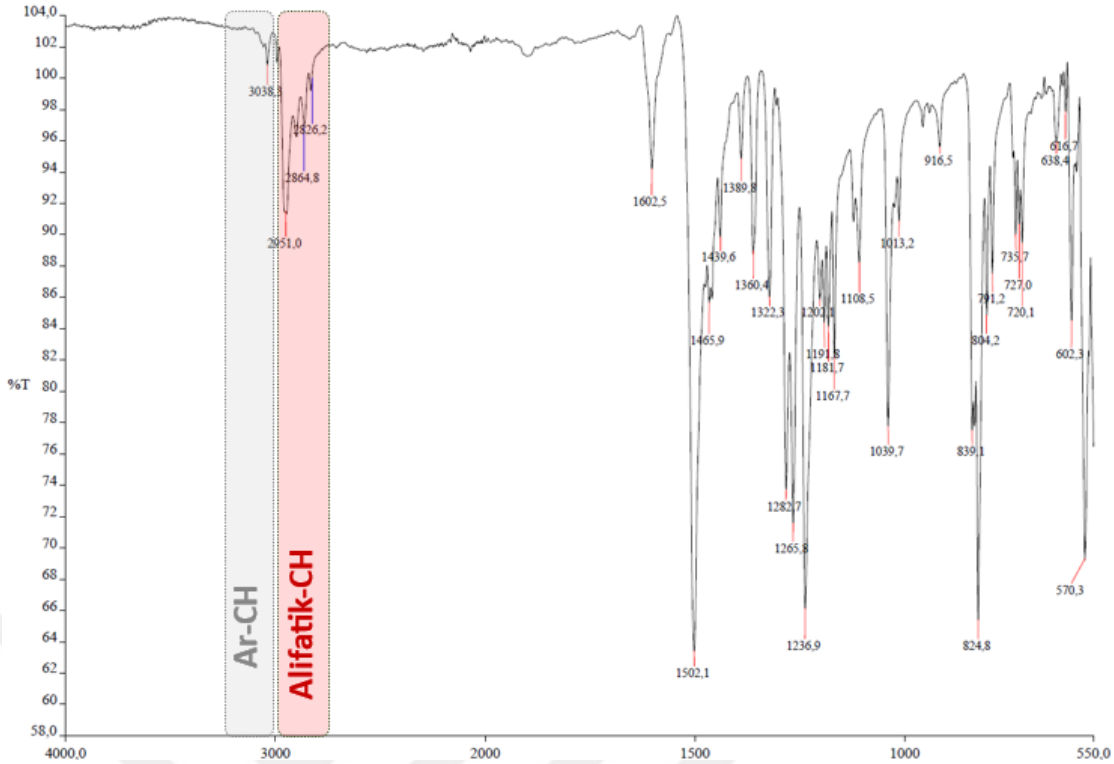


Şekil 4.15: R1 nolu bileşiğin sentez şeması.

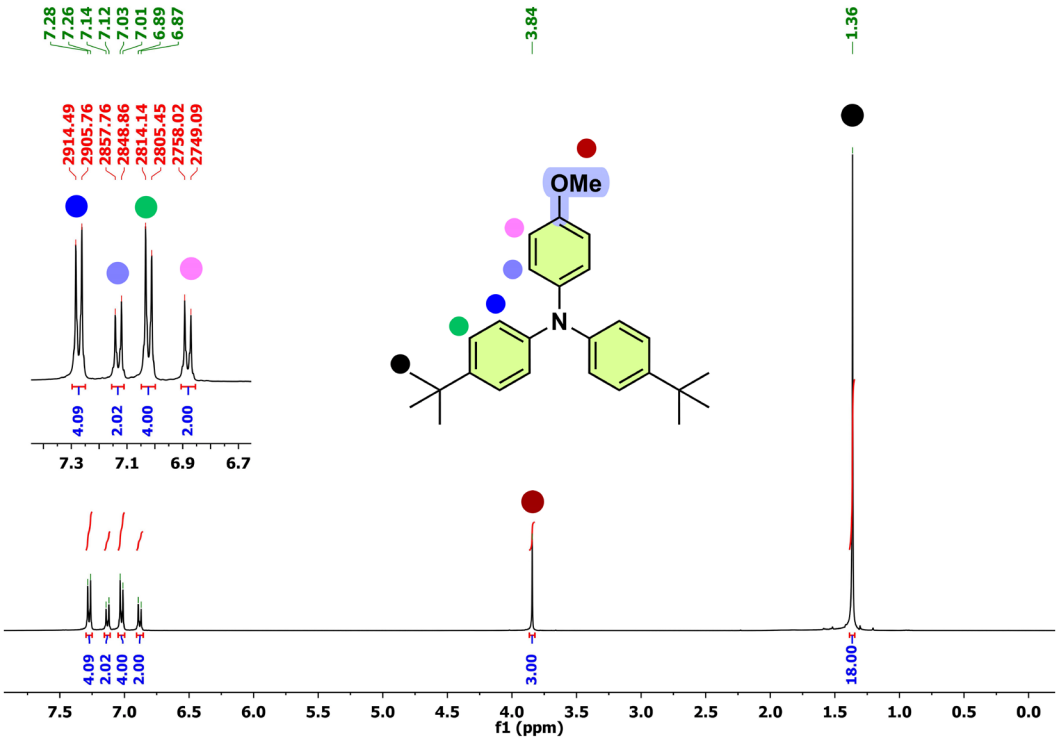
I. Basamak; 4-(tert-bütil)-N-(4-(tert-bütil)fenil)-N-(4-metoksifenil)anilin (11);

4-metoksianilin (10) (1.0 g, 8.12 mmol), 1-bromo-4-(*tert*-bütil)benzen (9) (3.52 mL, 20.3 mmol) ve *t*-BuONa (2.34 g, 24.3 mmol) uygun bir reaksiyon balonuna alınarak 30 mL Tol ilave edildi. Karışım $Ar_{(g)}$ ile degaze edildikten sonra üzerine P(*t*Bu)$_3$ (394 mg, 1.95 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (218 mg, 0.97 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 110 ºC'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra üzerine 30 mL su ilave edilerek EtOAc (3×15 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden süzülerek çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel dolgu maddesi kullanılarak kolon kromatografisi (1:100 EtOAc:Hex) ile saflaştırıldı. Açık gri katı vakum etüvünde 90 ˚C'de 1 gece kurutuldu.

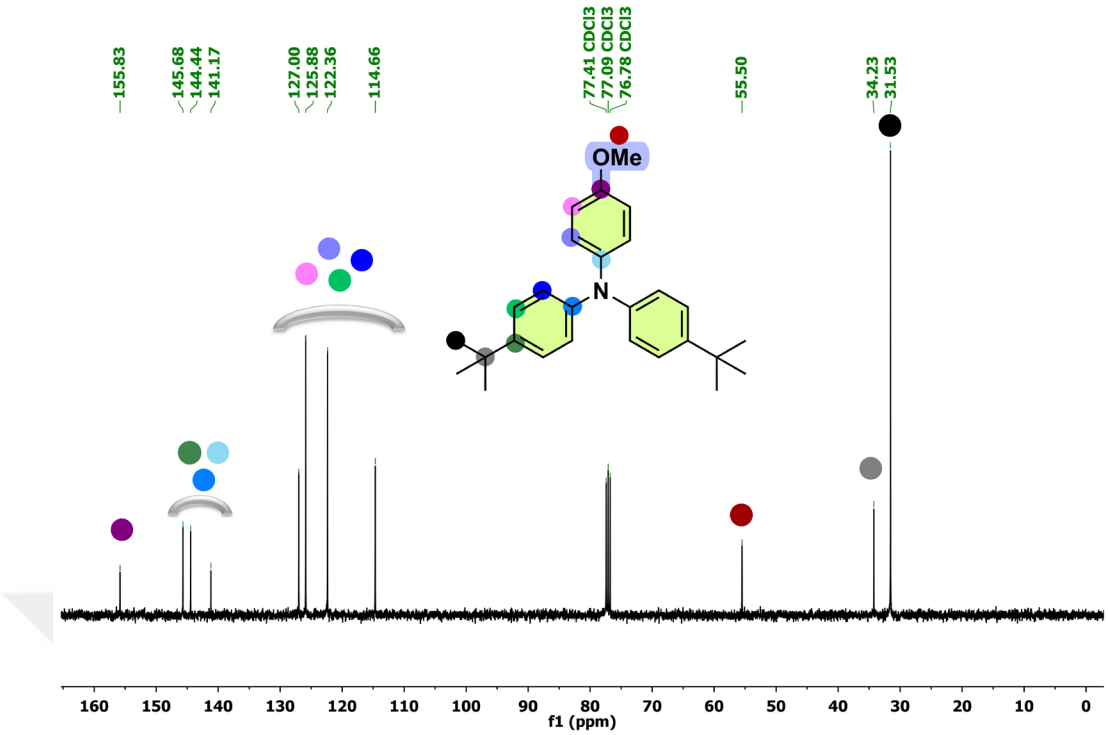
- **Verim:** %73 (1.39 g).
- **$C_{27}H_{33}NO$ Mw:** 387.57 g/mol.
- **E.N:** 142-143 ˚C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks});** 3038.3 (Ar-CH), 2951.0-2864.3 (Alifatik -CH) **(Şekil 4.16)**.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$);** δ 7.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.13 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.36 (s, 18H) **(Şekil 4.17)**.
- **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$);** δ 155.83, 145.68, 144.44, 141.17, 127.00, 125.88, 114.66, 55.50, 34.23, 31.53 **(Şekil 4.18)**.



Şekil 4.16: 11 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.17: 11 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



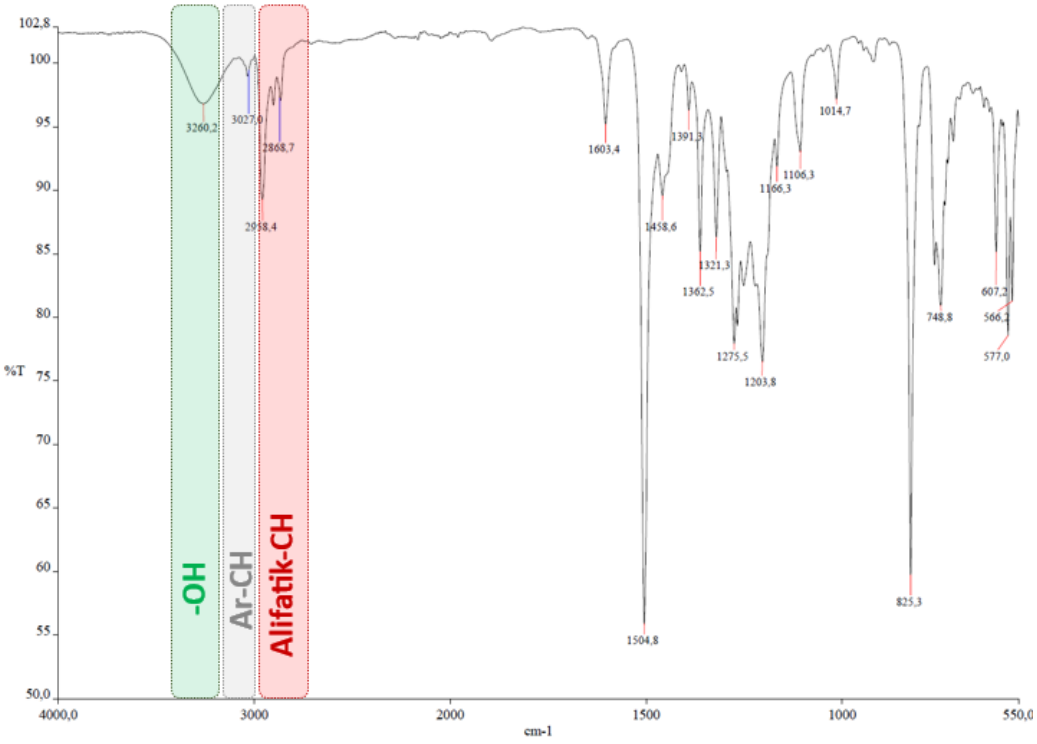
Şekil 4.18: 11 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

II. Basamak; 4-(Bis(4-(tert-butil)fenil)amino)fenol (R1) Sentezi;

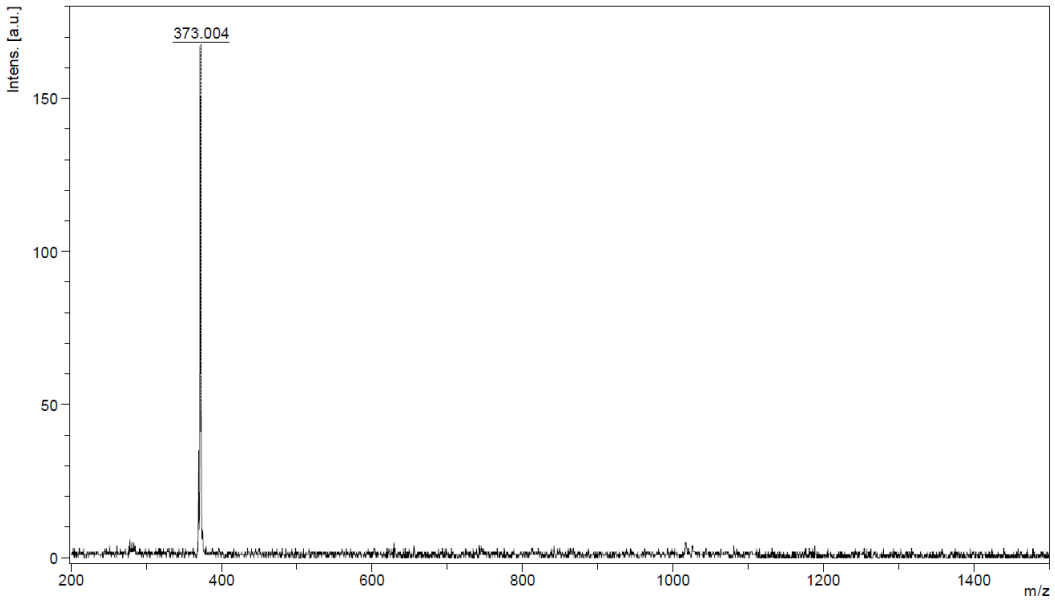
Bileşik 11 (2.0 g, 5.16 mmol) tartıldıktan sonra uygun bir reaksiyon balonuna alınarak 30 mL $CHCl_3$ ilave edildi ve 0 °C'ye soğutuldu. Daha sonra üzerine BBr_3'un (1.74 mL, 18.1 mmol) 10 mL $CHCl_3$ içerisindeki çözeltisi hazırlanarak damla damla ilave edildi ve 1 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek 18 saat karıştırıldı. Reaksiyona doygun NH_4Cl çözeltisi ilave ederek sonlandırıldı ve $CHCl_3$ (2×30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden süzülerek kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel dolgu maddesi kullanılarak kolon kromatografisi (1:3 Hex:DCM) ile saflaştırıldı. Sarı renkli katı vakum etüvünde 90 °C'de 1 gece kurutuldu.

- **Verim:** %88 (1.69 g).
- **$C_{26}H_{31}NO$ Mw:** 373.54 g/mol.
- **E.N:** 177-182 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks})** 3260.2 (-OH), 3027.0 (Ar-CH), 2958.0 (Alifatik-CH) (**Şekil 4.19**).
- **ESI-MS calcd:** 373.54; **found**: 373.01 $[M]^-$ (**Şekil 4.20**).

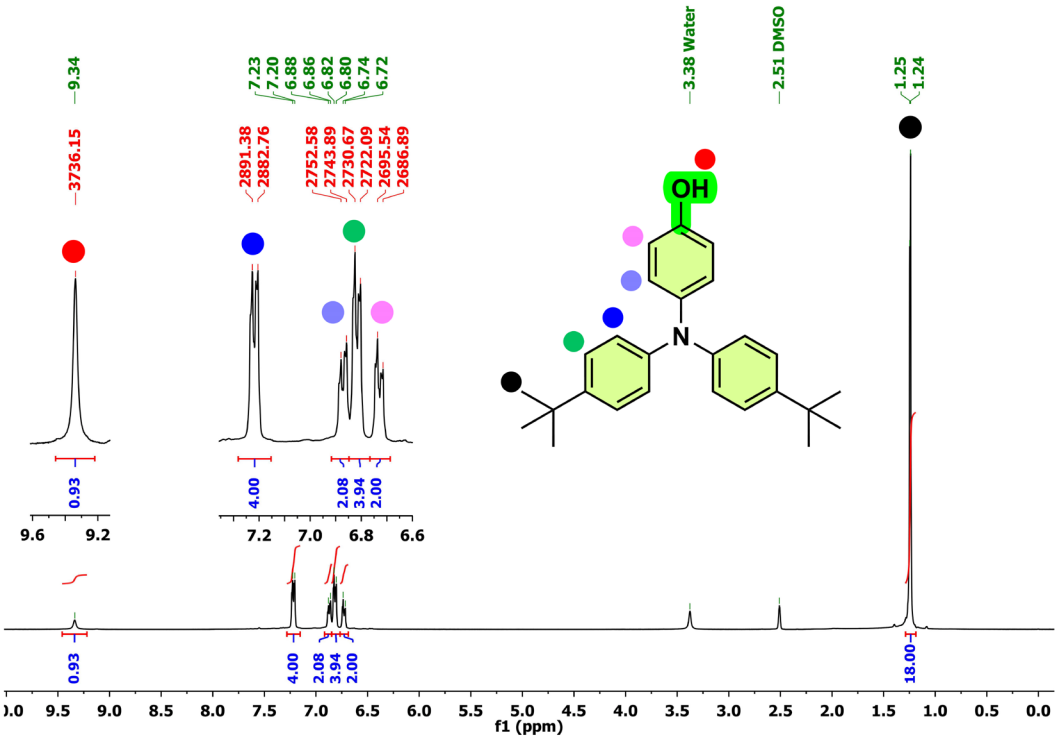
- **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 9.34 (s, -OH, 1H), 7.22 (d, *J*=8.6, =CH, 4H), 6.87 (d, *J*=8.7, =CH, 2H) 6.81 (d, *J*=8.6, =CH, 4H), 6.73 (d, *J*=8.7, =CH, 2H), 1.24 (d, -CH_3, 18 H,) (**Şekil 4.21**).
- **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 154.14, 145.40, 143.55, 138.59, 127.47, 125.84, 121.51, 116.25, 33.85, 31.25 (**Şekil 4.22**).



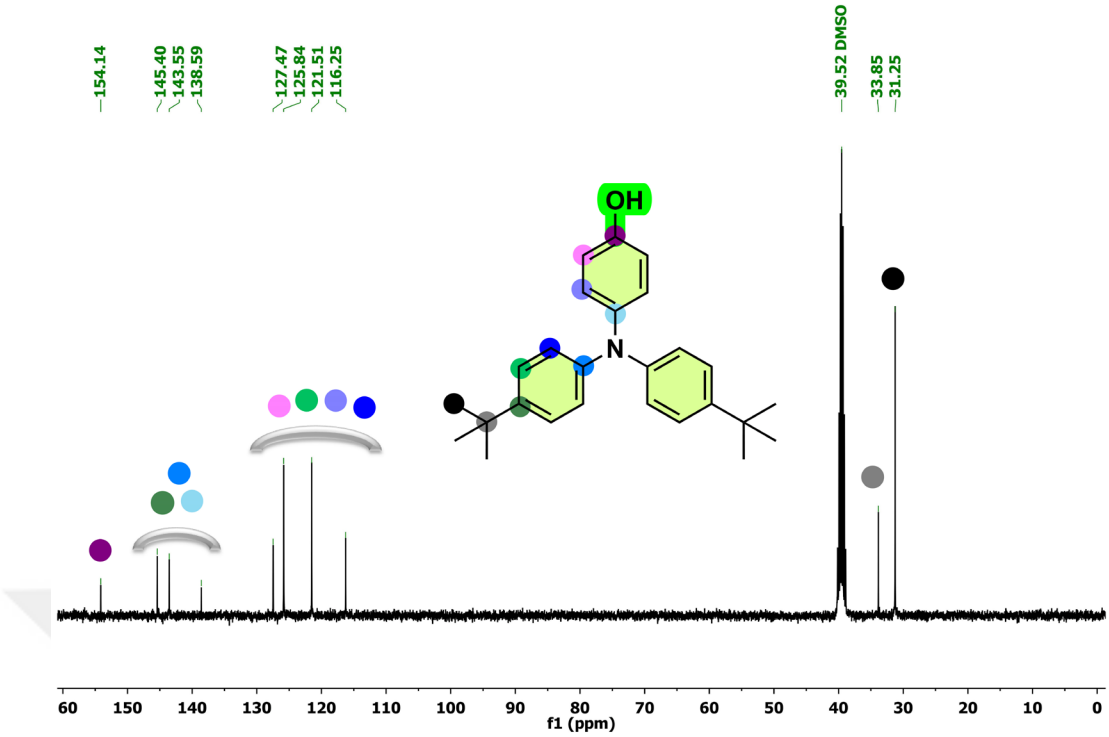
Şekil 4.19: R1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.20: R1 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; CHCA.



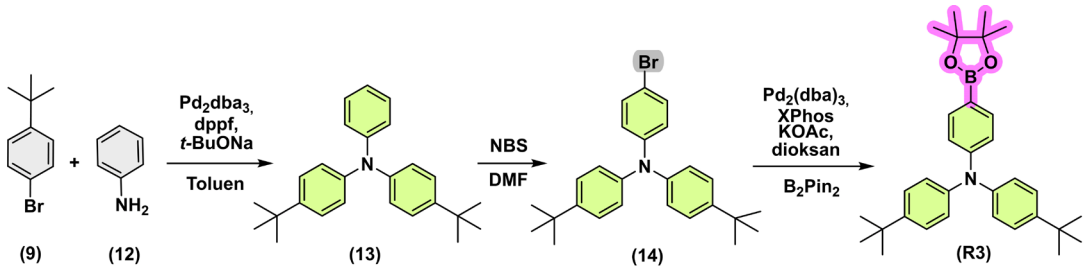
Şekil 4.21: R1 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.22: R1 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.2.2. (4-(Bis(4-(tert-butil)fenil)amino)fenil) boronik ester (R2)

Şekil 4.23'te reaksiyon şeması verilen 4-(bis(4-(*tert*-butil)fenil)amino)fenil)boronik ester (R2) literatürde bulunan benzer moleküle uygun olarak 3 basamakta sentezlenmiştir **[95]**.

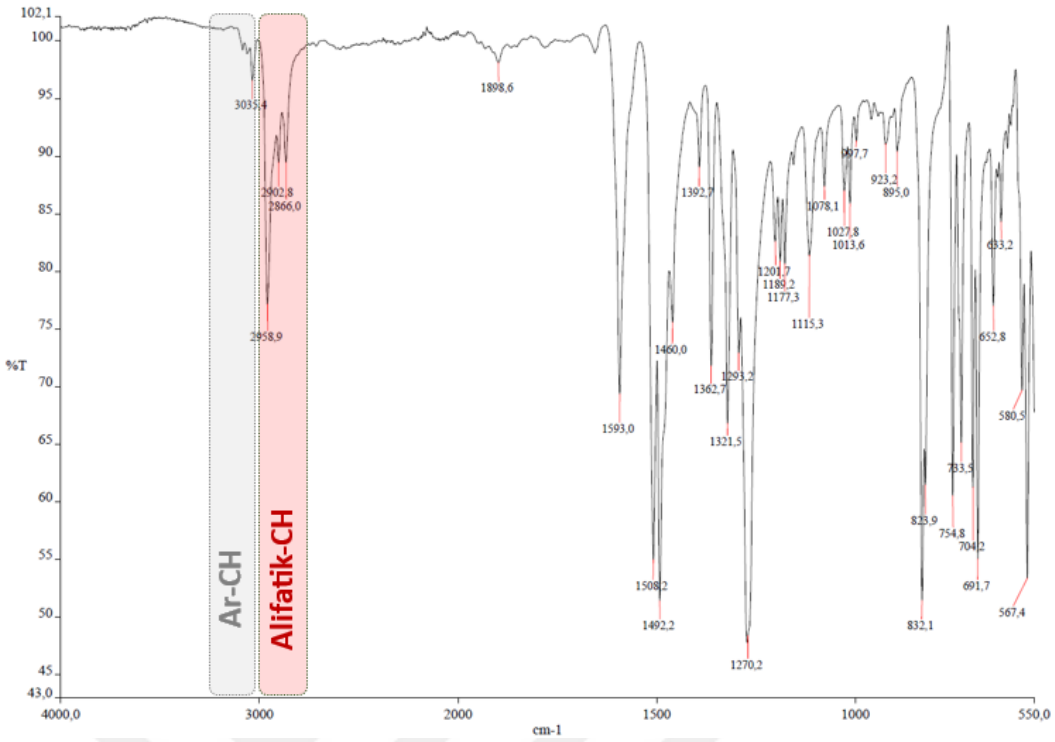


Şekil 4.23: R2 kodlu bileşiğin sentez şeması.

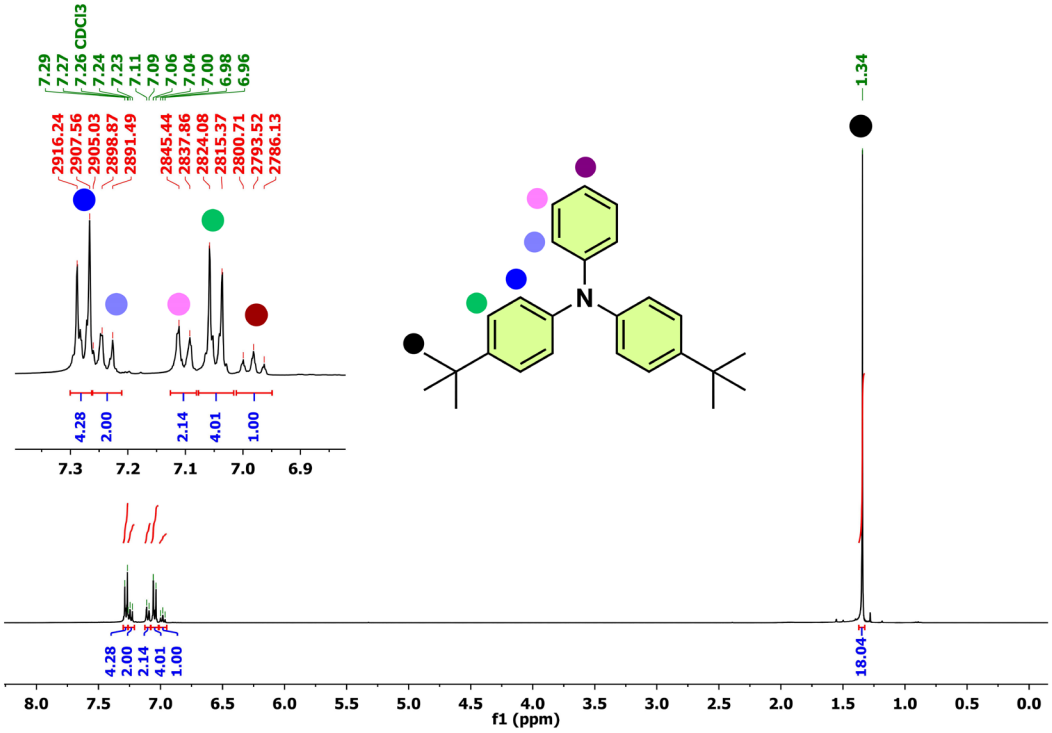
I. Basamak; 4-(tert-Butil)-N-(4-(tert-butil)fenil)-N-fenilanilin (13);

9 (2.33 mL, 13.4 mmol) uygun bir reaksiyon balonuna alındıktan sonra 20 mL Tol içerisinde çözüldü. $Ar_{(g)}$ ile degaze edildikten sonra Pd_2dba_3 (147 mg, 0.16 mmol) ve dppf (119 mg, 0.21 mmol) eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldıktan sonra üzerine *t*-BuONa (1.29 g, 13.4 mmol) ve 12 (0.49 mL, 5.37 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 110 °C'de 24 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımının üzerine dietileter (100 mL) ilave edilerek su ekstrakte (200 mL) edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün silika jel dolgu maddesi kullanılarak kolon kromatografisi üzerinden petrol eteri ile saflaştırıldı. Elde edilen açık gri renkli katı vakum etüvünde 90 °C'da 1 gece kurutuldu.

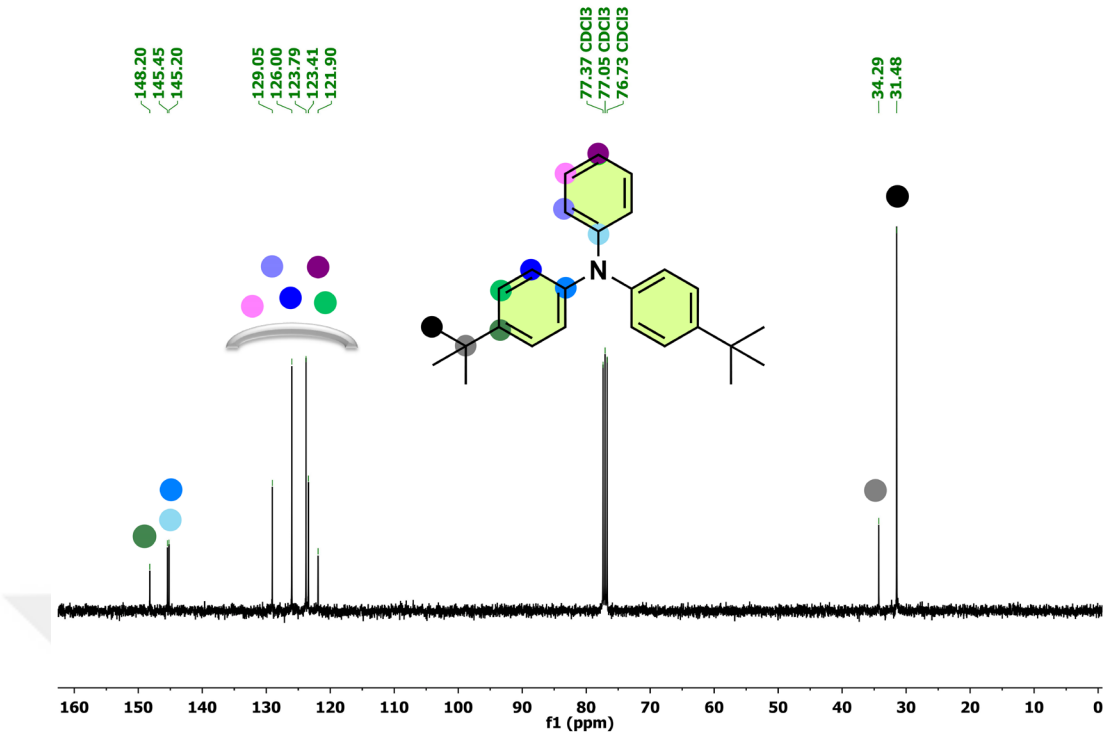
- **Verim:** %84 (1.61 g).
- **$C_{26}H_{31}N$ Mw:** 373.54 g/mol.
- **E.N:** 109-111 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks});** 3035.4 (Ar-CH), 2958.9 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.24)**.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$);** δ 7.28 (4H, d, J=8.7), 7.24 (2H, d, J=7.4), 7.10 (2H, d, J=7.6), 7.05 (4H, d, J=8.7), 6.98 (1H, t, J=7.3), 1.34 (18H, s) **(Şekil 4.25)**.
- **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$);** δ 148.31, 145.56, 145.31, 129.16, 126.11, 123.90, 123.52, 122.01, 34.40, 31.59 **(Şekil 4.26)**.



Şekil 4.24: 13 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.25: 13 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.

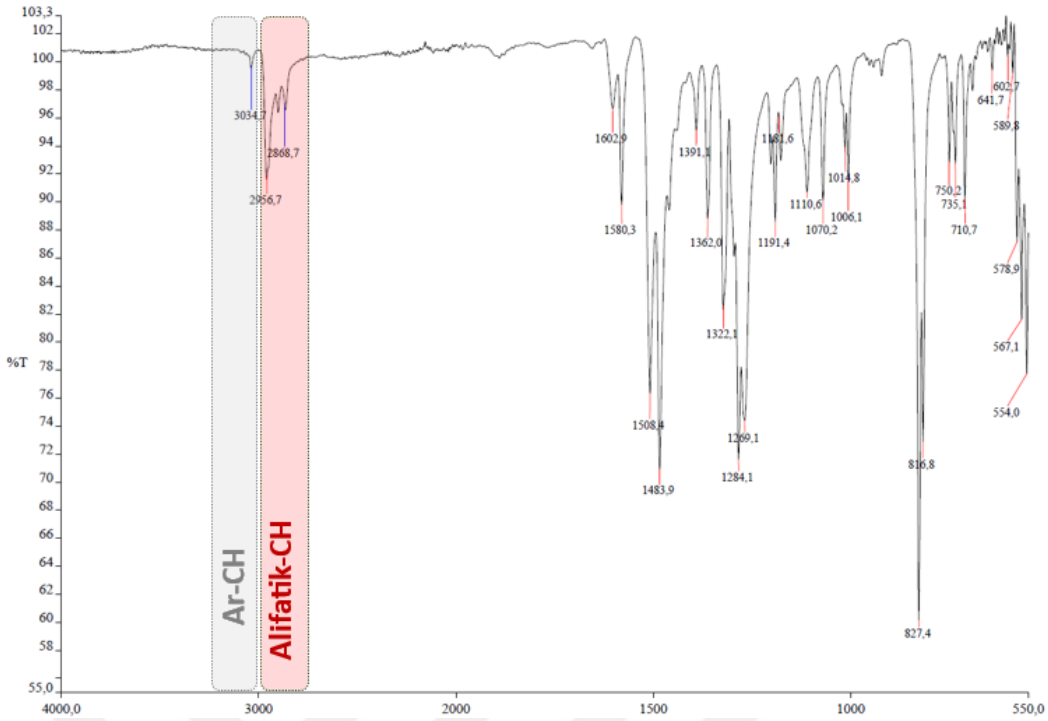


Şekil 4.26: 13 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

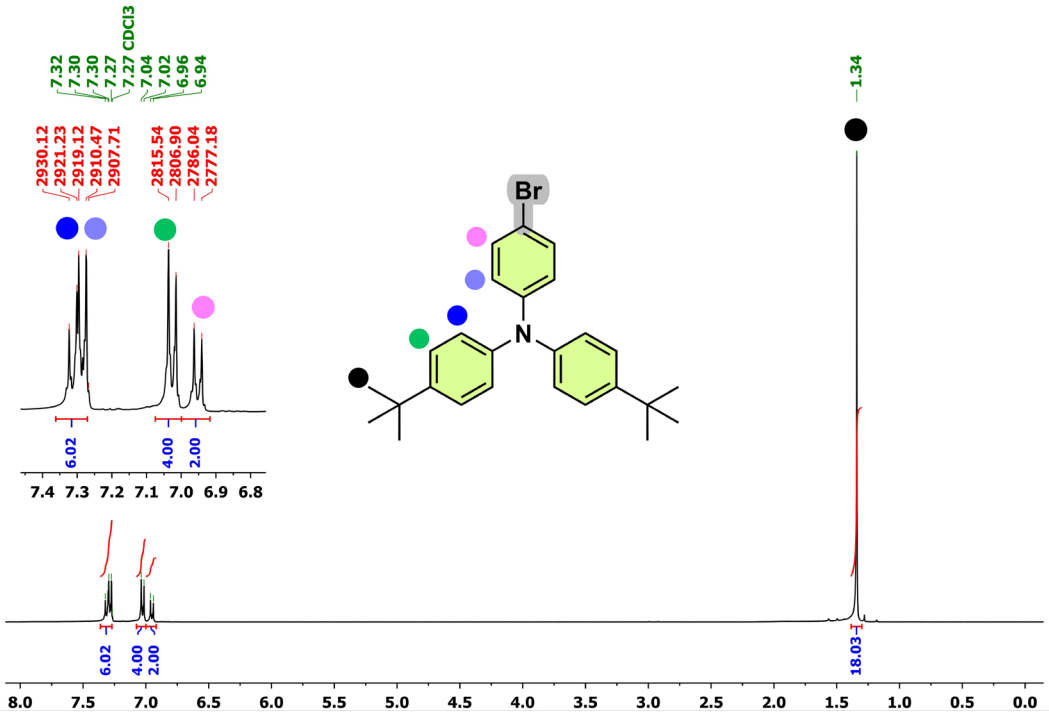
II. Basamak; 4-Bromo-N,N-bis(4-(tert-butil)fenil)anilin (14);

13 (1 g, 2.80 mmol) tartılarak uygun bir reaksiyon balonuna alındı ve üzerine 15 mL DMF eklenerek 0 °C'ye soğutuldu. Üzerine NBS (498 mg, 2.80 mmol) 2 mL DMF içerisinde çözülerek ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı ve 50 mL su-buz içerisine dökülerek sonlandırıldı. Katı faz uygun sinterli filtre üzerinden süzüldükten sonra sırasıyla, su (100 mL) ve MeOH (10 mL) ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu.

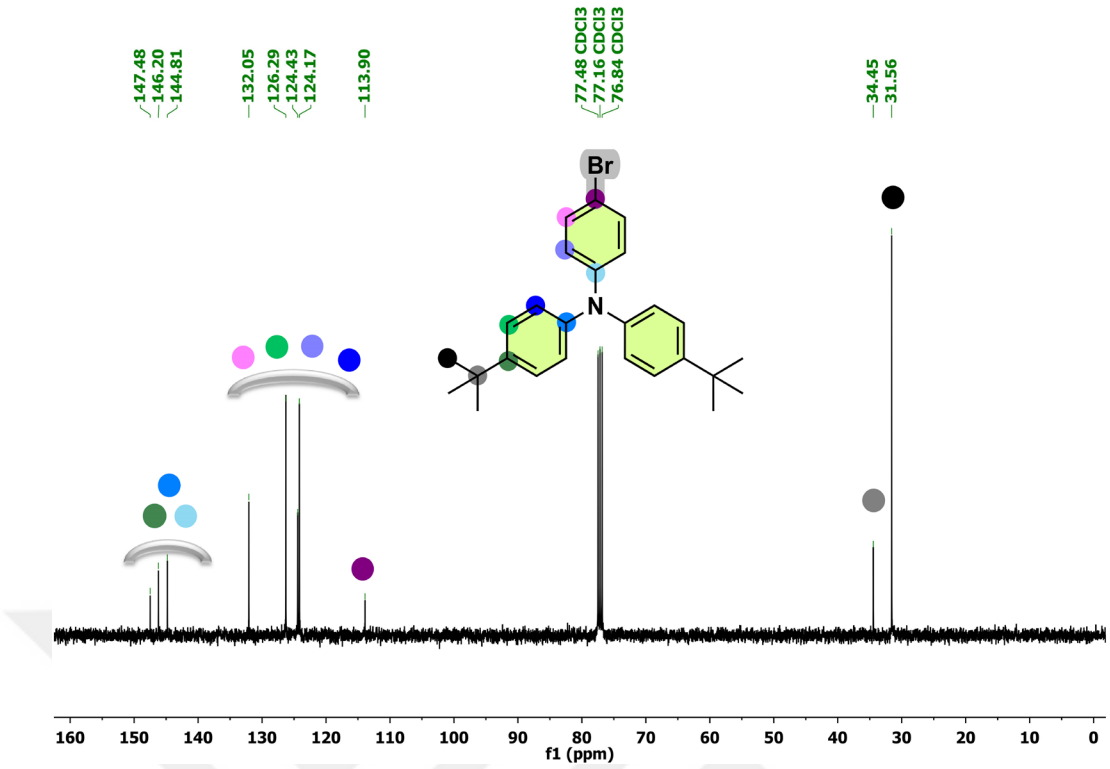
- **Verim:** %90 (1.61 g).
- **$C_{26}H_{30}BrN$, Mw:** 436.44 g/mol.
- **E.N:** 157-158 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3034.7 (Ar-CH), 2956.7 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.27)**.
- **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ 7.30 (6H, m), 7.03 (4H, d, *J*=8.7), 6.95 (2H, d, *J*=8.9), 1.34 (18H, s) **(Şekil 4.28)**.
- **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ 147.48, 146.20, 144.81, 132.05, 126.29, 124.43, 124.17, 113.90, 34.45, 31.56 **(Şekil 4.29)**.



Şekil 4.27: 14 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.28: 14 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



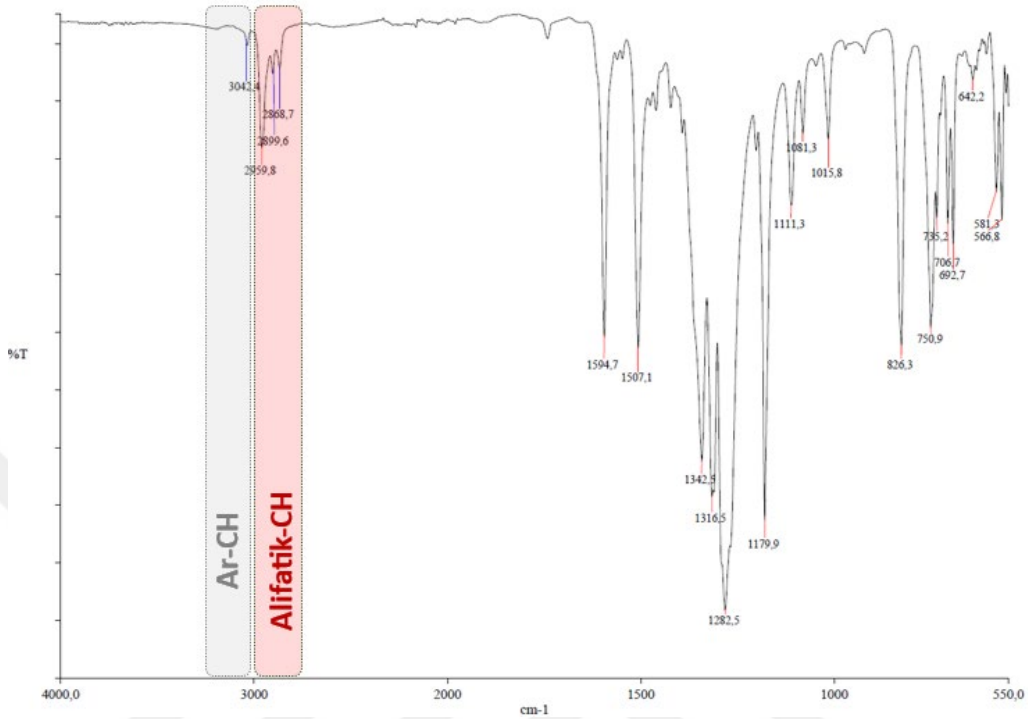
Şekil 4.29: 14 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

III. Basamak; 4-(Bis(4-(tert-butyl)fenil)amino)fenil) boronik ester (R2);

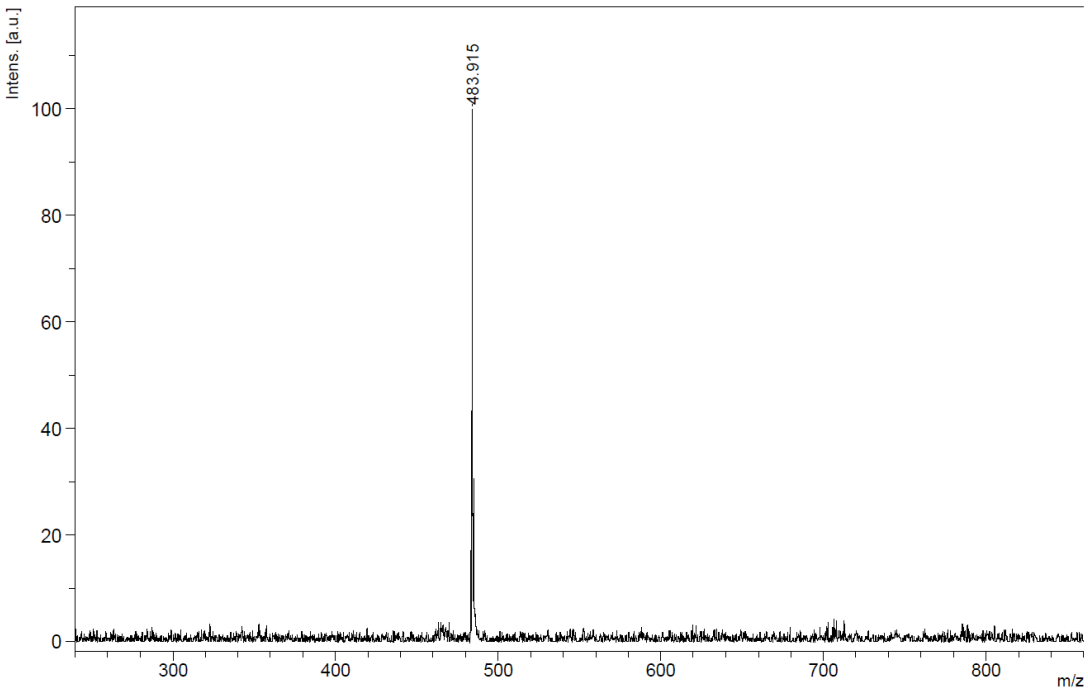
14 nolu bileşikten (1 g, 2.29 mmol) $Ar_{(g)}$ atmosferinde uygun bir şilenk tüpüne alındıktan sonra degaze edilerek 5 mL dioksan ilave edildi. Ortama $Pd_2(dba)_3$ (83 mg, 0.09 mmol), Xphos (87 mg, 0.18 mmol), KOAc (674 mg, 6.87 mmol) ve B_2Pin_2 (640 mg, 6.87 mmol) ilave edilerek 110 °C'de 20 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına getirildikten sonra üzerine 40 mL EtOAc ilave edilerek selit üzerinden süzüldü. Süzüntü su ile ekstrakte (3×40 mL) edilerek organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün Ace:Hex (0.3:9.7) karışımıyla silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen beyaz katı 90 °C'de 1 gece kurutuldu.

- **Verim:** %76 (0.85 g).
- **$C_{32}H_{42}BNO_2$, Mw:** 483.50 g/mol.
- **E.N:** 215-219 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3042.4 (Ar-CH), 2959.8 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.30)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 483.50; **found:** 483.92 $[M]^+$ **(Şekil 4.31)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):** δ 7.66 (2H, d, *J*=8.5), 7.28 (4H, d, *J*=8.6), 7.04 (6H, m), 1.35 (12H, s), 1.35 (18H, s) **(Şekil 4.32)**.

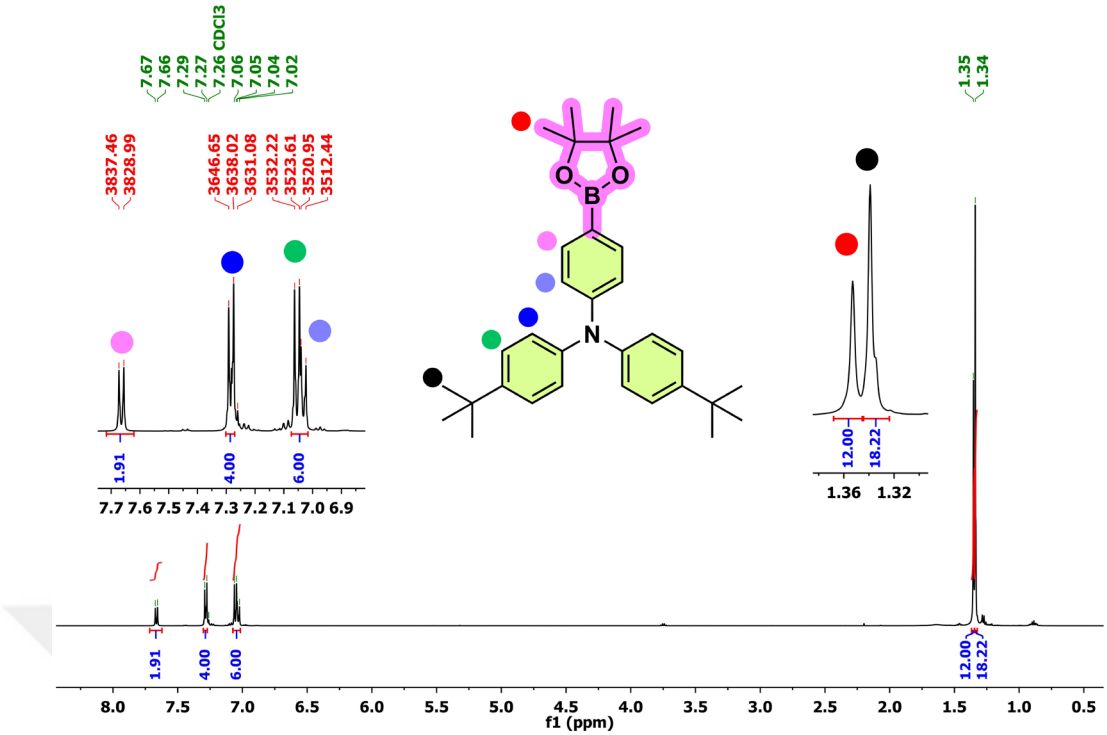
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):** δ 151.03, 146.34, 144.77, 135.87, 126.22, 124.72, 123.90, 121.08, 83.59, 34.46, 31.57, 24.99 (Şekil 4.33).



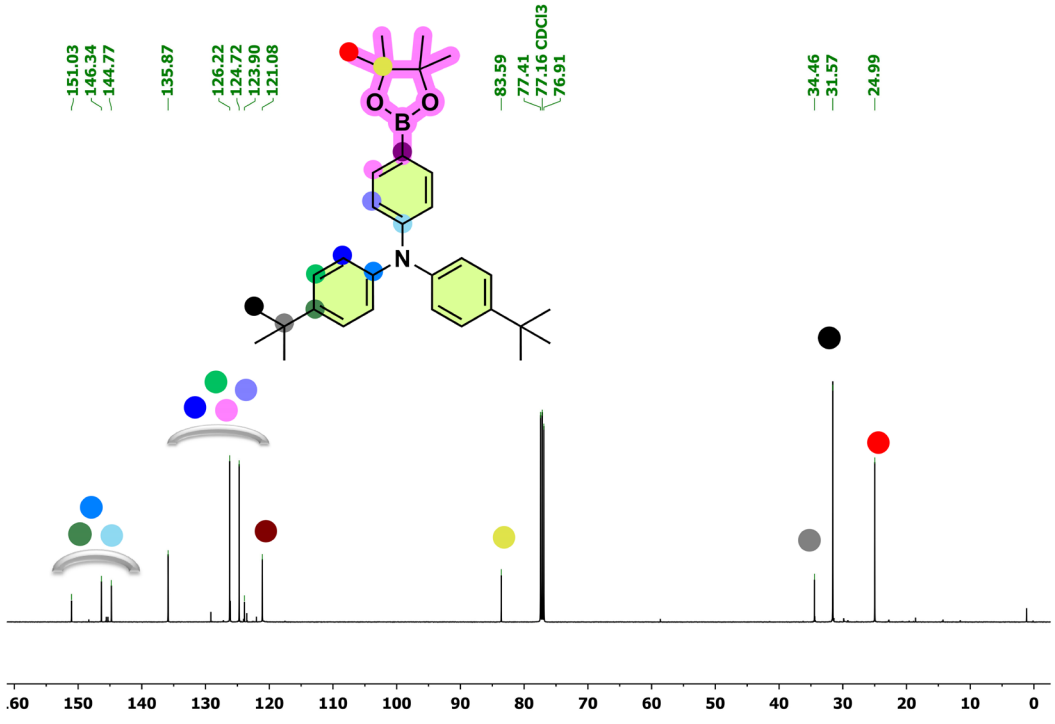
Şekil 4.30: R2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.31: R2 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.



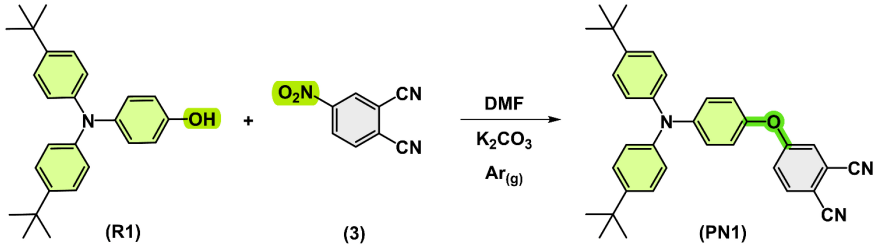
Şekil 4.32: R2 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.33: R2 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.3. TPA Sübstitüe Dinitril Türevlerinin Sentezi

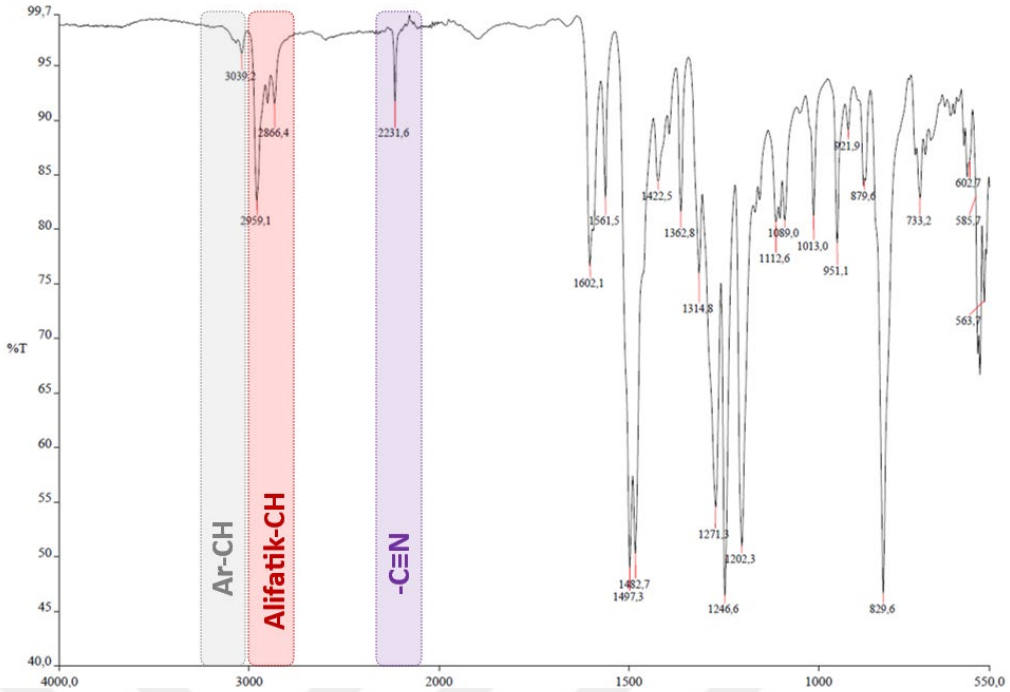
4.2.3.1. 4-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenoksi)ftalonitril (PN1) Sentezi



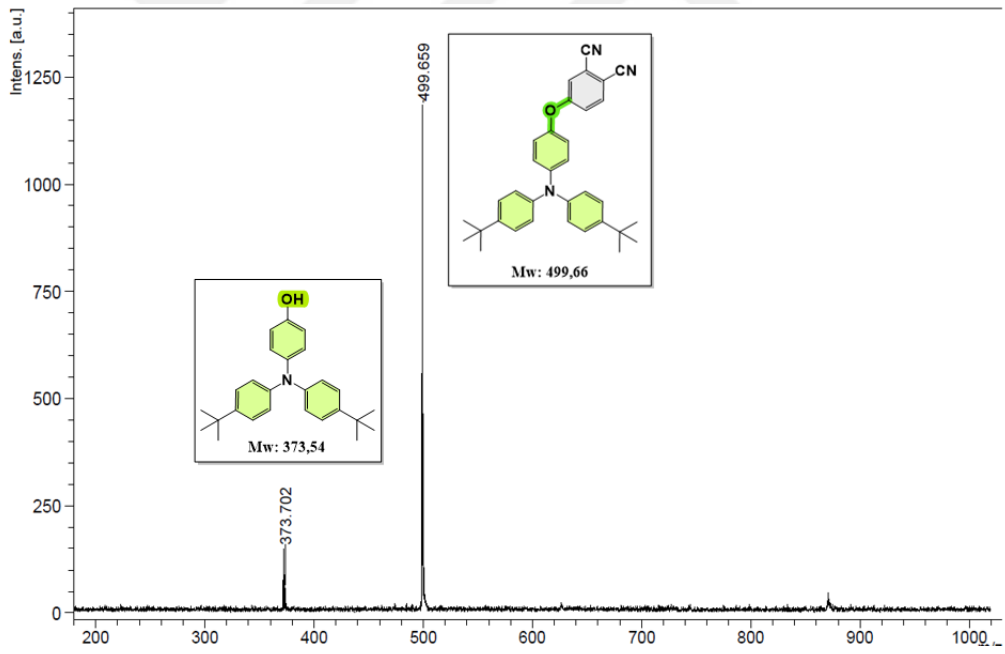
Şekil 4.34: PN1 kodlu bileşiğin sentez şeması.

R1 (500 mg, 1.33 mmol) ve 4-nitroftalonitril (230 mg, 1.33 mmol) 10 ml'lik bir reaksiyon balonuna alındı. Oda şartlarında $Ar_{(g)}$ atmosferinde 2 ml kuru DMF ilave edildi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra 735 mg (5.32 mmol) K_2CO_3 postalar halinde yavaş yavaş ortama ilave edildi. 24 saat $Ar_{(g)}$ atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su-buz karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü, vakumlu süzme düzeneği kullanılarak süzüldü ve vakum etüvünde 90 °C'de kurutuldu. Ham ürün 100:1 DCM: EtOH çözücü sistemiyle silika jel kolon yapılarak saflaştırıldı **(Şekil 4.34)**.

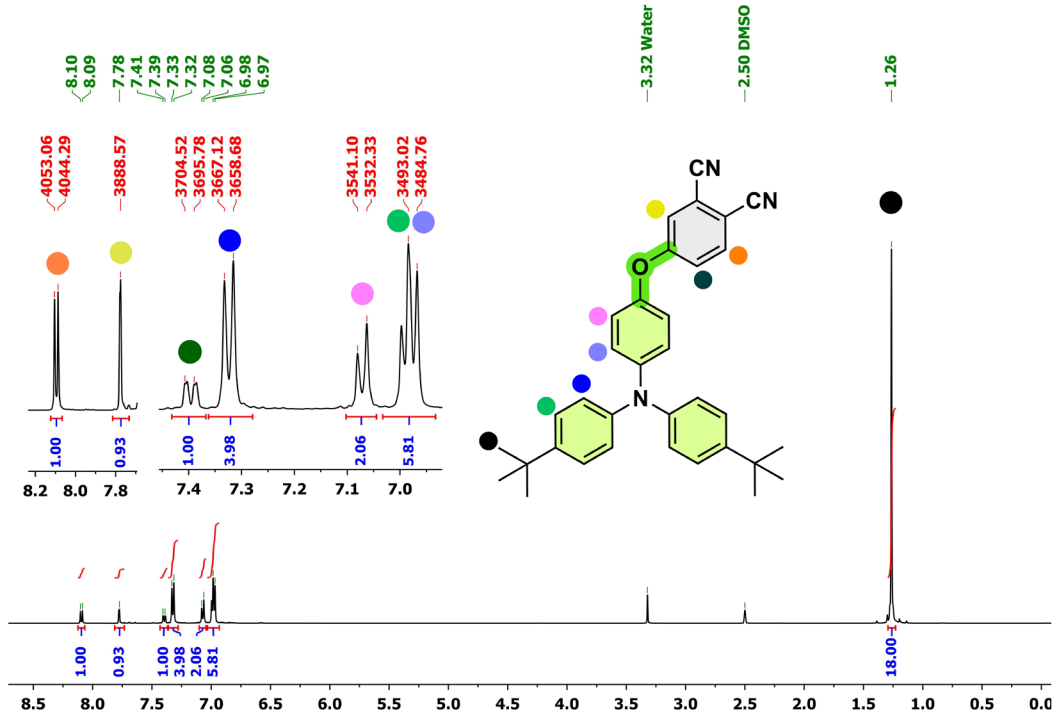
- **Verim:** %92 (0.61 g).
- **$C_{34}H_{33}N_3O$, Mw:** 499.50 g/mol.
- **E.N:** 145-147 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3039.2 (Ar-CH), 2959.1 (Alifatik-CH), 2231.6 (-C≡N) **(Şekil 4.35)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 499.65; **found:** 499.66 **[M]$^+$**, 373.54 **[M-$C_8H_4N_2$]$^+$ (Şekil 4.36)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6):** δ 8.10 (1H, d, *J*=8.8), 7.78 (1H, s), 7.40 (1H, d, *J*=8.8), 7.32 (4H, d, *J*=8.3), 7.07 (2H, d, *J*=8.5), 7.03 – 6.93 (6 H, m), 1.26 (18 H, s) **(Şekil 4.37)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-d_6):** δ 161.57, 147.81, 145.49, 145.35, 144.52, 136.27, 126.30, 124.03, 123.70, 122.16, 121.53, 121.48, 116.66, 115.95, 115.44, 107.81, 34.02, 31.18 **(Şekil 4.38)**.



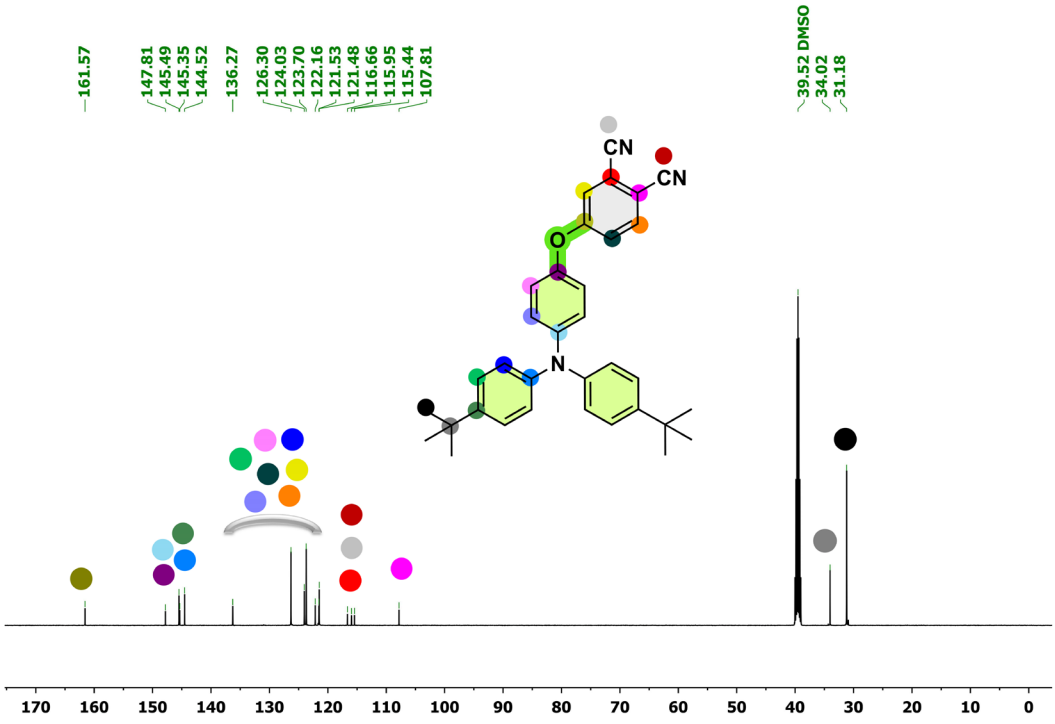
Şekil 4.35: PN1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.36: PN1 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.

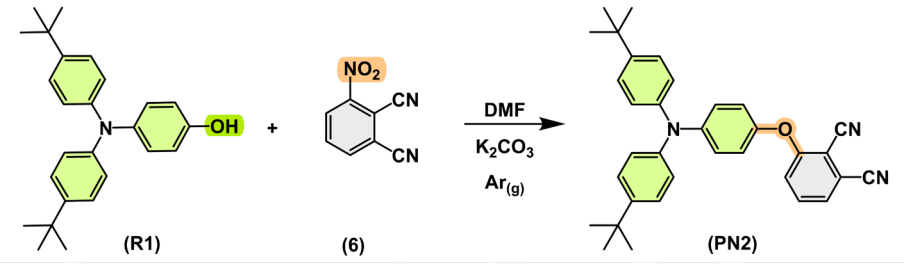


Şekil 4.37: PN1 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.38: PN1 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

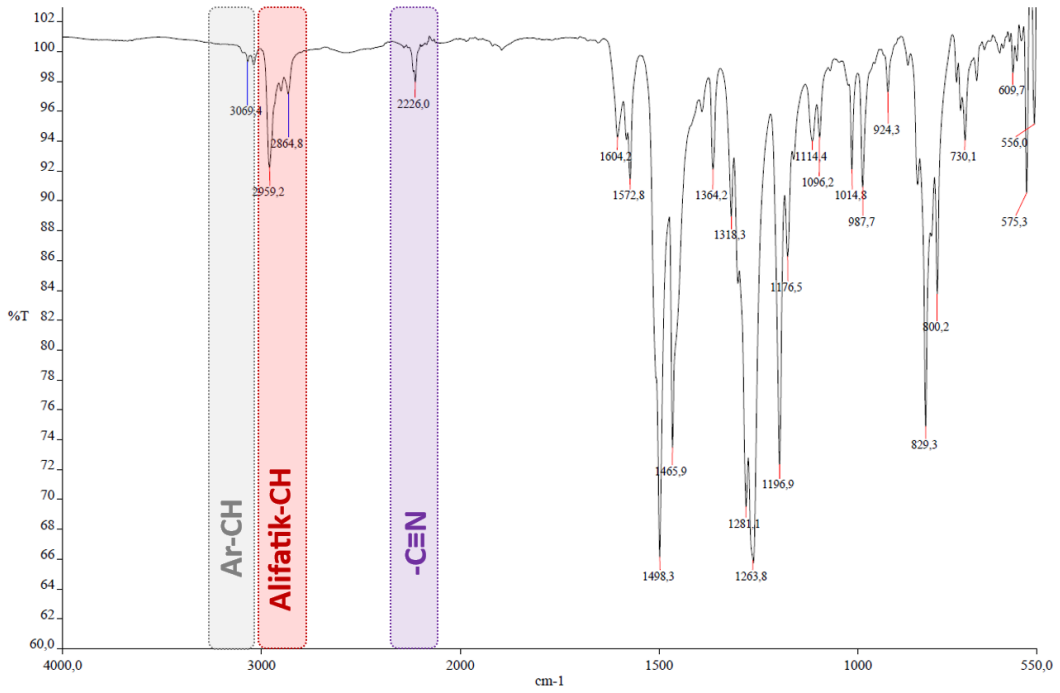
4.2.3.2. 3-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenoksi)ftalonitril (PN2) Sentezi



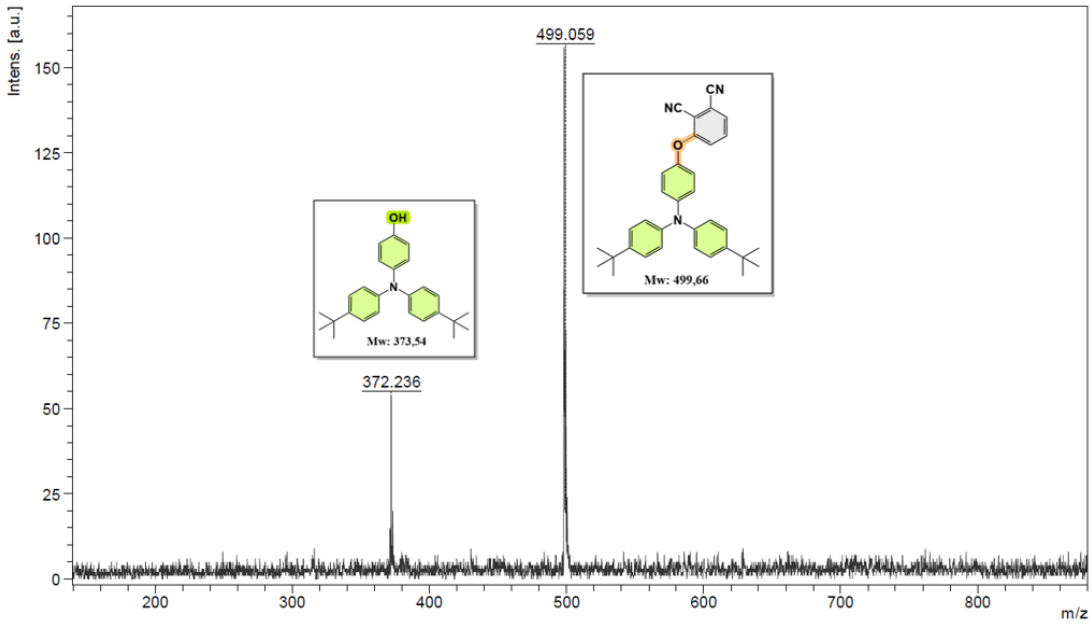
Şekil 4.39: PN2 kodlu bileşiğin sentez şeması.

R1 (500 mg, 1.33 mmol) ve 6 nolu (230 mg, 1.33 mmol) bileşikler tartılarak 10 ml'lik bir reaksiyon balonuna alındı. Oda şartlarında $Ar_{(g)}$ atmosferinde 2 ml kuru DMF ilave edildi. 30 dakika karıştırıldıktan sonra 735 mg (5.32 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde yavaş yavaş ortama ilave edildi. 24 saat $Ar_{(g)}$ atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su-buz karışımı üzerine döküldü ve oluşan katılar sinterli filtre kullanılarak süzüldü. Ham ürün DCM: EtOH (100:1) çözücü sistemiyle silika jel kolon yapılarak saflaştırıldı **(Şekil 4.39)**.

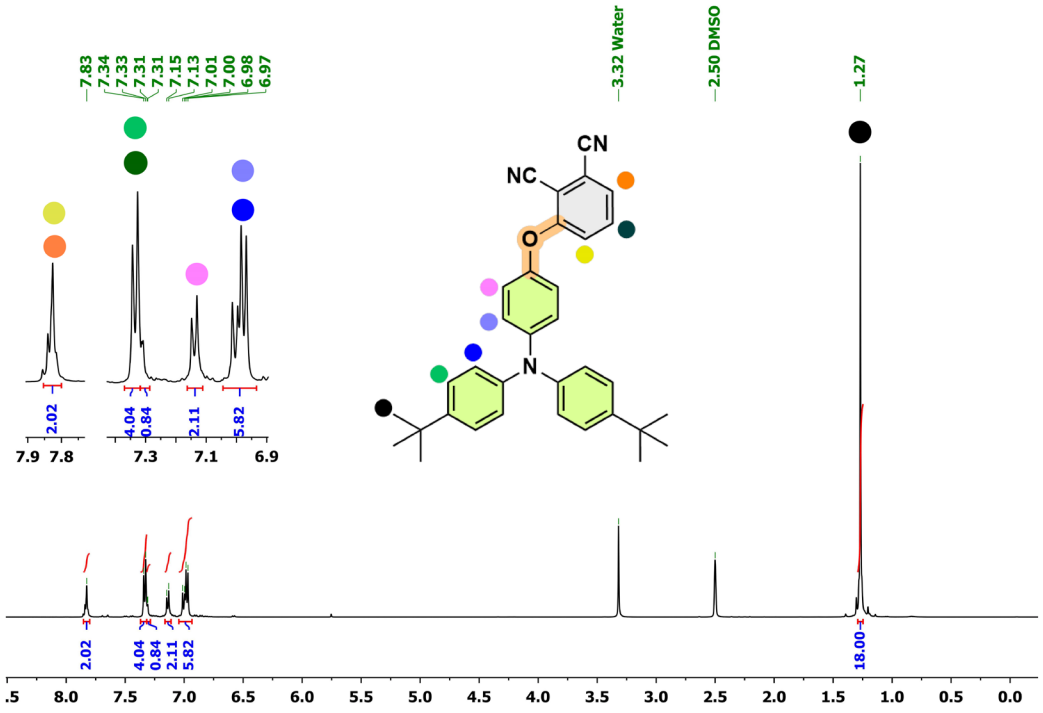
- **Verim:** %90 (0.61 g).
- **$C_{34}H_{33}N_3O$, Mw:** 499.66 g/mol.
- **E.N:** 220-223 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3069.4 (Ar-CH), 2959.2 (Alifatik-CH), 2226.0 (-C≡N) **(Şekil 4.40)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 499.66; **found:** 499.06 **[M]**$^+$, 372.24 **[M-**$C_8H_4N_2$**]**$^+$ **(Şekil 4.41)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 7.86-7.80 (2H, m), 7.33 (4H, d, *J*=8.5), 7.31 (1H, d), 7.14 (2 H, d, *J* 8.8), 6.99 (6 H, m), 1.27 (18 H, s) **(Şekil 4.42)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 160.44, 148.12, 145.52, 145.45, 144.52, 136.03, 127.87, 126.33, 124.11, 123.66, 121.44, 121.31, 115.81, 115.66, 113.41, 104.48, 34.03, 31.19 **(Şekil 4.43)**.



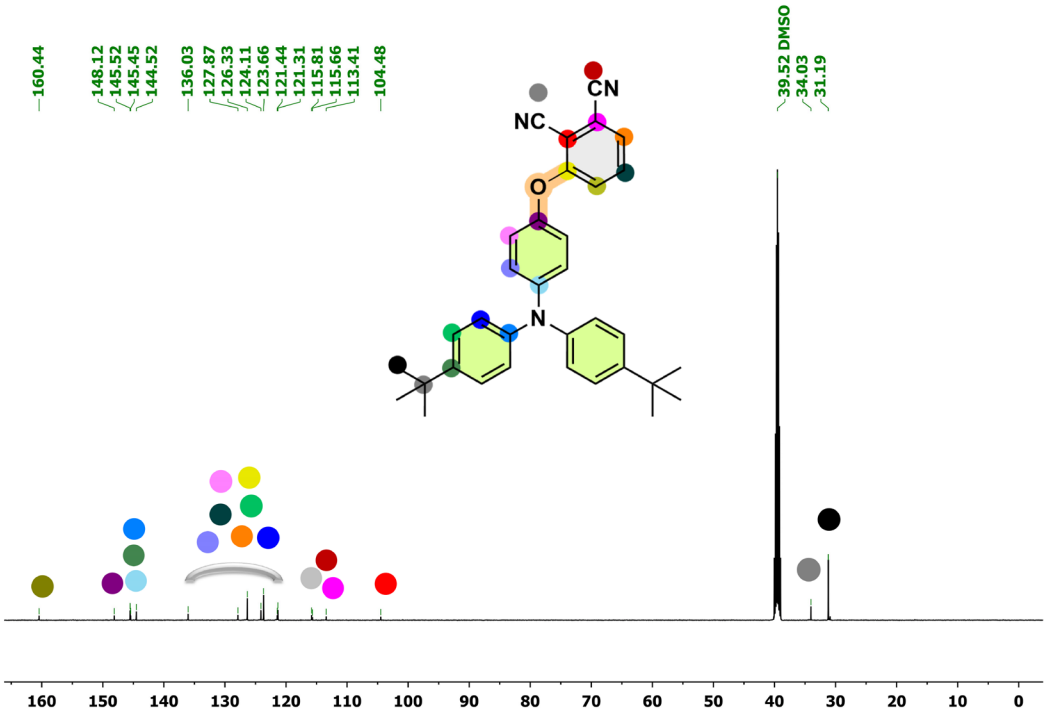
Şekil 4.40: PN2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.41: PN2 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.

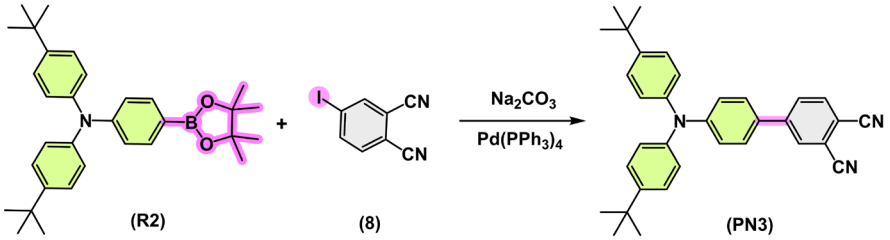


Şekil 4.42: PN2 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.43: PN2 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

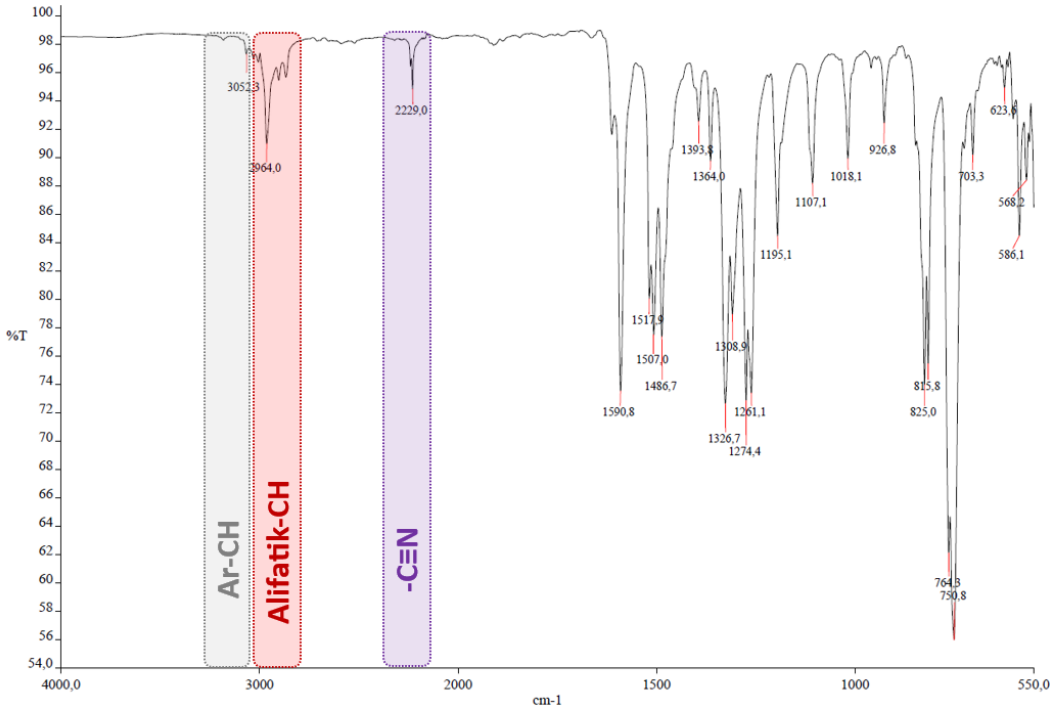
4.2.3.3. 4-(4-(Bis(4-(ter-butil)fenil)amino)fenil)ftalonitril (PN3) Sentezi



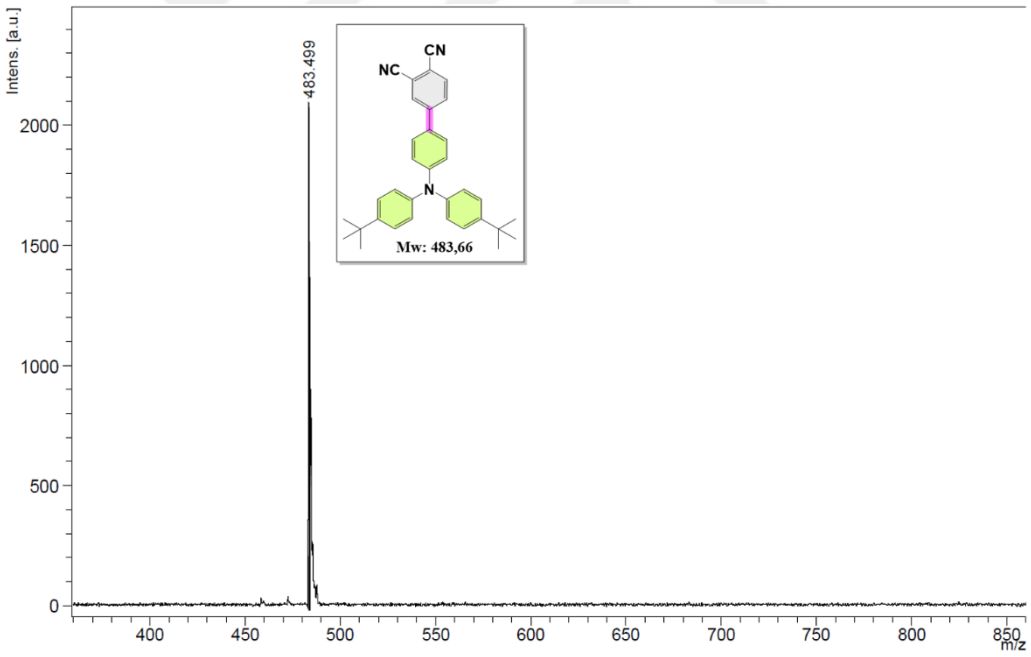
Şekil 4.44: PN3 kodlu bileşiğin sentez şeması.

8 (100 mg, 0.39 mmol) ve R2 (158 mg, 0.32 mmol) nolu bileşikler tartılarak şilenk tüpüne alındı ve $Ar_{(g)}$ ile degaze edilmiş Tol (20 mL) , EtOH (3 mL) ve su (3 mL) içerisinde çözüldü. Daha sonra üzerine Na_2CO_3 (173 mg, 1.63 mmol) ilave edilerek bir süre karıştırıldı ve $Pd(PPh_3)_4$ (7.5 mg, 6.50 µmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 100 °C'de 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra üzerine doygun $NaHCO_3$ çözeltisi ilave edilerek DCM (3×30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden süzülerek kurutuldu ve çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün 1:3 DCM:Hex çözücü sistemiyle silika jel kolon yapılarak temizlendi (**Şekil 4.44)**.

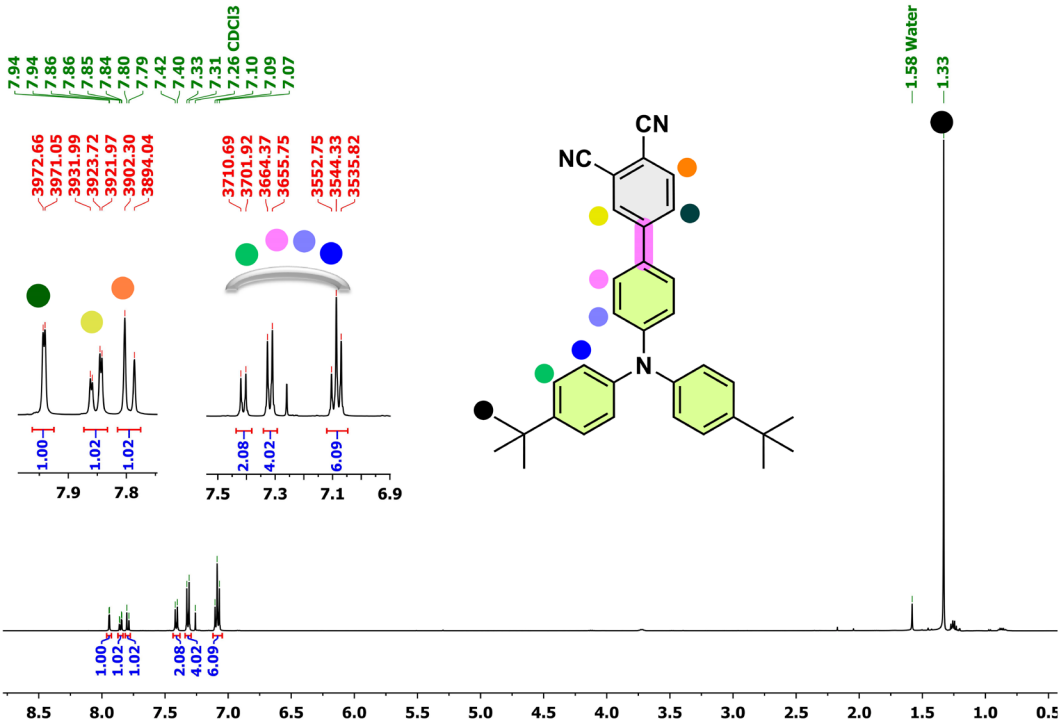
- **Verim:** %73 (0.14 g).
- **$C_{34}H_{33}N_3$, Mw:** 483.66 g/mol.
- **E.N:** 146-150 °C.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3052.3 (Ar-CH), 2964.0 (Alifatik-CH), 2229.0 (-C≡N) **(Şekil 4.45)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 483.66; **found:** 483.99 $[M]^+$ (46).
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):** δ 7.66 (2H, d, *J*=8.5), 7.28 (4H, d, *J*=8.6), 7.04 (6H, m), 1.35 (12H, s), 1.35 (18H, s) **(Şekil 4.47)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):** δ 149.96, 147.15, 145.96, 143.98, 133.85, 130.89, 130.10, 128.08, 127.70, 126.35, 125.04, 121.23, 116.33, 115.76, 115.65, 112.40, 34.39, 31.38 **(Şekil 4.48)**.



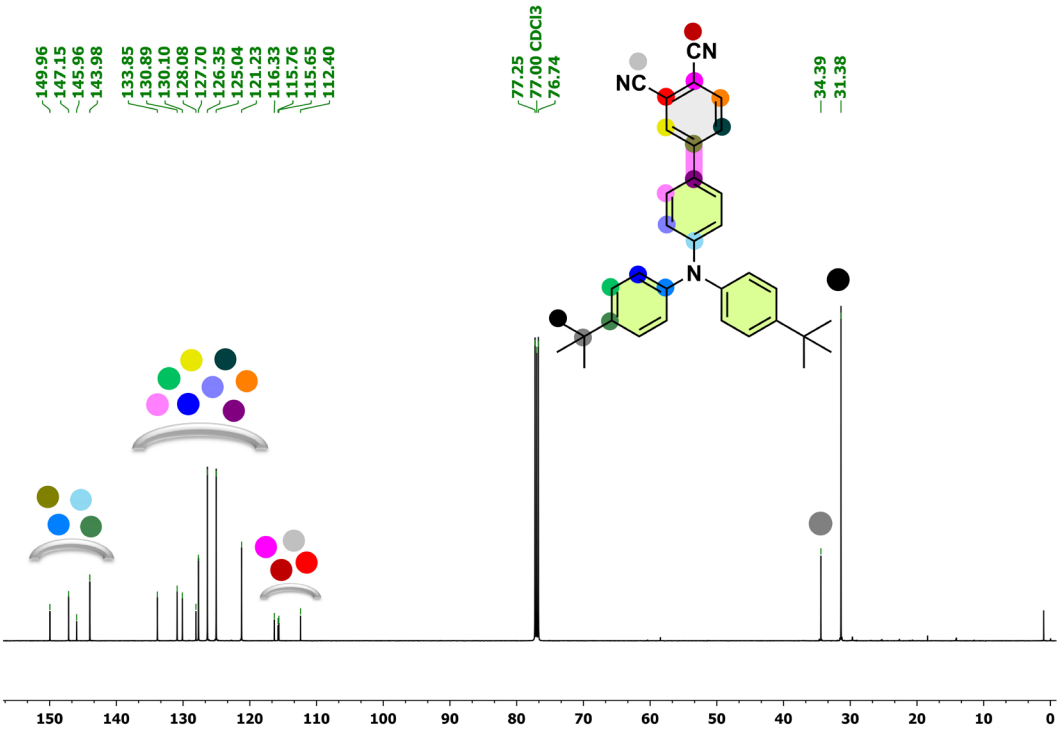
Şekil 4.45: PN3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.46: PN3 kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.



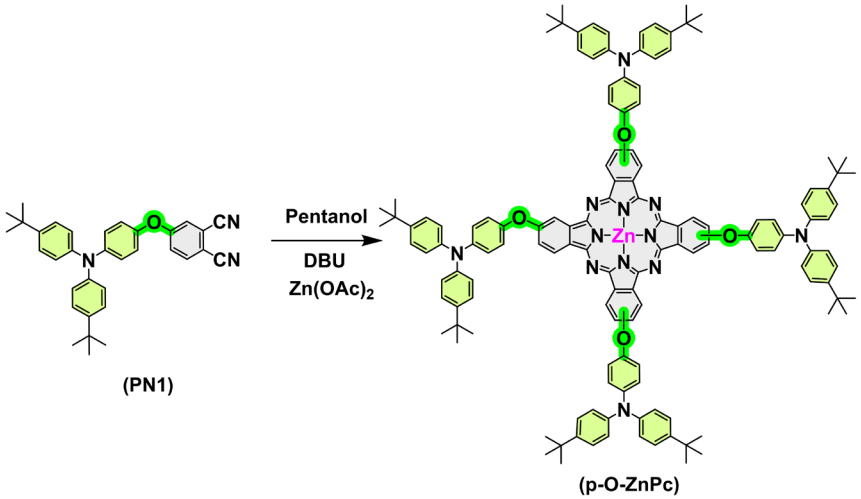
Şekil 4.47: PN3 kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.48: PN3 kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.2.4. TPA Sübstitüe MPc Türevlerinin Sentezi

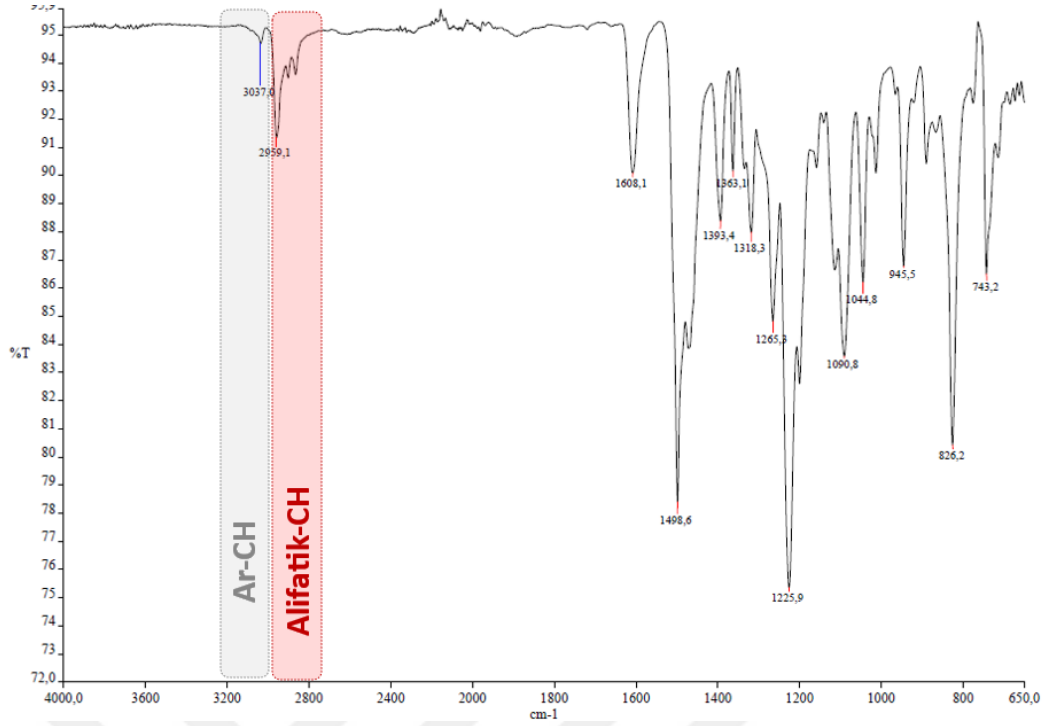
4.2.4.1. p-O-ZnPc Sentezi



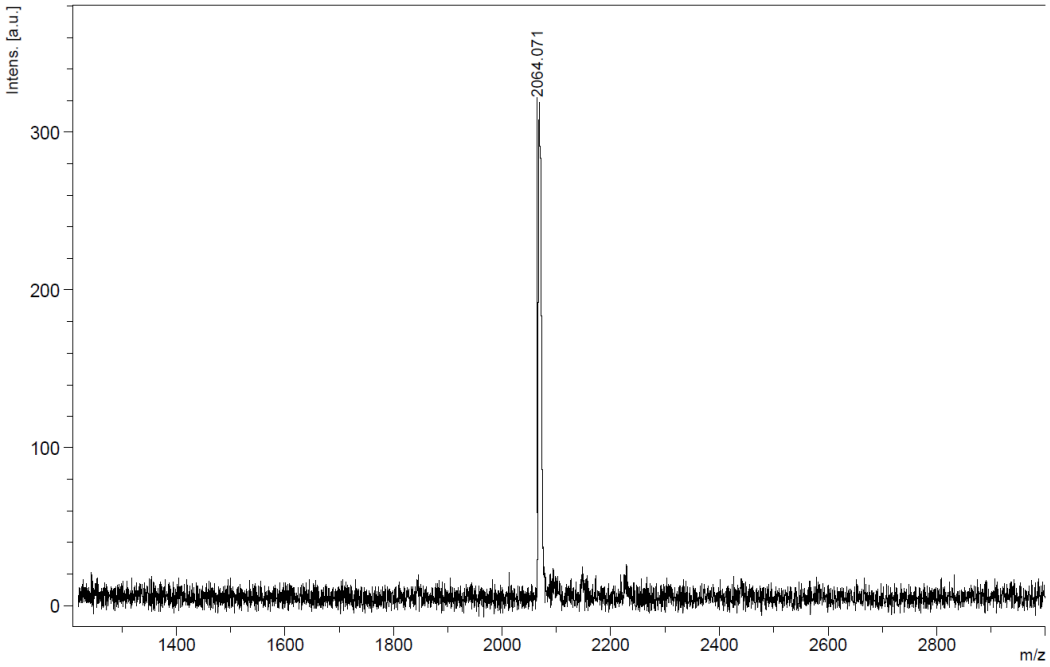
Şekil 4.49: p-O-ZnPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN1 (300 mg, 0,600 mmol), $Zn(OAc)_2$ (55 mg, 0.300 mmol), 2 ml kuru pentanol ve katalitik miktarda DBU eklendi. Yağ banyosu kullanılarak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH içerisinde çöktürülerek santrifüjlendi. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi ile 100:1 DCM:EtOH solvent sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 70 °C'de 1 gece kurutuldu (Şekil 4.49).

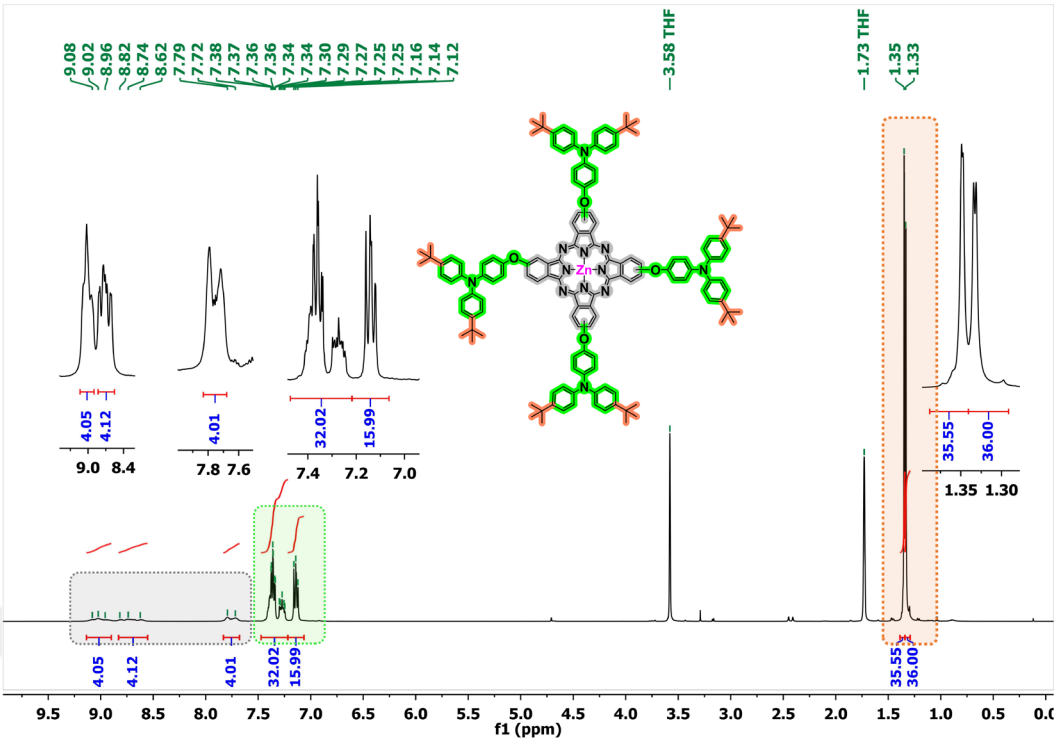
- **Verim:** %29.6 (91.8 mg).
- **$C_{136}H_{132}N_{12}O_4Zn$, Mw:** 2064.01 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3037.0 (Ar-CH), 2959.1 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.50)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 2064.01; **found:** 2064.07 **[M]+ (Şekil 4.51)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, THF-*d*$_8$):** δ 9.08-8.9 (4H, m), 8.82-8.6 (4H, m), 7.79-7.72 (4H, m), 7.38-7.25 (32H, m), 7.16-7.12 (16H, m), 1.35-1.32 (72H, m) **(Şekil 4.52)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, THF-*d*$_8$):** δ 160.75, 153.79, 153.69, 153.60, 153.48, 146.82, 146.27, 146.23, 145.72, 145.65, 145.58, 11.30, 141.27, 134.20, 126.60, 126.51, 124.68, 121.81, 121.70, 121.57, 120.89, 112.79, 112.07, 35.10, 32.06 **(Şekil 4.53)**.



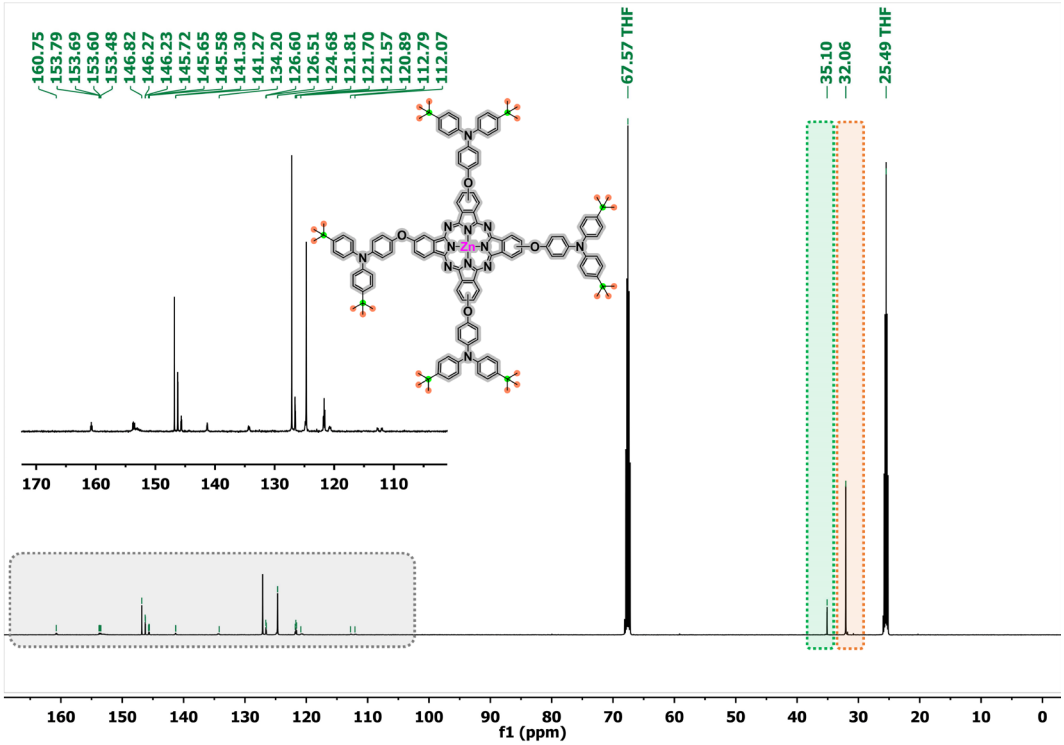
Şekil 4.50: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.51: p-O-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.

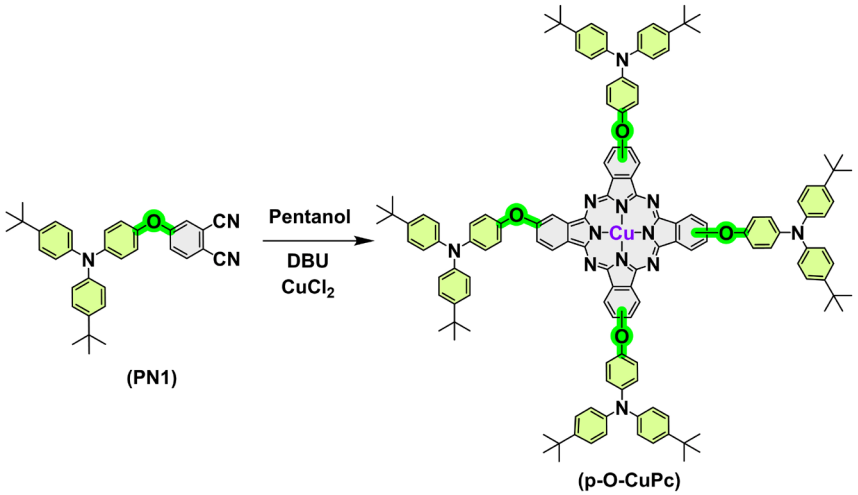


Şekil 4.52: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.53: p-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

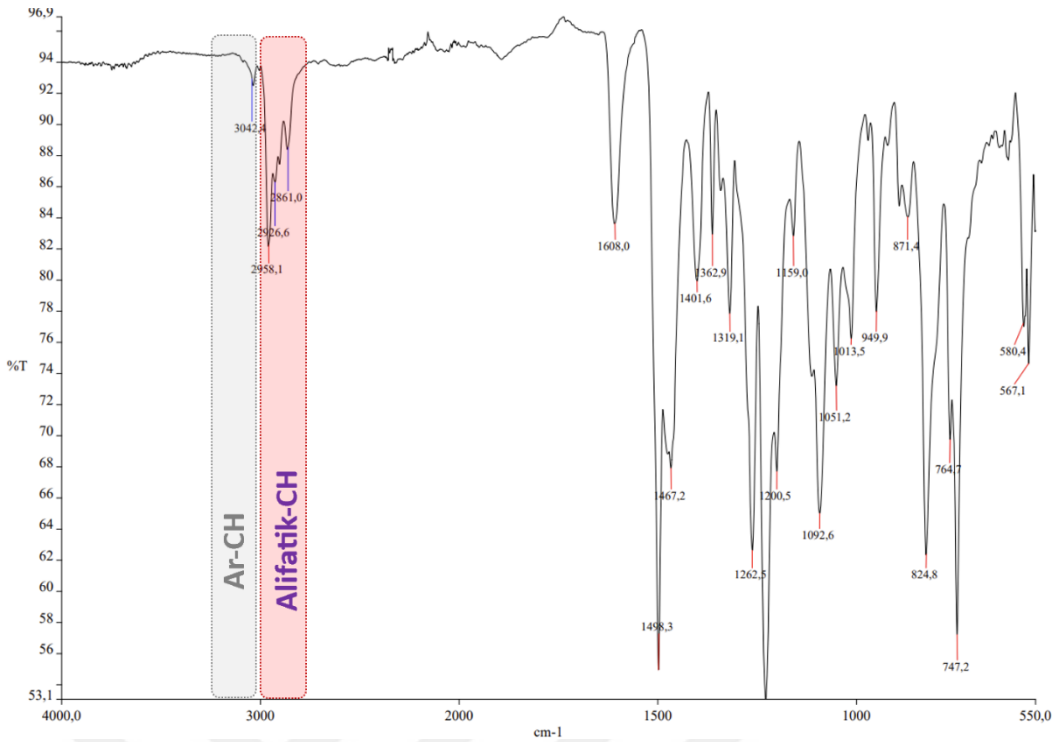
4.2.4.2. p-O-CuPc Sentezi



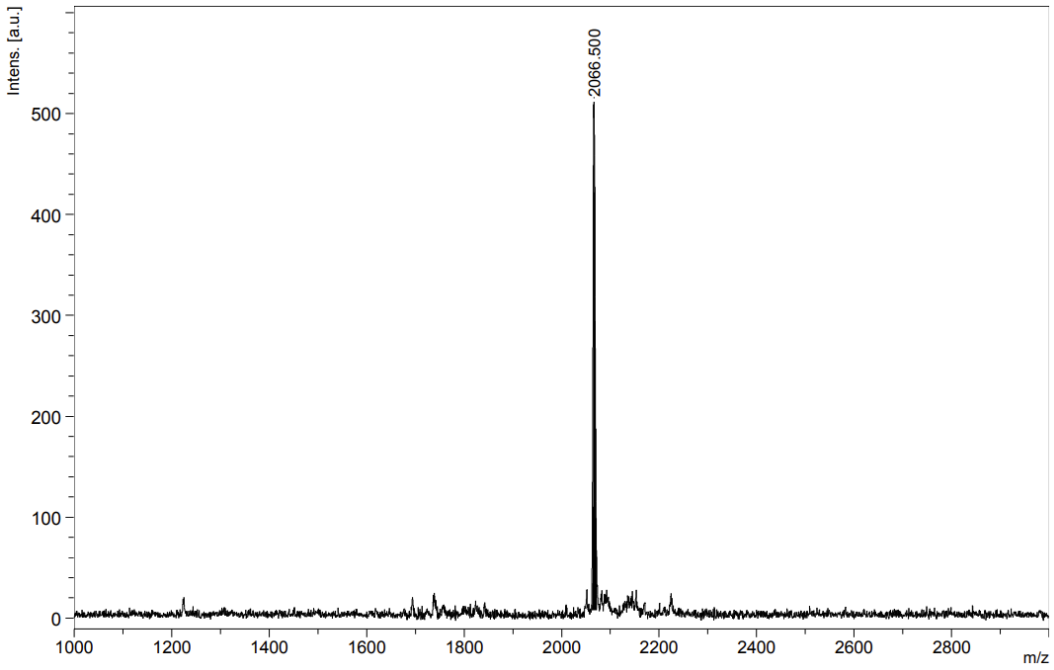
Şekil 4.54: p-O-CuPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN1 (300 mg, 0.60 mmol), $CuCl_2$ (41 mg, 0.3 mmol) ve 2 ml kuru pentanol ilave edildi, yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra, kataltitik miktarda DBU eklendi. Geri soğutucu altında kaynatılarak 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH ile çöktürülerek santrifüjle ayrıldı. Daha sonra silika jel kolon kromatografisi ile 50:1 DCM:EtOH solvent sistemi kullanılarak saflaştırıldı **(Şekil 4.54)**.

- **Verim:** %25.2 (77.8 mg).
- **$C_{136}H_{132}N_{12}O_4Cu$, Mw:** 2062.18 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks});** 3042.4 (Ar-CH), 2959.8 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.55)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 2062.18; **found:** 2066.50 **[**M+4H**]**$^+$ **(Şekil 4.56)**.
- **Elementel analiz calcd;** %C 79.21; %H 6.45; %N 8.15, **found**; %C 79.25 %H 6.54; %N 8.21.

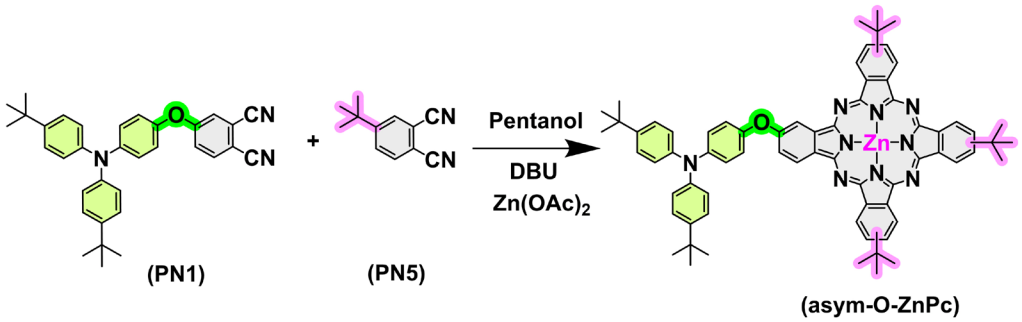


Şekil 4.55: p-O-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.56: p-O-CuPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.

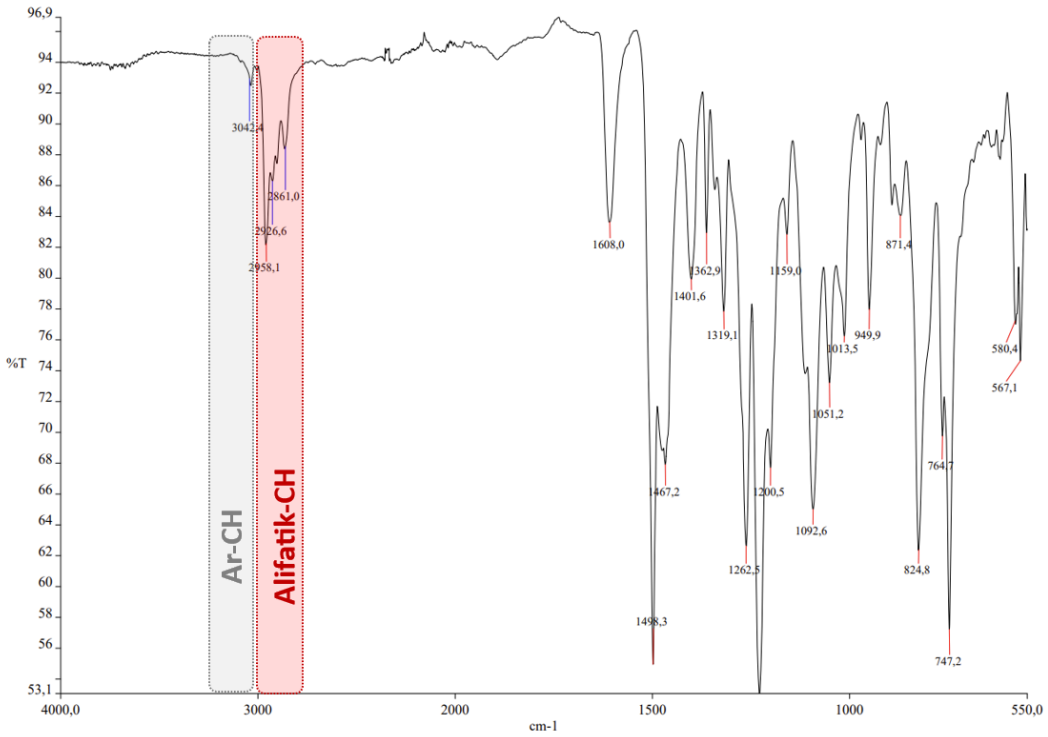
4.2.4.3. asym-O-ZnPc Sentezi



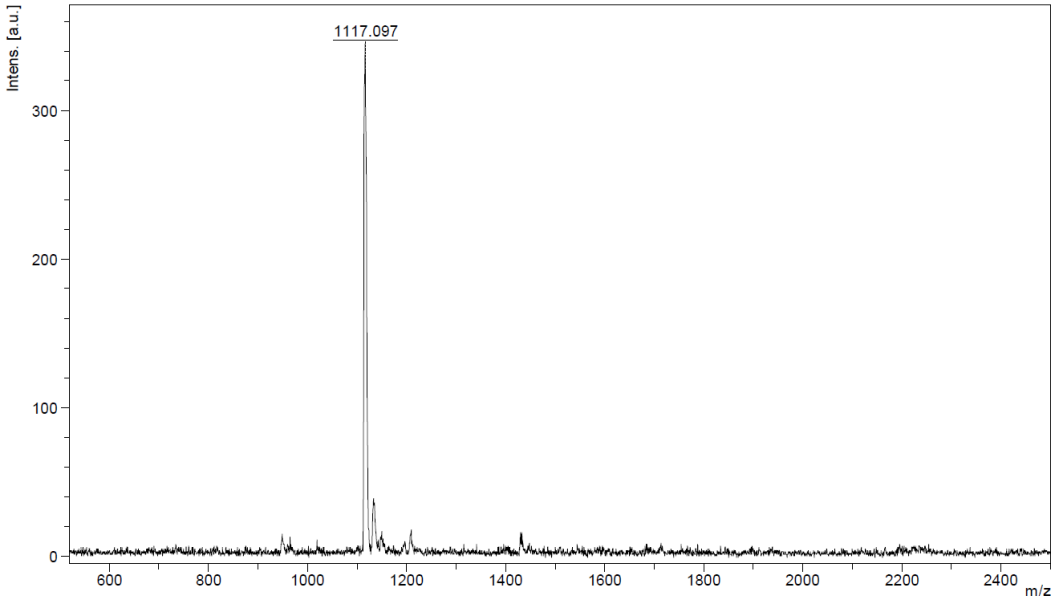
Şekil 4.57: asym-O-ZnPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN1 (200 mg, 0.40 mmol) ve PN5 (663 mg, 3.60 mmol), $Zn(OAc)_2$ (367 mg, 2.00 mmol) ve 2 ml kuru pentanol ilave edilerek yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma dört damla DBU eklendi. Karışım geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 250 mL EtOH içerisine döküldü ve katı kısım santrifüjlenerek ayrıldı. Hedef molekül 7:1 Hex:Diox yürütücü fazı kullanılarak silika gel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı **(Şekil 4.57)**.

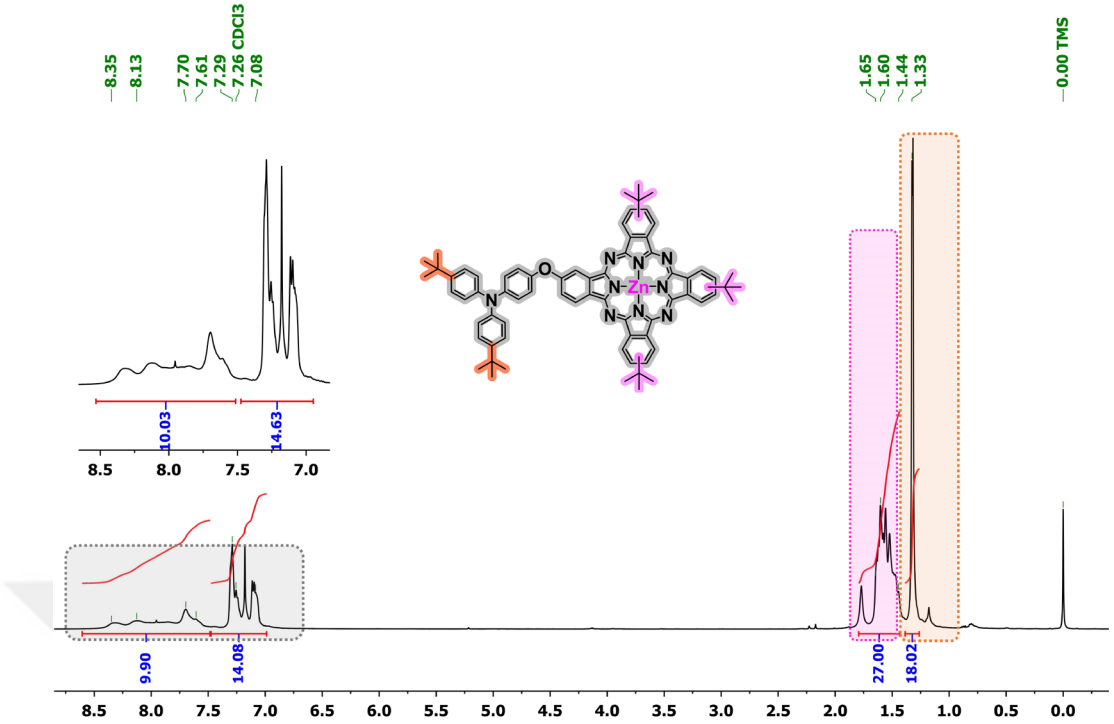
- **Verim:** %19.6 (87.6 mg).
- **$C_{70}H_{69}N_9OZn$, Mw:** 1117.76 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3042.4 (Ar-CH), 2958.1 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.58)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 1117.76; **found:** 1117.09 $[M]^+$ **(Şekil 4.59)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$):** δ 8.35-8.13 (10H, m), 7.70-7.08 (4H, m), 1.65-1.44 (27H, m), 1.33 (18H, s) **(Şekil 4.60)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$):** δ 168.01, 158.48, 152.88, 152.64, 152.62, 152.16, 145.69, 145,34, 144,37, 144.16, 144.11, 137.16, 134.78, 131.53, 129.59, 126.89, 126.84, 126.25, 126.05, 125.95, 123.46, 121.72, 120.47, 118.36, 118.23, 35.78, 34.49, 32.01, 31.71 **(Şekil 4.61).**



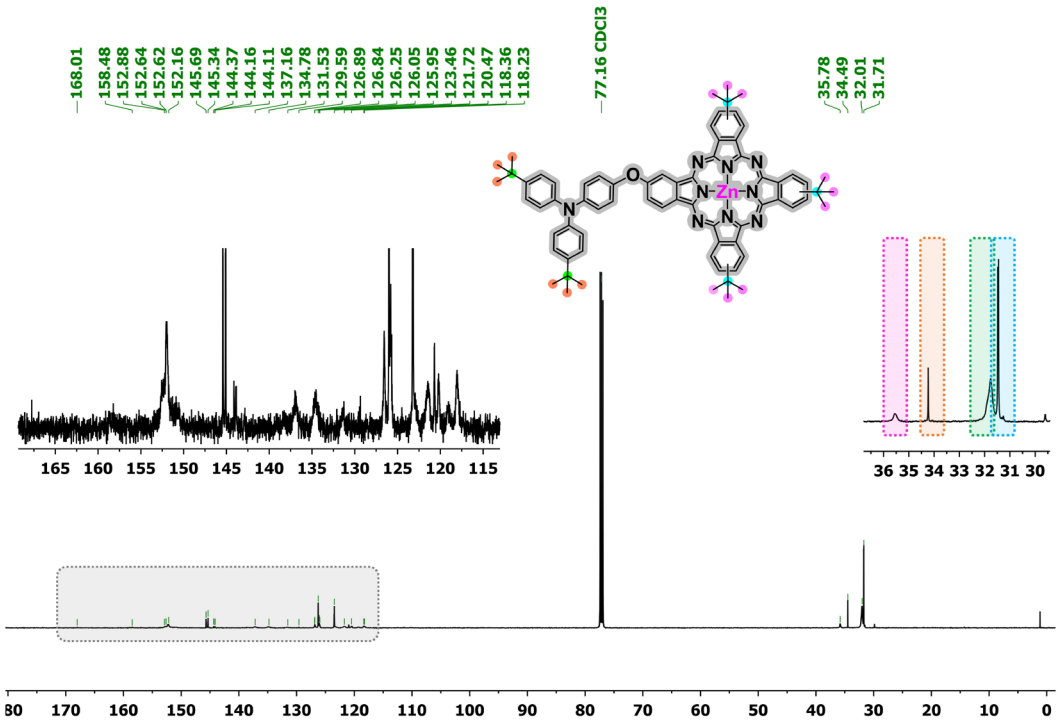
Şekil 4.58: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.59: asym-O-ZnPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.

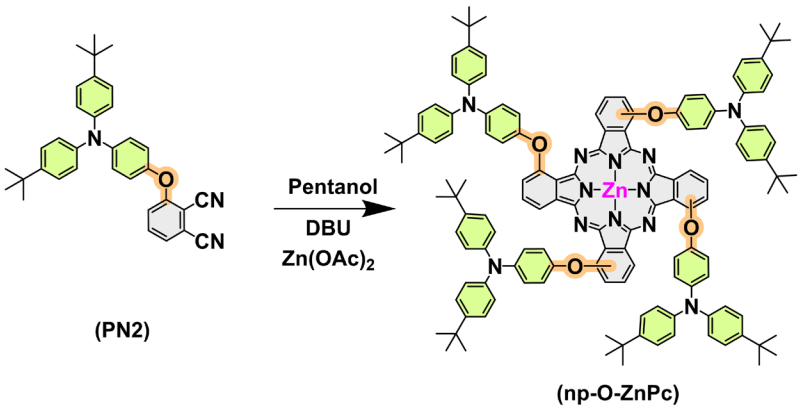


Şekil 4.60: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.61: asym-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

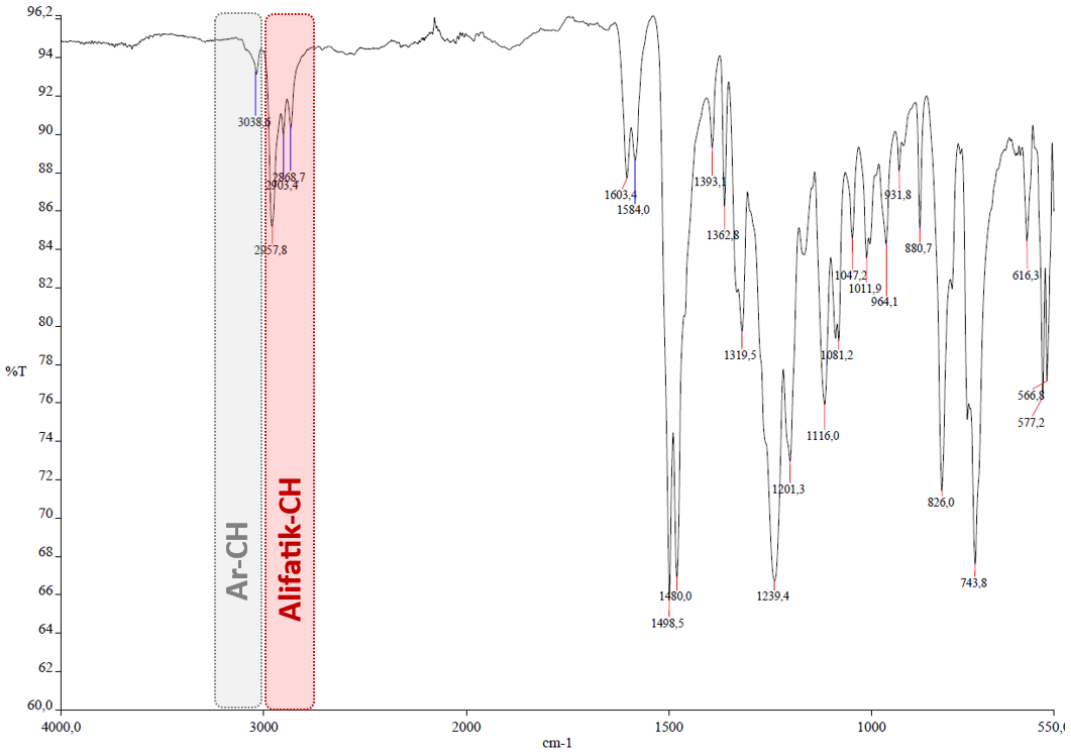
4.2.4.4. np-O-ZnPc Sentezi



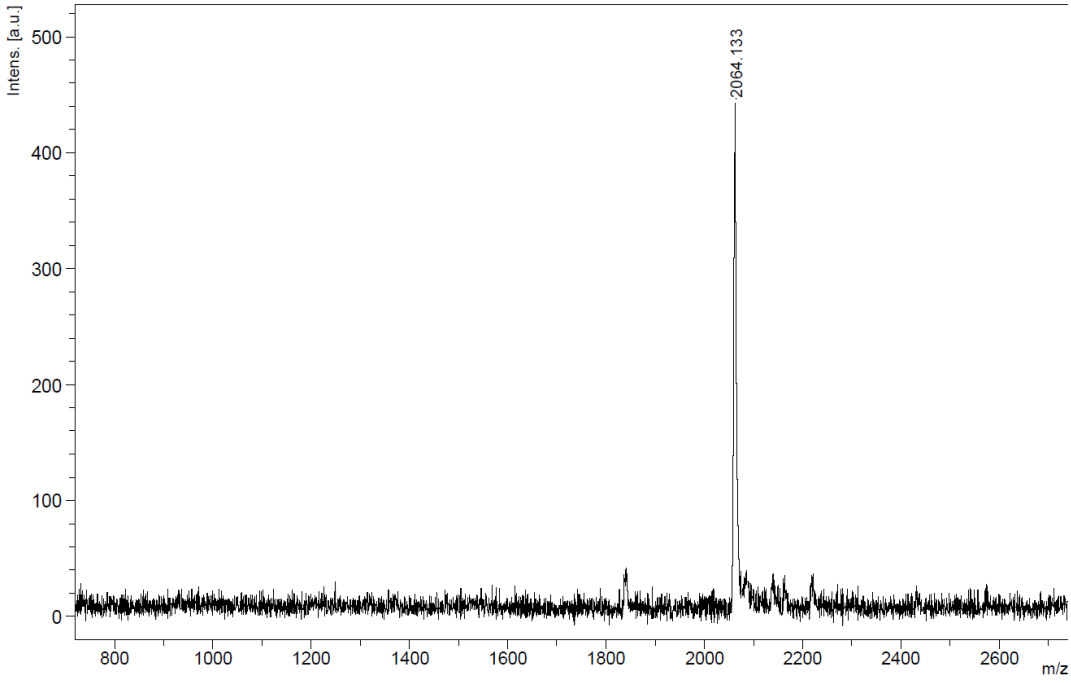
Şekil 4.62: np-O-ZnPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN2 (300 mg, 0,600 mmol), $Zn(OAc)_2$ (55 mg, 0.300 mmol), 2 ml kuru pentanol ve katalitik miktarda DBU eklendi. Yağ banyosu kullanılarak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH içerisinde çöktürülerek santrifüjlendi. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi ile sırasıyla DCM, 100:1 DCM:EtOH ve 50:1 DCM:EtOH solvent sistemleri kullanılarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 70 °C'de 1 gece kurutuldu **(Şekil 4.62)**.

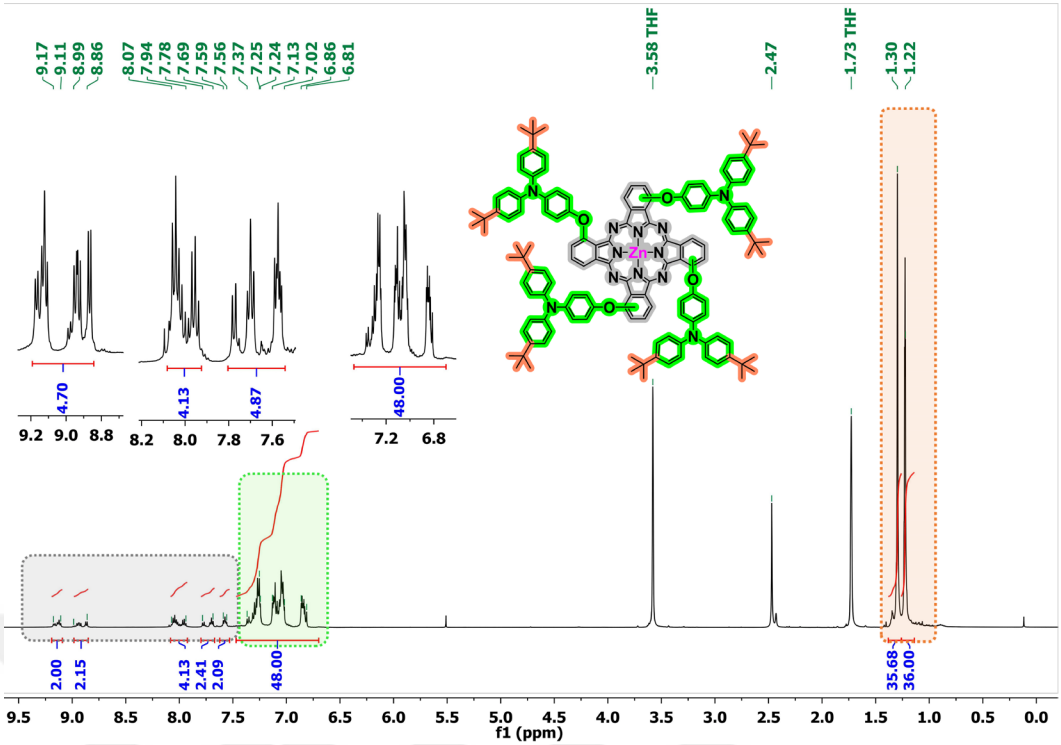
- **Verim:** %32.3 (100.1 mg).
- **$C_{136}H_{132}N_{12}O_4Zn$, Mw:** 2064.01 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3038.6 (Ar-CH), 2957.8 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.63)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 2064.01; **found:** 2064.13 **[M]$^+$ (Şekil 4.64)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, THF-*d*$_8$)**; δ 9.17-9.11 (2H, m), 8.99-8.86 (2H, m), 8.07-7.94 (4H, m), 7.78-7.69 (2H, m), 7.59-7.56 (2H, m), 7.37-6.81 (48H, m), 1.30 (36H, s), 1.22 (36H s) **(Şekil 4.65)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, THF-*d*$_8$)**; δ 156.24, 155.90, 154.16, 154.02, 153.67, 153.54, 153.38, 152.88, 152.41, 146.72, 145.70, 145.33, 144.94, 143.85, 142.64, 142.29, 131.30, 129.25, 128.26, 127.40, 126.88, 126.65, 126.61, 124.20, 124.17, 123.64, 123.57, 122.25, 119.23, 118.40, 67.45, 34.93, 34.82, 31.94, 31.85, 25.37 **(Şekil 4.66)**.



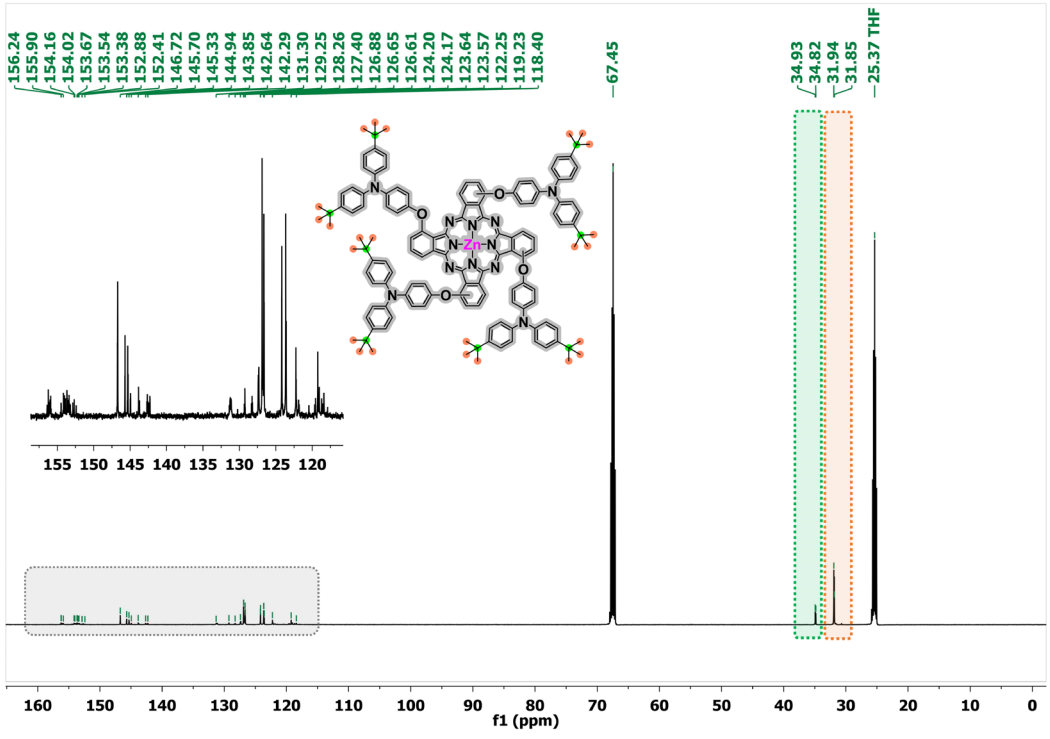
Şekil 4.63: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.64: np-O-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.

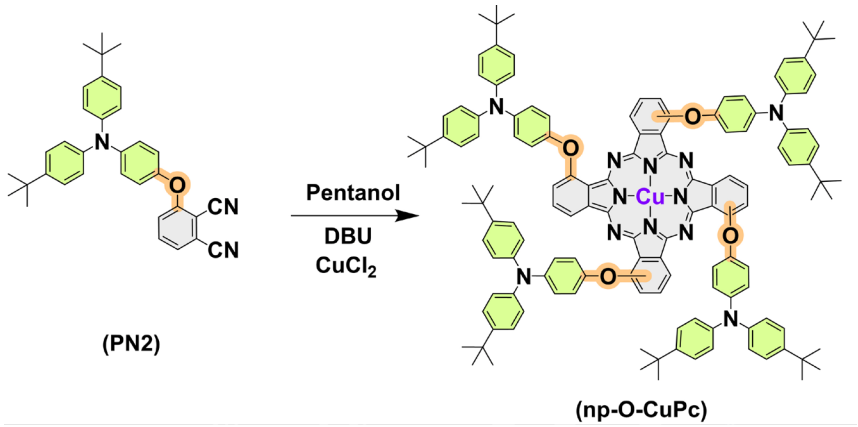


Şekil 4.65: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.66: np-O-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

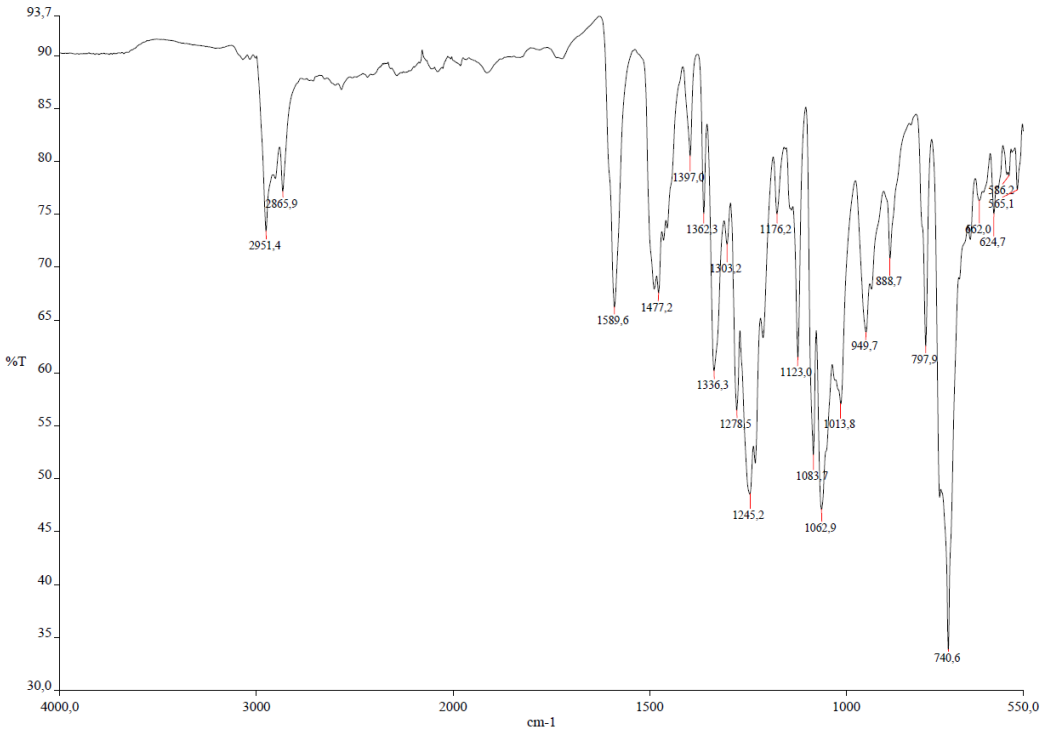
4.2.4.5. np-O-CuPc Sentezi



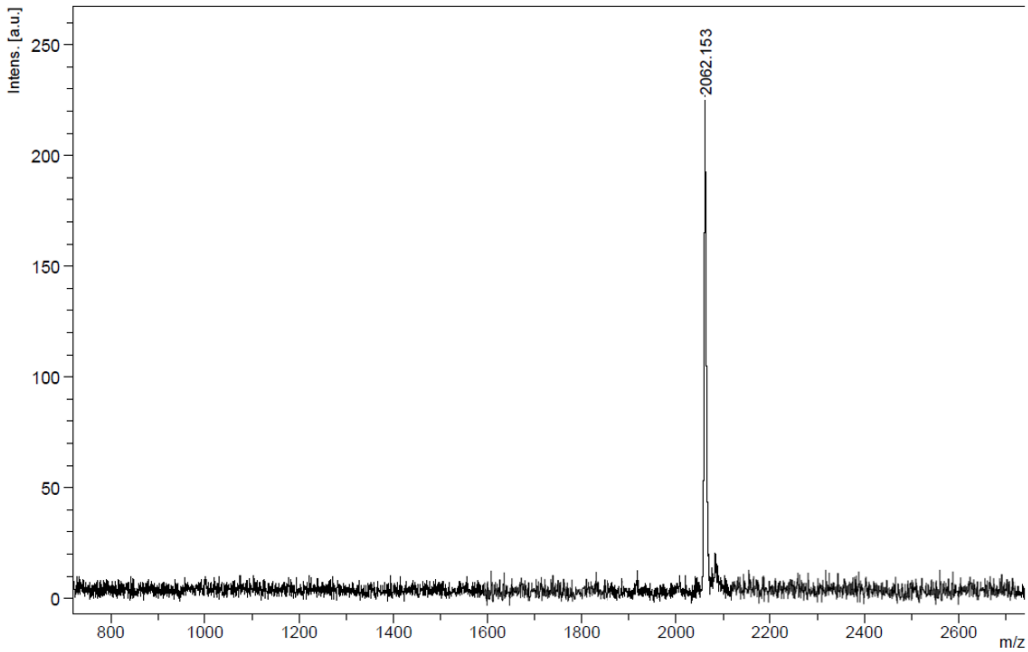
Şekil 4.67: np-O-CuPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN2 (300 mg, 0,600 mmol), $CuCl_2$ (41 mg, 0.300 mmol), 2 ml kuru pentanol ve katalitik miktarda DBU eklendi. Yağ banyosu kullanılarak geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH içerisinde çöktürülerek santrifüjlendi. Elde edilen katı silika jel kolon kromatografisi ile sırasıyla 100:1 DCM:EtOH, 50:1 DCM:EtOH solvent sistemleri kullanılarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 70 °C'de 1 gece kurutuldu **(Şekil 4.67)**.

- **Verim:** %28.1 (87 mg).
- **$C_{136}H_{132}N_{12}O_4Cu$, Mw:** 2062.18 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3038.6 (Ar-CH), 2957.8 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.68)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 2062.18; **found:** 2062.15 **$[M]^+$ (Şekil 4.69)**.
- **Elementel analiz calcd;** %C 79.21; %H 6.45; %N 8.15, **found**; %C 79.33 %H 6.68; %N 8.09.

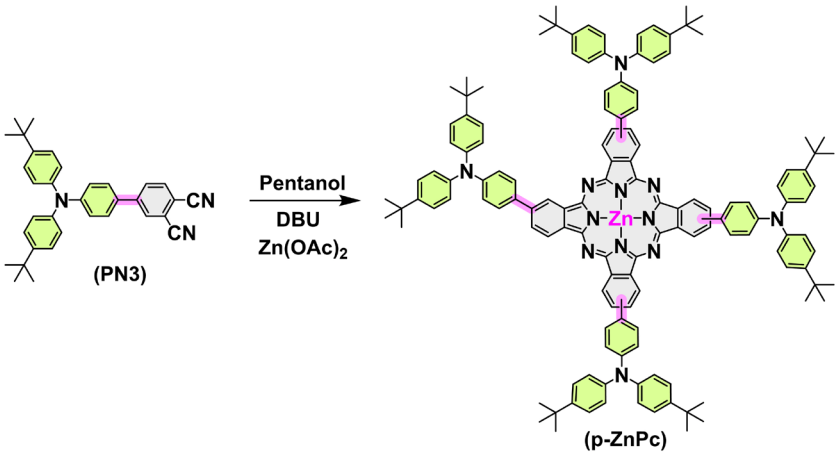


Şekil 4.68: np-O-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.69: np-O-CuPc bileşiğinin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.

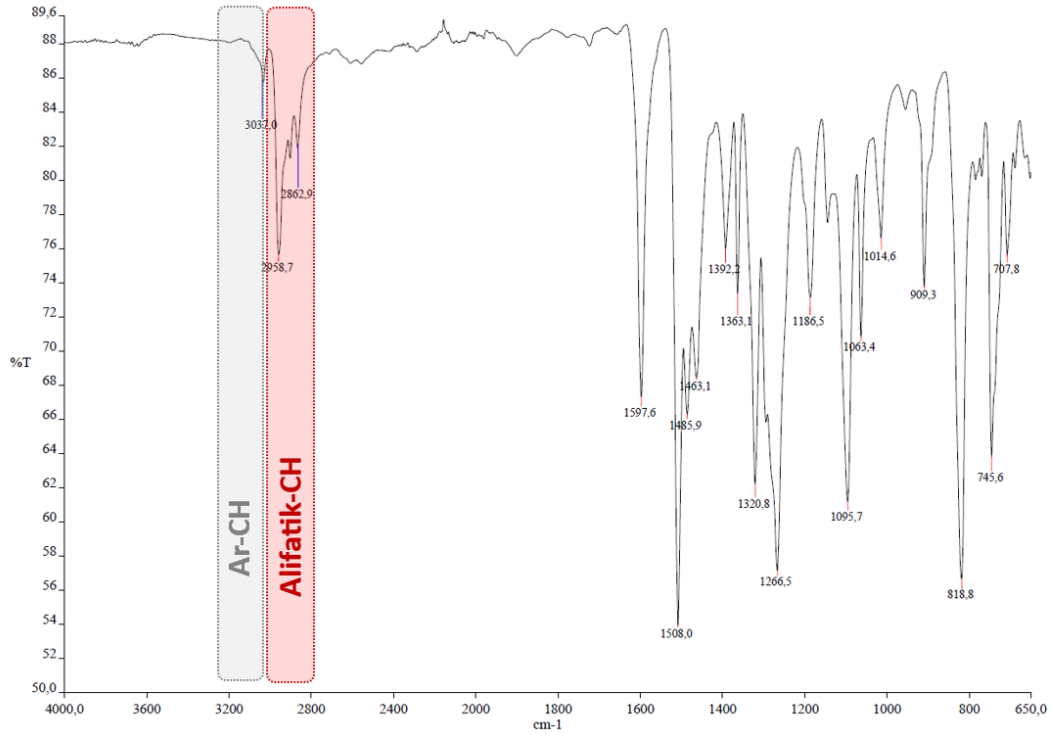
4.2.4.6. p-ZnPc Sentezi



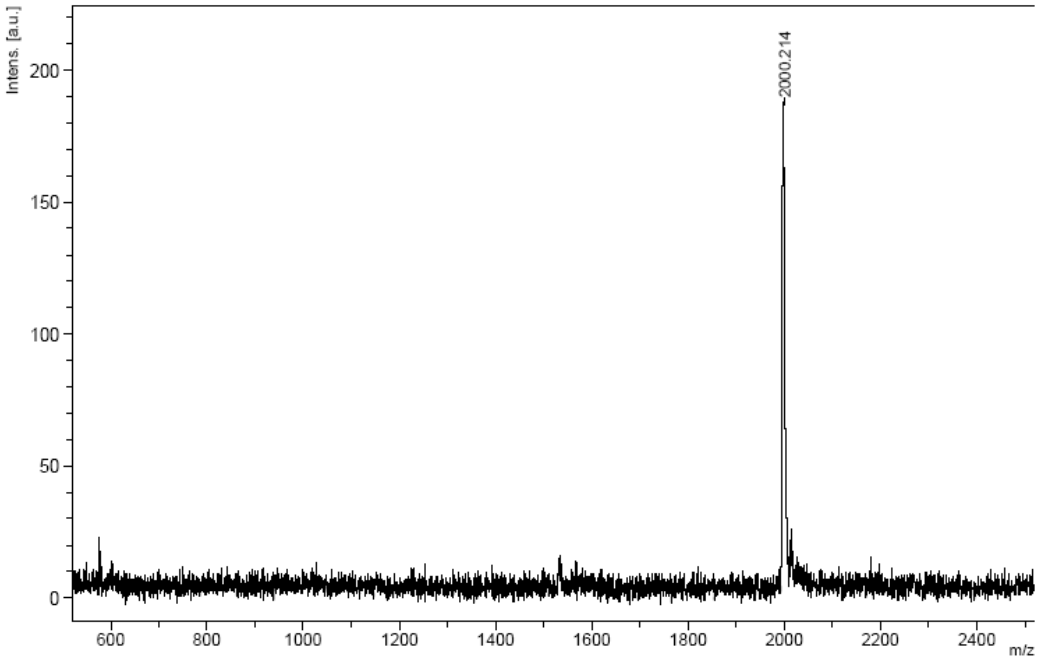
Şekil 4.70: p-ZnPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde (300 mg, 0,620 mmol) PN3, $Zn(OAc)_2$ (57 mg, 0.310 mmol) ve 2 ml pentanol ilave edilerek yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra katalitik miktarda DBU eklendi. Reaksiyon geri soğutucu altında kaynatılarak 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH içerisine dökülerek çöktürüldü katı kısım santrifüjlenerek ayrıldı. Kolon kromatografisi ile 4:1 Hex:EtOH solvent sistemi kullanılarak saflaştırıldı **(Şekil 4.70)**.

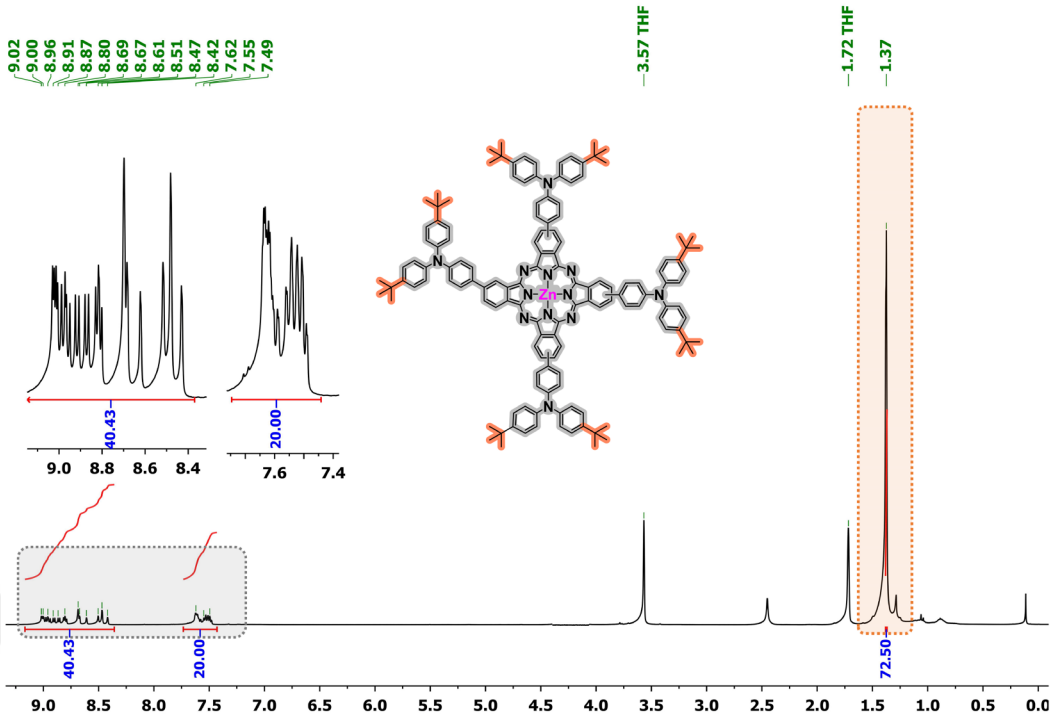
- **Verim:** %27.3 (86 mg),
- **$C_{136}H_{132}N_{12}Zn$, Mw:** 2000.02 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}, cm^{-1});** 3032.0 (Ar-CH), 2959.7 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.71)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 2000.02; **found:** 2000.21 **[M]**$^+$ (Şekil 4.72).
- **^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d_8)**; δ 9.02-8.42 (40, m), 7.62-7.49 (20H, m), 1.37 (72H, s) **(Şekil 4. 73)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, THF-d_8)**; δ 1162.26, 154.34, 154.06, 153.68, 153.41, 152.92, 152.40, 141.53, 132.72, 132.55, 132.36, 124.38, 124.17, 118.50, 117.79, 107.64, 107.33, 106.66, 106.42, 67.57, 33.12, 27.51, 25.49. **(Şekil 4.74)**.



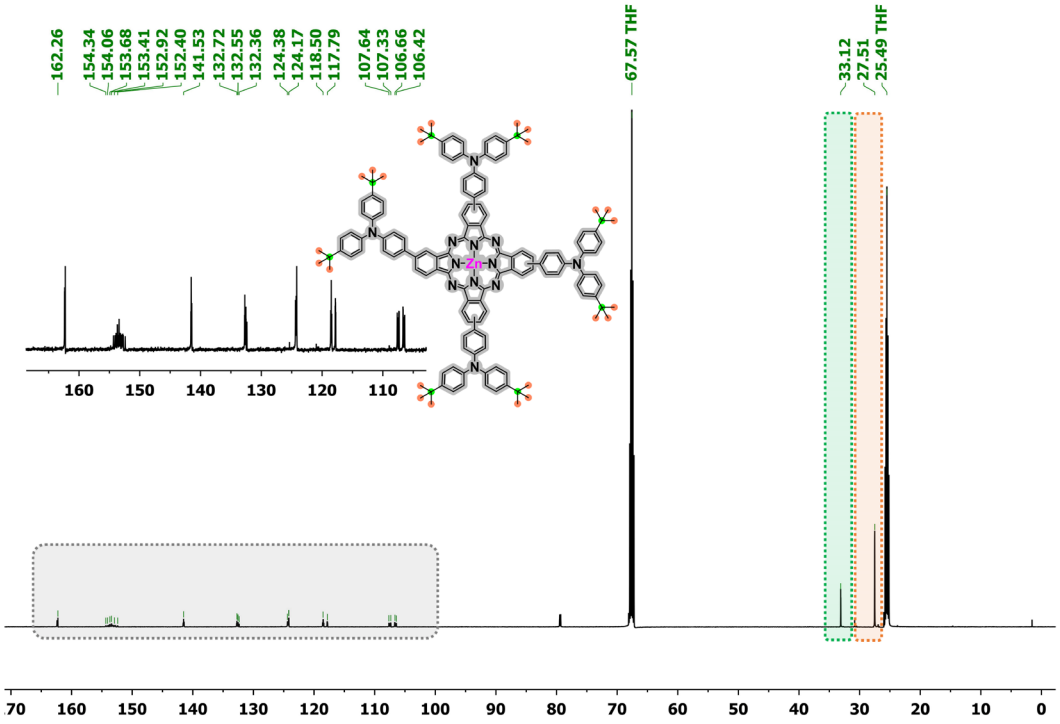
Şekil 4.71: p-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.72: p-ZnPc kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.

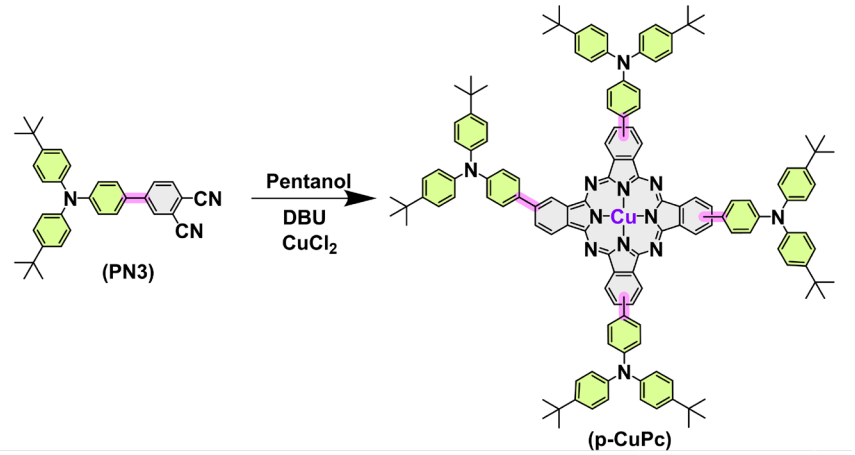


Şekil 4.73: p-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.74: p-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

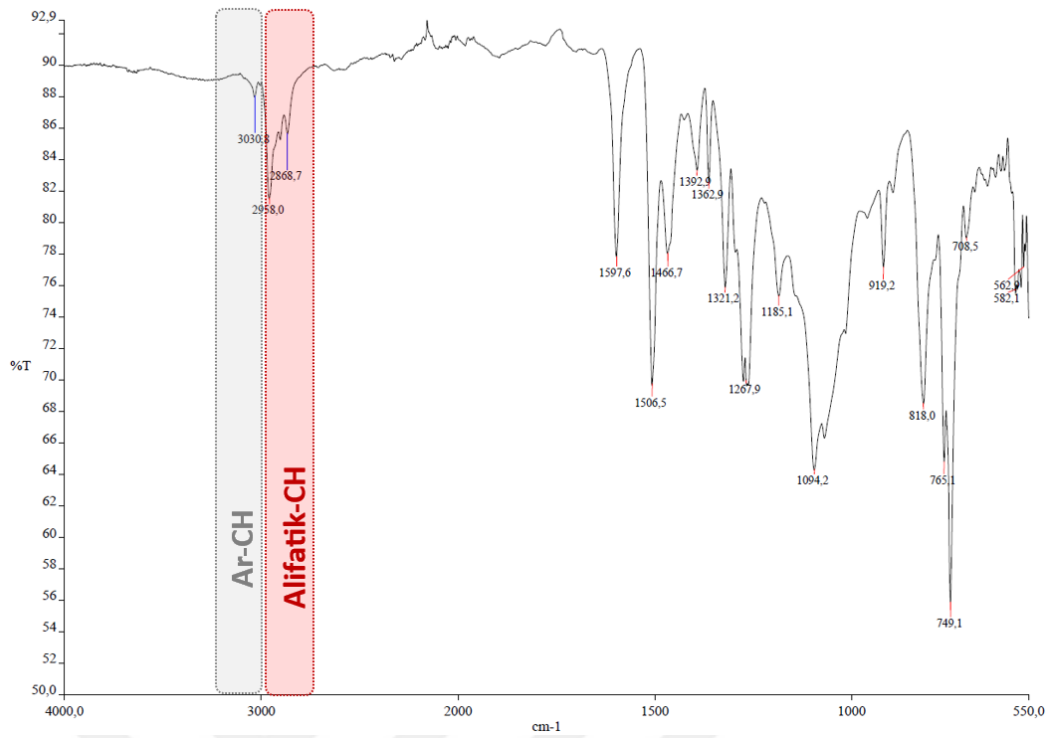
4.2.4.7. p-CuPc Sentezi



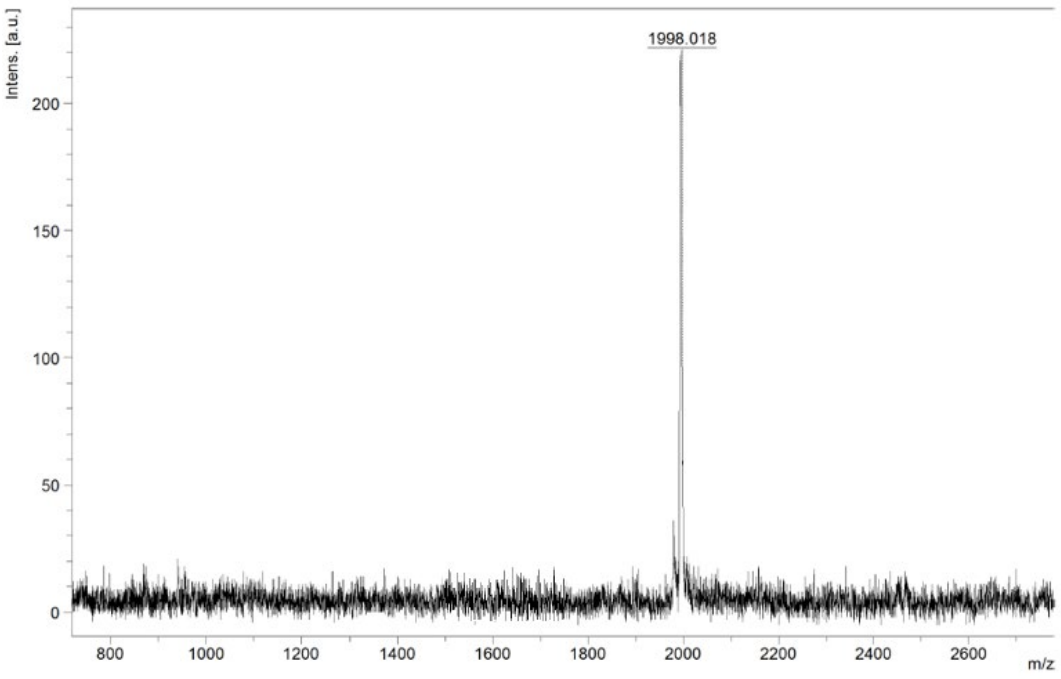
Şekil 4.75: p-CuPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde (300 mg, 0.620 mmol) PN3 ve $CuCl_2$ (41.70 mg, 0.310 mmol) ve 2 ml pentanol ilave edilerek yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma dört damla DBU eklendi. Reaksiyon geri soğutucu altında kaynatılarak 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra EtOH içerisine dökülerek çöktürüldü ve santrifüjlendi. Kolon kromatografisi ile 5:1 Hex:EtOH solvent sistemi kullanılarak saflaştırıldı **(Şekil 4.75)**.

- **Verim:** %25.5 (79 mg),
- **$C_{136}H_{132}N_{12}Cu$, Mw:** 1998.18 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}, cm^{-1});** 3030.8 (Ar-CH), 2958.0 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.76)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 1998.18; **found:** 1998.02 **$[M]^+$ (Şekil 4.77)**.
- **Elementel analiz calcd;** %C 81.75; %H 6.66; %N 8.41, **found**; %C 81.32 %H 6.55; %N 8.50.

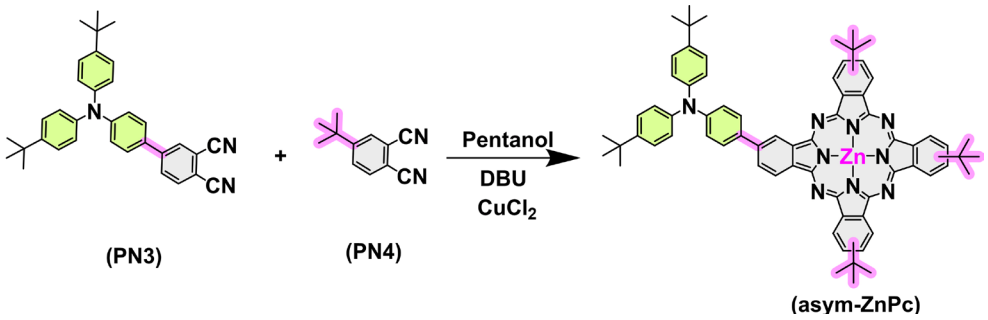


Şekil 4.76: p-CuPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.77: p-CuPc kodlu bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DIT.

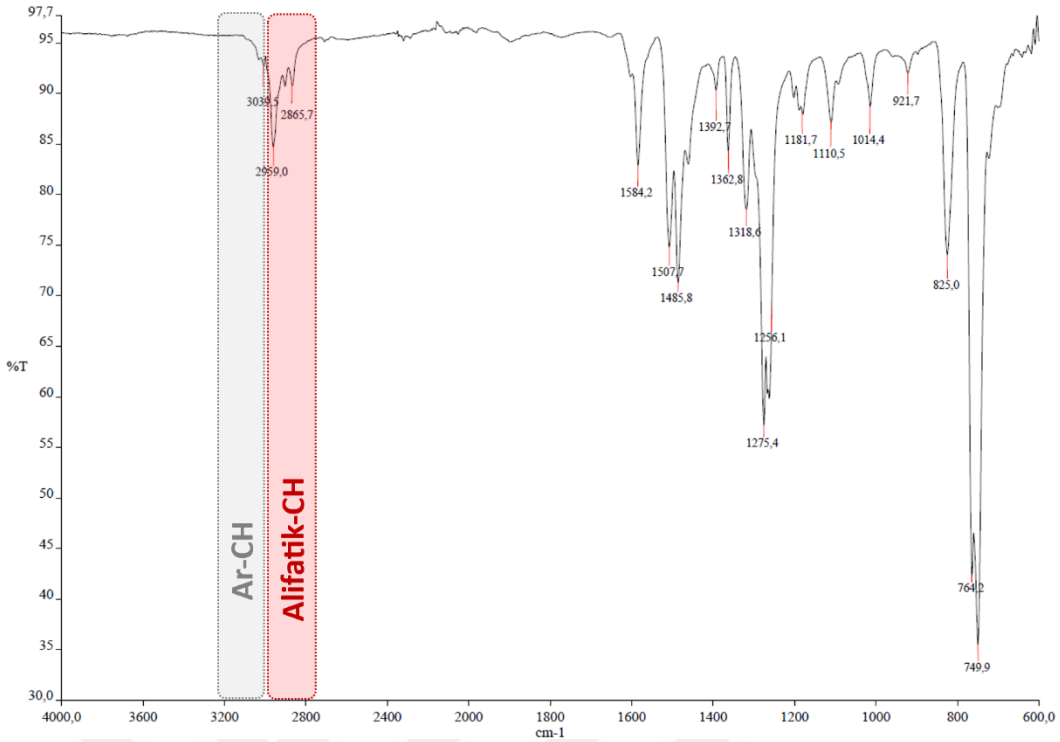
4.2.4.8. asym-ZnPc Sentezi



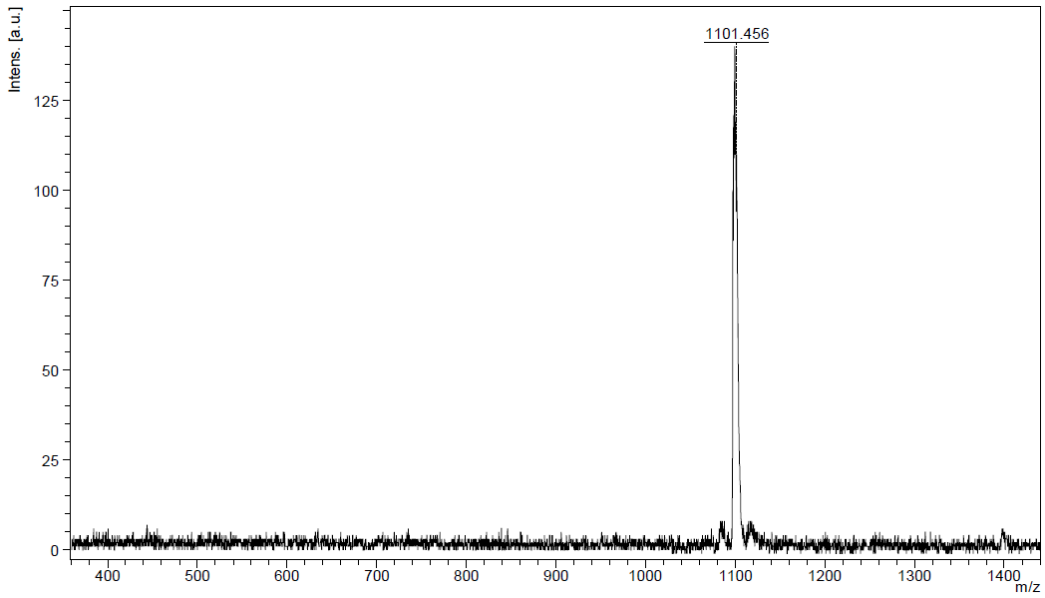
Şekil 4.78: asym-ZnPc sentez şeması.

10 mL'lik reaksiyon balonuna balonuna $Ar_{(g)}$ atmosferinde PN3 (200 mg, 0.41 mmol), PN4 (685 mg, 3.720 mmol), $Zn(OAc)_2$ (379 mg, 2.07 mmol) ve 2 ml kuru pentanol ilave edilerek yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra, karışıma dört damla DBU eklendi. Karışım geri soğutucu altında kaynama sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 250 mL EtOH içerisine döküldü ve katı kısım santrifüjlenerek ayrıldı. Hedef molekül 5:1 Hex:Diox yürütücü fazı kullanılarak silika gel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı **(Şekil 4.78)**.

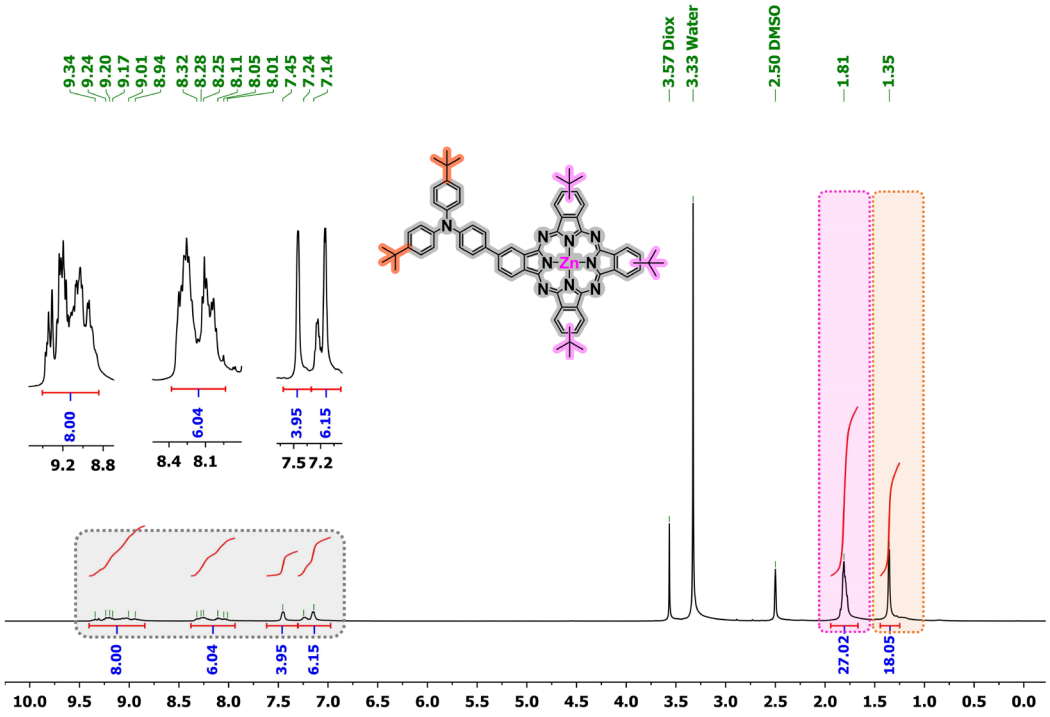
- **Verim:** %18.5 (84.2 mg).
- **$C_{70}H_{69}N_9OZn$, Mw:** 1101.76 g/mol.
- **FT-IR (ATR, ν_{maks}):** 3039.5 (Ar-CH), 2959.0 (Alifatik-CH) **(Şekil 4.79)**.
- **MALDI-TOF MS m/z calcd;** 1101.76; **found:** 1101.46 $[M]^+$ **(Şekil 4.80)**.
- **^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 9.34-8.94 (8H, m), 8.32-8.01 (6H, m), 7.45-7.37 (4H, m), 724-7.14 (6H, m), 1.81 (27H, s), 1.35 (18H, s) **(Şekil 4.81)**.
- **^{13}C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*$_6$):** δ 1 δ_C (126 MHz, DMSO) 152.82, 152.68, 152.45, 147.56, 145.87, 144.52, 140.90, 138.02, 135.62, 128.52, 127.08, 126.48, 124.30, 122.22, 118.55, 118.31, 66.36, 39.52, 35.63, 34.16, 31.85, 31.29 **(Şekil 4.82)**.



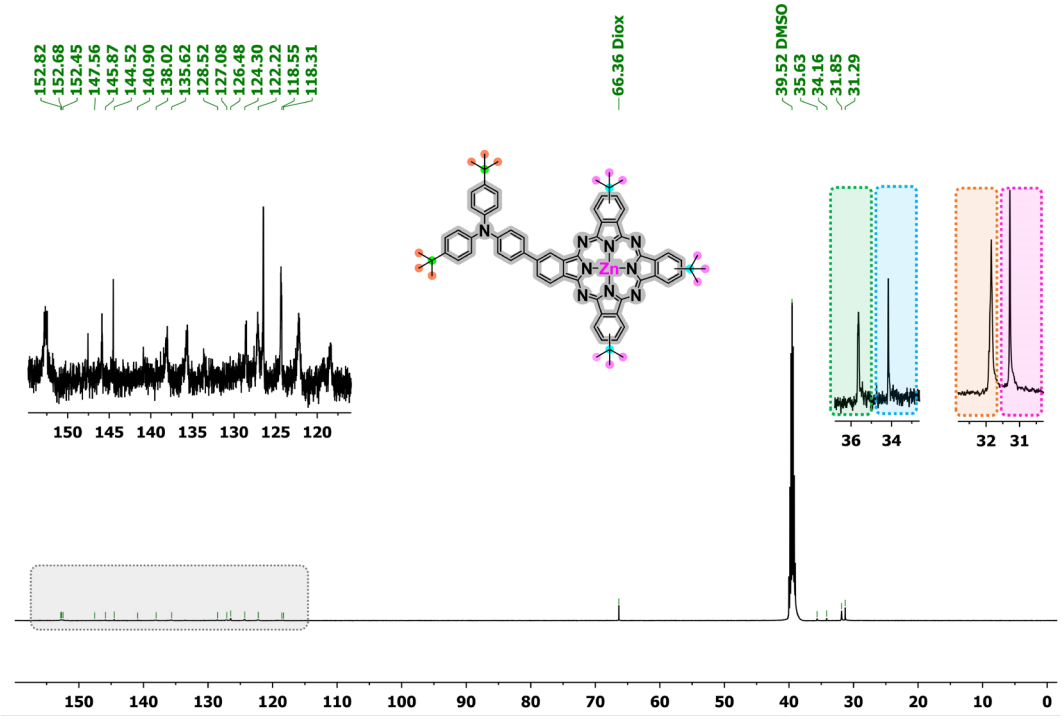
Şekil 4.79: asym-ZnPc kodlu bileşiğin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.80: asym-ZnPc bileşiğin MALDI-TOFF MS spektrumu matriks; DHB.



Şekil 4.81: asym-ZnPc kodlu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu.



Şekil 4.82: asym-ZnPc kodlu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.

4.3. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Ölçümler

Sentezi başarılı bir şekilde tamamlanan MPc'lerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla her bir madde için:

- PhCl ve THF çözücü ortamlarında UV-Vis konsantrasyon çalışması ve molar absorbtivite kat sayılarının belirlenmesi,
- 10 farklı çözücü içerisinde 4 μM sabit konsantrasyonda UV-Vis çalışması,
- THF çözücü ortamında standart ZnPc'ye karşı floresans kuantum verim hesabı,
- THF çözücü ortamında floresans yaşam ömrü belirleme çalışmaları,
- THF çözücü ortamında singlet oksijen üretimi belirleme çalışmaları,
- Katı form reflektans ve absorbans ölçümleri yapılmıştır.

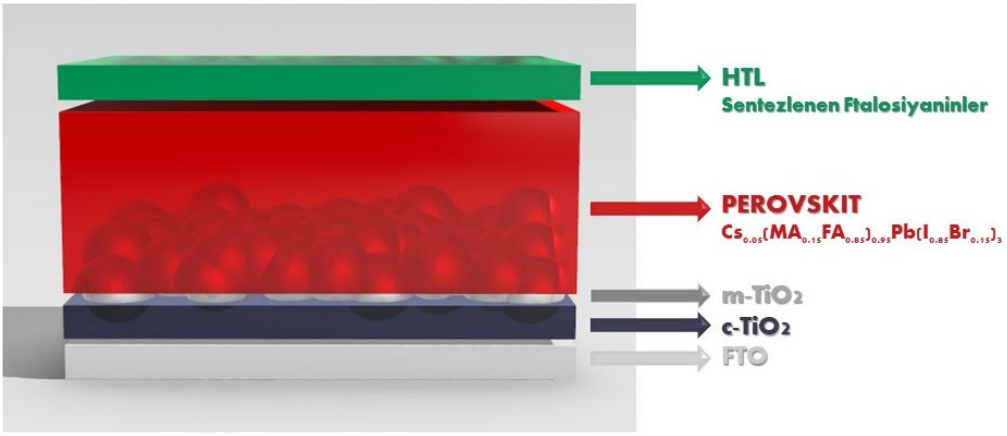
Yukarıda belirlenen ölçümler sayesinde metal etkisi, donör atom etkisi ve pozisyonel değişimlerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikler üzerine nasıl etki ettiği anlaşılmaya çalışılmıştır.

4.4. Elektrokimyasal Ölçümler

MPc'lerin elektrokimyasal bant genişliklerini belirlemek için 3'lü elektrot sistemi kullanılarak döngüsel voltametri tekniği ile $Ar_{(g)}$ ortamında ölçümler alınmıştır. Çalışma elektrodu olarak GCE elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl sulu ortam elektrodu, iç standart olarak Fc/Fc^{+} ve destek elektrolit olarak tetrabutilamonyumheksafloro fosfat (NBu_4PF_6) kullanılmıştır. HOMO-LUMO değerleri ve elektrokimyasal bant aralıkları eV cinsinden hesaplanmıştır.

4.5. Ftalosiyaninlerin HTL Performanslarının Araştırılması

Tez kapsamında sentezlenen MPc'lerin boşluk iletim tabakası (HTL) olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması amacıyla n-i-p tipi (geleneksel) mezoporöz (gözenekli) aygıt mimarisine sahip hücreler üretilmiştir. Hücrelere ait eklem yapısı **Şekil 4.83**'te verilmiştir. Bu hücreler 4 basamakta hazırlanmış, üretim ve karakterizasyon aşamaları aşağıda detaylandırılmıştır.



Şekil. 4.83: HTL olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla üretilen güneş hücresi eklem yapısına ait şematik görüntü.

4.5.1. Alttaş Hazırlığı

Üretilen hücreler için alttaş olarak, şeffaf, iletken, ~10 Ω/kare dirence sahip flor katkılı kalay oksit (FTO) cam kullanılmıştır. Alttaşlar sırarıyla %2'lik Hellmanex, Ace, EtOH ve deiyonize su ile ultrasonik banyoda 10'ar dakika yıkandıktan sonra hava ile kurutulmuştur. FTO'lar yüzeyde kalan organik kalıntılardan kurtulmak ve elektron transfer tabakası (ETL) üretimine hazır hale getirmek için 20 dk. UV-O_3 işlemine maruz bırakılmıştır **[96]**.

4.5.2. Elektron Transfer Tabakası (ETL) Üretimi

Temizlik işlemi tamamlanan alttaşların üzerinde yaklaşık 30 nm kalınlığında kompakt TiO_2 (c-TiO_2) boşluk engelleyici tabakayı büyütmek için püskürtme tekniği kullanılmıştır. Öncü çözelti; 2-isopropanol içerisinde %75 (v/v) titanyum(IV) bis(asetilasetonat) diizopropoksit, hacimce 1:9 oranında EtOH ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Ticari olarak satılan basit püskürtme tabancası kullanılarak optimize edilmiş kaplama parametreleri (uzaklık, yükseklik açı vb) uygulanarak, önceden 450 ^oC'da sıcaklıkta ısıtılmış bir tabaka üzerinde bekletilen FTO alttaşların yüzeylerine, $O_{2(g)}$ yardımıyla püskürtüldükten sonra aynı sıcaklıkta 15-20 dk tavlama işlemi yapılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra filmlerin sıcaklığı oda koşullarına getirilerek gözenekli TiO_2 (m-TiO_2) büyütme işlemine geçilmiştir. 30 NR-D, Dyesol TiO_2 pasta; 1:5.5 (w/w) oranında EtOH ile seyreltilerek, c-TiO_2 kaplı alttaşlar üzerine, döndürerek kaplama tekniği kullanılarak 5000 rpm'de 15 sn boyunca kaplanmıştır. Kaplama

prosedürü tamamlandıktan sonra 30 dk boyunca 450 °C'da tavlamaya bırakılmıştır. Tavlama işlemi tamamlandıktan sonra tüm hücreler perovskit depozisyon işlemi için glove-box sistemi içerisine alınmıştır **[96]**.

4.5.3. Perovskit Tabakası Üretimi

Glov-box içerisinde 1.2 M formamidinyum iyodür (FAI), 1.3 M kurşun iyodür (PbI_2), 0.13 M metilamonyum bromür (MABr) ve 0.14 M kurşun bromür ($PbBr_2$), hacimce 4:1 $DMF_{(dry)}$:$DMSO_{(dry)}$ oranında çözücü kullanılarak perovskit öncü çözelti karışımı hazırlanmıştır. Başka bir kapta $DMSO_{(dry)}$ içerisinde 1.5 M olarak sezyum iyodür (CsI) çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti Cs/FA/MA üçlü katyon perovskit yapısını oluşturmak için, öncü çözeltiye hacimce %5 olacak şekilde ilave edilmiştir. m-TiO_2 kaplı alttaşlar üzerinde perovskit büyütme işlemi için hazırlanan karışımdan 40 µL ilave edilerek, döndürerek kaplama tekniği kullanılarak 10 sn 1000 rpm devamında 30 sn 4000 rpm karıştırma hızı ayarlanarak, iki aşamalı kaplama işlemi yapılmıştır. İşleminin bitimine 10 sn kala 200 µL $PhCl_{(dry)}$ ilave edilerek perovskit filminin hızlıca kristallenmesi sağlanmıştır. Substratlar daha sonra 100 °C'de 45-50 dakika süreyle tavlamaya bırakılmıştır **[17]**, **[96]**.

4.5.4. Boşluk İletim Tabakası (HTL) Üretimi

MPc türevlerinin perovskit yüzeyinde ince film oluşturarak büyütülmesi için döndürerek kaplama tekniği kullanılmıştır. PhCl içerisinde farklı konsantrasyonlarda optimizasyonu yapılmış ve p-O-ZnPc, p-O-CuPc, asym-O-ZnPc, asym-ZnPc, np-O-ZnPc ve np-O-CuPc maddeleri için optimum kaplama konsantrasyonu 30 mg/1 mL olarak belirlenirken; p-ZnPc, p-CuPc maddeleri için çözünürlüklerinin daha az olmasından kaynaklı optimum kaplama konsantrasyonu 15 mg/1 mL olarak alınmıştır. Tüm örnekler kaplama öncesinde belirlenen oranlarda çözülerek 1 gece 50 °C'de karıştırıldıktan sonra 50 uL çözelti karışımı, döndürerek kaplama tekniği ile 30 sn 3000 rpm dinamik modda perovskit yüzeyinde büyütülerek HTL filmler elde edilmiştir. Hücreler daha sonra 80 °C'de 10 dk boyunca tavlamaya bırakılmıştır.

Kontrol hücresi olarak spiro-OMeTAD içeren hücrelerde hazırlanmıştır **[96]**. Spiro-OMeTAD 70 mM olacak şekilde PhCl içerisinde çözüldükten sonra, başka bir tarafta MeCN içerisinde 2 M Li-TFSI ve 2 M tBP çözeltileri hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD:

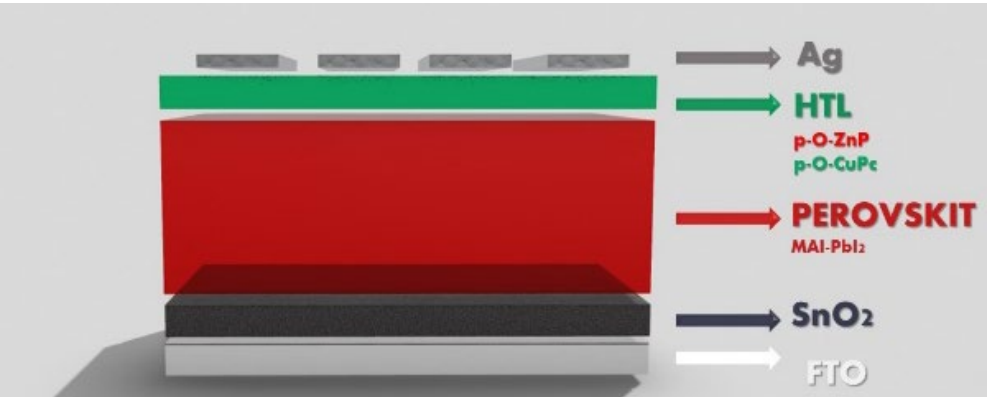
Li-TFSI: tBP hacimce 1.0:0.5:3.3 oranında karıştırılmış ve perovskit filmin üzerine döndürerek-kaplama tekniği ile 20 sn 4000 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. HTL tabakalarının karakterizasyonu için MPc'ler kullanılarak 3'er adet hücre üretilmiş ve aşağıda belirtilen karakterizasyon işlemleri yapılmıştır;

- Yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi,
- Neme karşı duyarlılığı belirlemek için temas açısı analizleri,
- Optik soğurma özelliklerindeki değişimleri analiz etmek için UV-vis-NIR analizi,
- Perovskit-HTL arayüzeyinde meydana gelen yük transferi ve rekombinasyonu anlamak için fotolüminesans (PL) ölçümleri yapılmıştır.

4.6. Güneş Hücresi Performansı ve Karakterizasyon

Güneş hücresi performans çalışmaları; 2 farklı hücre mimarisinde, katkılı ve katkısız olarak, p-O-ZnPc, p-O-CuPc, asym-ZnPc ve asym-O-ZnPc bileşikleri seçilerek yapılmıştır. Simetrik yapıda olan MPc'ler için geleneksel (n-i-p tipi); FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag aygıt mimarisinde katkısız, asimetrik ftalosiyaninler için ise n-i-p tipi mezoporöz hücrede Li-TFSI ve TBP katkı malzemeleri kullanılarak FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag mimarisine sahip aygıtlar üretilmiştir.

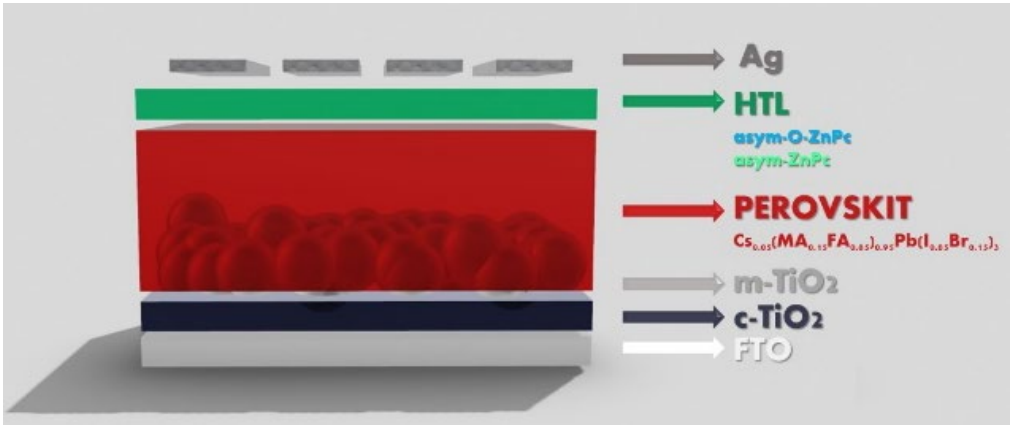
4.6.1. Birinci Tip Hücre Üretimi



Şekil 4.84: FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında üretilen hücrelere ait şematik gösterim.

Hücre mimarisi **Şekil 4.84'**te verilen eklem yapısına uygun olarak; p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşiklerinin HTL olarak kullanıldıkları hücrelerin PCE'leri belirlenmiştir. İlk olarak FTO camlar sırasıyla; 10 dk Ace, 5 dk ultra saf su, 10 dk izopropanol,10 dk tekrar ultra saf su içerisinde ultrasonik banyoda temizlendikten sonra $N_{2(g)}$ altında kurutulmuştur. ETL olarak 0.2 M SnO_2 öncül çözeltisi, EtOH çözücü ortamında kalay(II) klorür dihidrat ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) kullanılarak hazırlanmış, FTO kaplı temiz camların üzerinde 3200 rpm'de 40 sn boyunca döndürerek kaplama metodu kullanılarak büyütülmüştür. Kaplaması tamamlanan 140 °C'de 20 dakika süreyle ısıtıldıktan sonra perovskit kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Perovskit katmanı 3:1 $DMF_{(dry)}$:$DMSO_{(dry)}$ çözücü karışımı kullanılarak kurşun iyodür (PbI_2) ve metilamonyum iyodür (MAI) çözeltilerinde, PbI_2 oranı sabit tutularak CH_3NH_3I oranı 1:0 ile 1.8 arasında değiştirilmiştir. CH_3NH_3I:PbI_2 karışım oranının aygıt performansına etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmalara Kısım 4.4.1'de yer verilmiştir. Perovskit tabakası döndürerek-kaplama yöntemiyle ETL üzerine kaplanmıştır. Kaplaması tamamlanan filmler 95 °C'de 50 dakika süreyle ısıtılarak HTL tabakası kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Perovskit katmanı üzerinde yaklaşık 60 nm kalınlığında olacak şekilde p-O-ZnPc, p-O-CuPc ve spiro-OMeTAD spin kaplama yöntemiyle biriktirilmiştir. Son katman olarak Ag HTM üzerinde yüksek vakum koşullarında ($<10^{-5}$ mbar) termal buharlaştırma yöntemiyle biriktirilerek hücreler ölçüme hazır hale getirilmiştir. Üretimi tamamlanan aygıtların performanslarının belirlenebilmesi için perovskit tabakası optimizasyon çalışmaları, akım-voltaj karakteristikleri (I-V), kuantum verimlilik spektrumları (IPCE), empedans ölçümleri ve %40-45 bağıl nem ortamında raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılmıştır.

4.6.2. İkinci Tip Hücre Üretimi



Şekil 4.85: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag eklem yapısında üretilen hücrelere ait şematik gösterim.

Hücre mimarisi **Şekil 4.85**'te verilen eklem yapısına uygun olarak; asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc bileşiklerinin verimliliklerinin belirlenebilmesi için Kısım 3.5'te verilen hücre yapımına uygun prosedür uygulanarak güneş hücreleri yapılmıştır. Aynı ortamda ve hücre mimaride spiro-OMeTAD içeren hücrelerin üretimi de gerçekleştirilmiştir. Üretimi tamamlanan aygıtların performanslarının belirlenebilmesi için kaplama konsantrasyonu optimizasyonu, PL ve TRPL, J-V, EIS, tekrarlanabilirlik karakteristiği ve %40-45 bağıl nem ortamında raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Bulgular

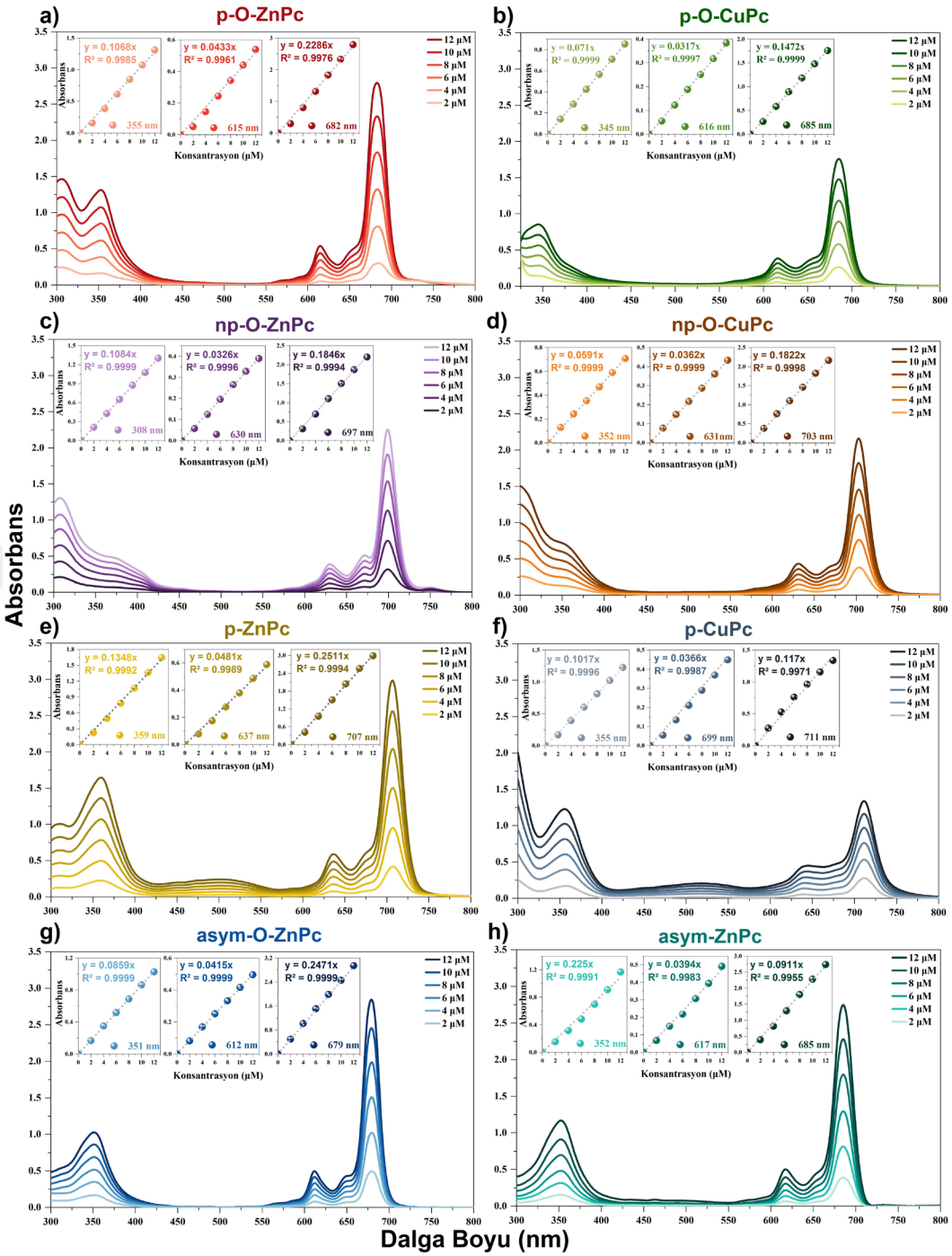
5.1.1. UV-Vis Spektrumlarının İncelenmesi

MPc'lerin molar ekstinksiyon (ε) katsayılarını belirlemek ve karakteristik olan Q ve B bantlarında meydana gelen değişimleri incelemek için çözücü olarak PhCl ve THF kullanılmıştır. 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 μM konsantrasyonlarda, oda sıcaklığında, 300-800 nm aralığında, UV-Vis spektrumları alınmıştır. Perovskit güneş hücresi üretiminde, MPc'lerin PhCl içinde çözeltileri kullanılarak perovskit üzerinde ince film kaplamaları yapıldığından, bileşiklerin bu çözücü içerisinde agregasyon davranışları incelenmiştir.

Q bandı absorpsiyonu a_{1u} simetrisine sahip orbitalde bulunan elektronların e_g simetrili orbitale geçişi sonucunda oluşmaktadır **[97]**. Aynı zamanda π-π* geçişleri olarak tanımlanan bu geçiş, en yüksek enerjili dolu orbitalden en düşük enerjili boş orbitale geçişi gösterdiği için HOMO-LUMO enerji seviyesi farkına karşılık gelmektedir. Ftalosiyanin halkasına bağlanan sübstitüe grupların sayısına, pozisyonuna, türüne ve merkezi metaline göre HOMO-LUMO enerji seviyelerinde meydana gelen değişimler, Q bandı absorpsiyonlarında da değişimlere sebep olmaktadır.

MPc'lere ait elektronik absorpsiyon spektrumları incelendiğinde UV-Vis bölgede şiddetli Q ve düşük şiddetli B bandı olmak üzere iki adet karakteristik pik tespit edimiştir. PhCl içerisinde yapılan absorpsiyon çalışmalarına ait grafikler **Şekil 5.1**'de verilmiştir.

ZnPcs'lerde Q bandlarının keskin bir pik olarak gözlenmesi, herhangi bir agregasyon davranışı sergilemediğini ve monomerik formda kaldığını desteklemektedir. Fakat CuPc türevlerinde Q bandlarının yayvanlaşması bu bileşiklerin PhCl içerisinde kısmen agregasyon eğiliminde olduklarını göstermektedir. Ölçümler sonucunda p-CuPc yapısının en fazla agregasyon eğilimi gösteren yapı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.1: Sentezlenen MPc yapılarının PhCl içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan Uv-Vis spektrumları.

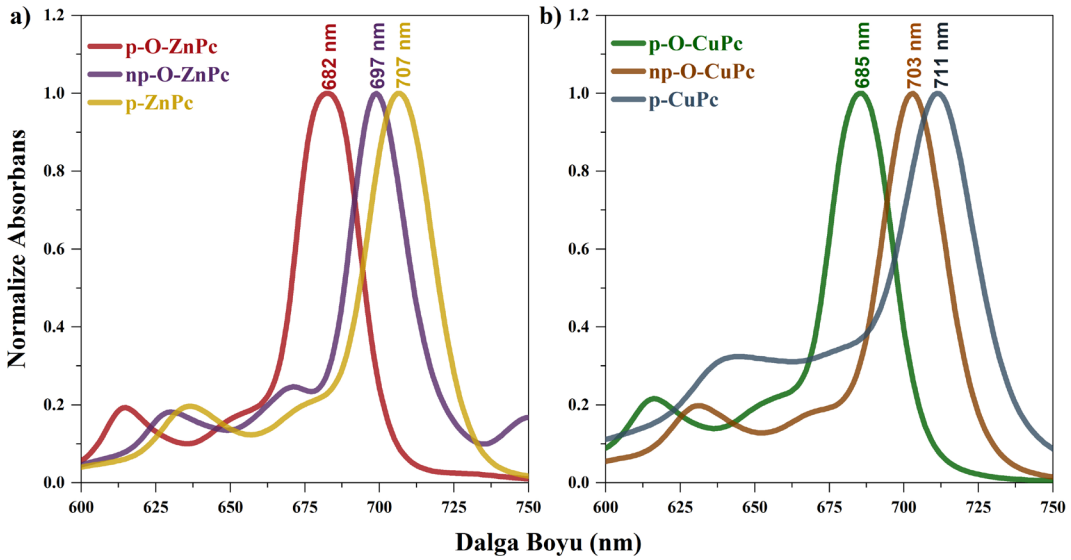
THF ve PhCl'de belirlenen Q bandına ait maksimum absorpsiyon değerleri, molar ekstinksiyon katsayıları ve logε değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Konsantrasyon artışı ile absorbans artışının doğrusal olarak değişmesi, MPc'lerin çalışılan konsantrasyon aralığında Lambert Beer yasasına uygun olarak davrandığını göstermektedir.

Tablo 5.1: UV-Vis spektrumlarında gözlemlenen λ_{max} , ε ve log ε değerleri.

Bileşik	Solvent	λ_{max} (nm)	ε 10^{-4} ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)	log ε
p-O-ZnPc	THF	677	28.84	5.46
	PhCl	682	22.86	5.35
p-O-CuPc	THF	677	33.88	5.53
	PhCl	685	14.72	5.16
np-O-ZnPc	THF	694	19.90	5.30
	PhCl	697	18.46	5.26
np-O-CuPc	THF	696	23.84	5.37
	PhCl	703	18.22	5.26
p-ZnPc	THF	699	28.23	5.45
	PhCl	707	25.11	5.40
p-CuPc	THF	702	16.00	5.20
	PhCl	711	11.70	5.06
asym-O-ZnPc	THF	673	25.87	5.41
	PhCl	679	24.71	5.39
asym-ZnPc	THF	678	24.86	5.40
	PhCl	685	9.11	4.95

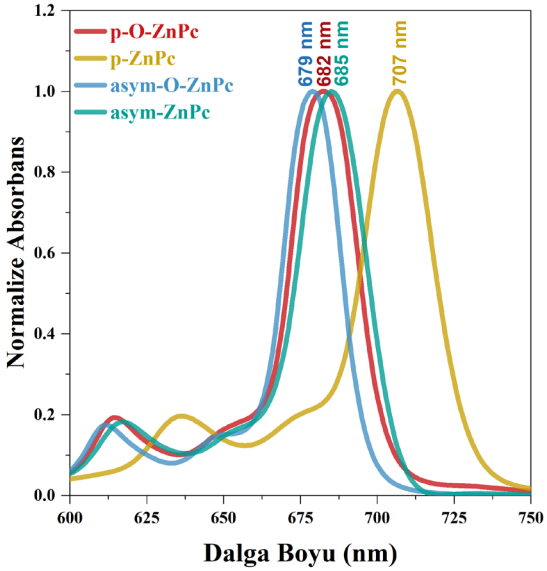
Sentezlenen bileşikler tetra sübstitüe olmasına rağmen, moleküllerde bulunan yapısal farklılıklar; pozisyon (periferal ve non-periferal), donör atom (“O” atomu üzerinden ya da direkt bağlı), merkezi metal (Zn ve Cu) ve sübstitüe grup sayısı (simetrik ve asimetrik), absorbans maksimumlarında kaymalara sebep olmuştur. MPc’lerdeki sübstitüsyon değişiminin, Q bandı absorpsiyonuna etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla UV-Vis spektrumları normalize edilerek **Şekil 5.2** ve **Şekil 5.3**’te verilmiştir.

Periferal p-ZnPc ve p-CuPc bileşiklerinde, TFA gruplarının Pc halkasına direkt bağlı olması konjügasyon arttırıcı etki yaratarak HOMO-LUMO arasındaki enerji farkının azalmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle maksimum Q bandı absorpsiyonları p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşiklerine göre yaklaşık 25 nm daha kırmızıya kaymış bölgede görülmektedir **[98]**, **[99]**.



Şekil 5.2: Normalize edilmiş a) simetrik ZnPc bileşiklerinin, b) simetrik CuPc bileşiklerinin PhCl çözücü ortamında UV-Vis spektrumları.

Periferal p-O-ZnPc ve non-periferal np-O-ZnPc bileşiklerinde Q band absorpsiyonu sırasıyla 677 nm ve 694 nm, p-O-CuPc ve np-O-CuPc için sırasıyla 685 nm ve 703 nm'de gözlemlenmiştir. Q bandının yaklaşık 15 nm daha bathokromik kayma göstermesi, Pcs yapılarına elektron verici karaktere sahip grupların non-periferal pozisyondan bağlanması durumunda, HOMO-LUMO enerji farkını azaltması ile açıklanmaktadır **[100]**–**[102]**.



Şekil 5.3: Normalize edilen simetrik ve asimetrik ZnPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları.

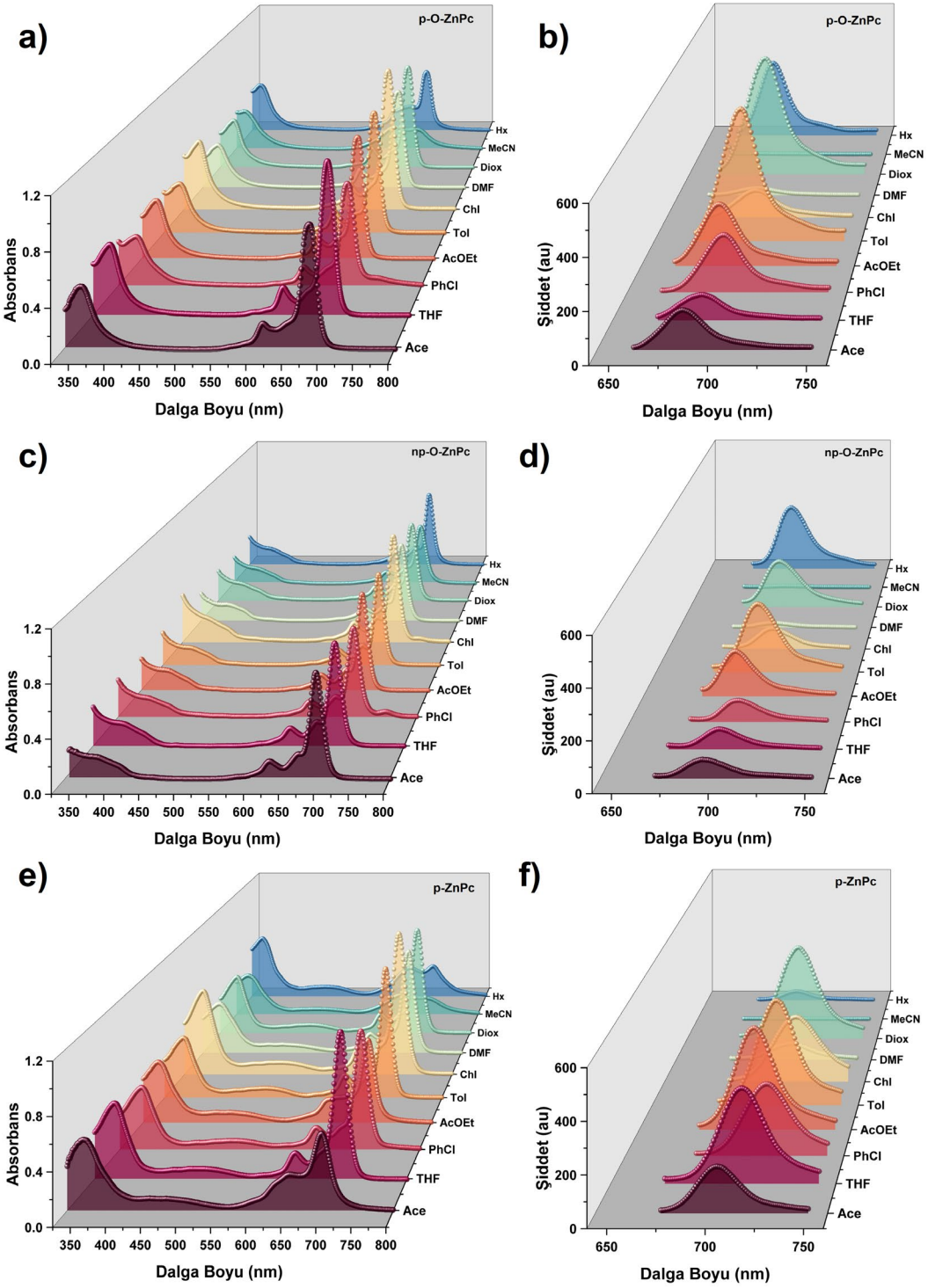
Şekil 5.3 incelendiğinde, p-ZnPc bileşiğinin absorbsiyonu 707 nm'de, asym-ZnPc'nin 685 nm'de olduğu görülmektedir. Bu yapılar arasındaki temel fark simetrik yapıda periferal pozisyondan 4 adet TPA grubu bulunurken, asimetrik yapıda yine periferal pozisyondan bağlanan;1 adet TPA grubu, 3 adet tert-bütil gruplarının bulunması ile açıklanabilir. TPA grupları ile tert-butil grupları kıyaslandığında, tert-bütil gruplarının halkadan elektron çekici karakterinin TPA gruplarına göre daha fazla olduğu bilinmektedir **[99]**, **[102]**. Elektron çekici grupların HOMO-LUMO enerji farkını arttıracak biçimde etki etmesi Q bandı absorpsiyonunda ~20 nm'lik kırmızıya kaymaya sebep olmuştur. Benzer bir durum p-O-ZnPc bileşiği ile asym-O-ZnPc bileşikleri arasında da gözlemlenmiştir. Bu ikili arasındaki ~3 nm'lik kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. Kaymanın direkt bağlı yapılarda daha fazla olması, TPA grubunun Pc halkasındaki konjugasyonu daha fazla arttırmasından kaynaklanmaktadır.

5.1.2. UV-Vis ve Floresans Çalışması

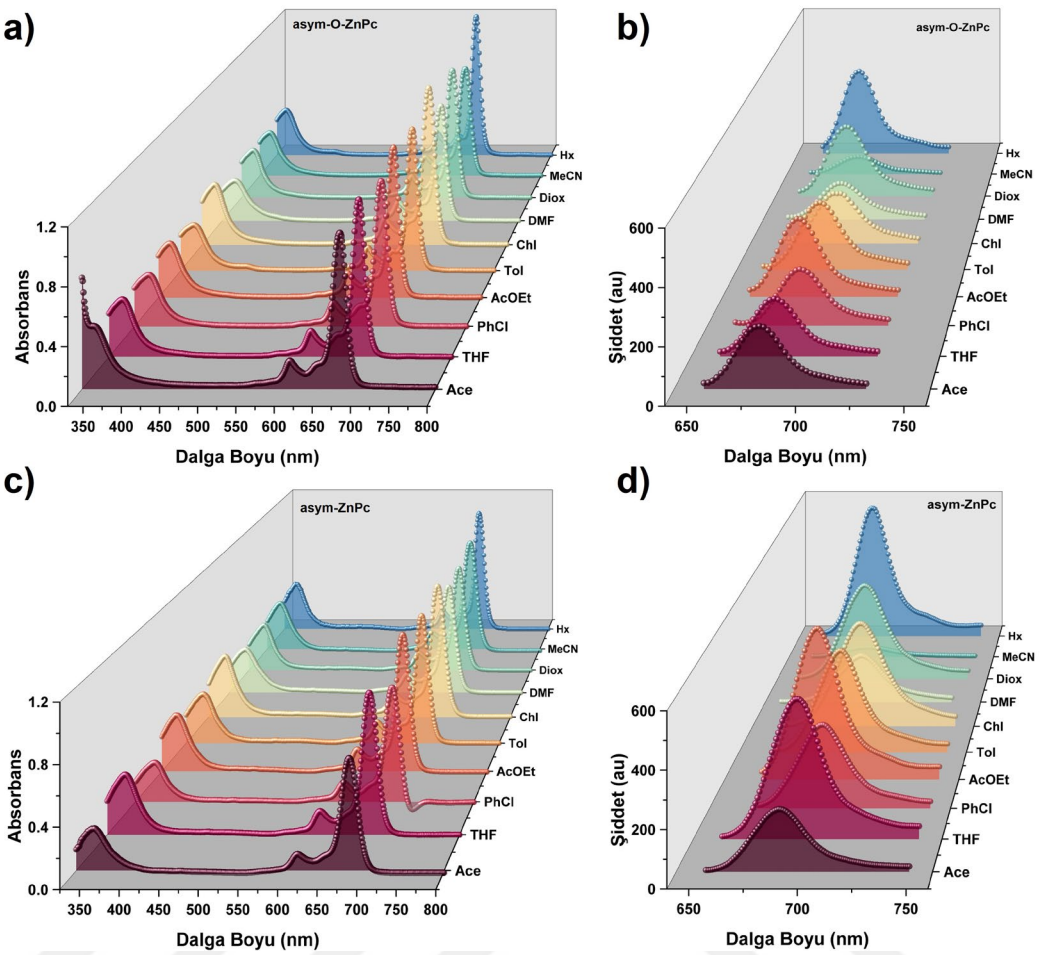
Sentezi başarılı bir şekilde tamamlanan MPc'lerin fotofiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek amacıyla, sırasıyla Ace, THF, PhCl, AcOEt, Tol, Chl, DMF, Diox, MeCN ve Hx çözücü ortamlarında, 300-800 nm aralığında, oda sıcaklığında, 4 μM konsantrasyonda absorpsiyon ölçümleri, 1μM konsantrasyonda 500-800 nm aralığında, oda sıcaklığında floresans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen UV-Vis ve floresans grafikleri **Şekil 5.4** ve **Şekil 5.5**' de verilmiştir.

Çalışılan 10 farklı solvent içerisinden, periferal pozisyondan bağlanan simetrik p-O-ZnPc ve p-ZnPc bileşiklerinin, Hx ve MeCN içerisinde agregasyon davranışı sergiledikleri görülmüştür (**Şekil 4.4. a, e)**. Aynı bileşiklerin floresans spektrumları incelendiğinde MeCN ve DMF içerisinde emisyon vermedikleri belirlenmiştir (**Şekil 5.4. b, f)**.

p-O-ZnPc, **p-ZnPc** bileşiklerinde farklı çözücü ortamlarında absorpsiyon tepe noktalarında ufak kaymalar olmasına rağmen benzer davranışları sergilemişlerdir. Bahsi geçen bileşikler Hx ve ACN çözücülerinde agregasyon davranışı sergilerken, MeCN ve DMF ortamında herhangi bir emisyon ışıma göstermemiştir. **np-O-ZnPc** bileşiği hiçbir çözücüde agregasyon davranışı sergilememesine rağmen, MeCN ve DMF ortamlarında emisyon ışıma göstermemiştir.



Şekil 5.4: ZnPcs'lere ait a), c) ve e) 4 µM konsantrasyonda farklı solventlerde alınan UV-Vis spekturmları; b), d) ve f) 1 µM konsantrasyonda farklı solvent ortamlarında alınan floresans spektrumları.



Şekil 5.5: Asimetrik ZnPcs bileşiklerine ait a) ve c) 4 µM konsantrasyonda farklı solventlerde alınan UV-Vis spekturmları, b) ve d) 1 µM konsantrasyonda farklı solvent ortamlarında alınan floresans spektrumları.

Çalışılan her bir çözücüye ait maksimum absorbans tepe noktaları, maksimum emisyon tepe noktaları ve Eşitlik 5.1'de **[103]**, **[104]** verilen formül vasıtasıyla cm^{-1} olarak hesaplanan Stokes kaymaları **Tablo 5.2**'de verilmiştir.

$$\Delta\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}_a^{max} - \bar{\upsilon}_f^{max} = \frac{1}{\lambda_a^{max}} - \frac{1}{\lambda_f^{max}} \qquad (5.1)$$

$\Delta\bar{\upsilon}$: Stokes kayması dalga sayısı (cm^{-1})

$\bar{\upsilon}_a^{max}$: Maksimum absorbansa ait dalga sayısı

$\bar{\upsilon}_f^{max}$: Maksimum floresansa ait dalga sayısı

λ_a^{max}: Maksimum absorbansa ait dalga boyu

λ_f^{max}: Maksimum floresansa ait dalga boy

Tablo 5.2: ZnPcs'lerin farklı çözücülerde alınan UV-Vis ve floresans verileri.

Bileşik	Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Δ_{ST} (cm^{-1})
p-O-ZnPc	Ace	676	684	173.0
	THF	677	686	193.8
	PhCl	682	692	211.9
	AcOEt	675	684	194.9
	Tol	680	689	192.1
	Chl	682	693	211.3
	DMF	680	689	192.1
	Diox	677	687	215.0
	MeCN	672	-	-
	Hx	675	682	152.1
np-O-ZnPc	Ace	691	694	62.6
	THF	694	696	41.4
	PhCl	697	701	81.9
	AcOEt	691	693	41.8
	Tol	697	700	61.5
	Chl	700	704	81.2
	DMF	694	699	103.1
	Diox	695	697	41.3
	MeCN	692	-	-
	Hx	691	695	83.3
p-ZnPc	Ace	696	704	163.3
	THF	699	710	221.6
	PhCl	707	718	216.7
	AcOEt	696	705	183.4
	Tol	704	713	179.3
	Chl	706	718	236.7
	DMF	703	711	160.1
	Diox	700	710	201.2
	MeCN	693	-	-
	Hx	693	699	123.9

Tablo 5.2: Devam.

Bileşik	Solvent	λ_{max}^{abs} (nm)	λ_{max}^{em} (nm)	Δ_{ST} (cm^{-1})
asym-O-ZnPc	Ace	673	680	153.0
	THF	673	680	153.0
	PhCl	679	687	171.5
	AcOEt	672	679	153.4
	Tol	677	684	151.2
	Chl	679	687	171.5
	DMF	677	684	151.2
	Diox	674	681	152.5
	MeCN	674	682	174.0
	Hx	671	678	153.9
asym-ZnPc	Ace	677	688	236.2
	THF	678	690	256.5
	PhCl	685	696	230.7
	AcOEt	677	687	215.0
	Tol	682	694	253.5
	Chl	685	698	271.9
	DMF	682	694	253.5
	Diox	678	690	256.5
	MeCN	677	687	215.0
	Hx	675	683	173.5

5.1.3. Floresans Kuantum Verimi ve Yaşam Ömrü

Floresans kuantum verimi, yayılan fotonların sayısının absorplanan fotonların sayısına oranı olarak tanımlanan (Eşitlik 5.2) ve malzemenin emilen ışığı yayılan ışığa dönüştürme verimliliğinin doğrudan bir ölçüsüdür. Aynı zamanda bağıl veya mutlak yöntem kullanılarak optik olarak ölçülebilen temel bir foto fiziksel parametredir**[104]**–**[106]**.

$$\Phi_F = \frac{\text{Yayılan Foton Sayısı}}{\text{Absorblanan Foton Sayısı}} \tag{5.2}$$

Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin kuantum verimi bağıl yöntem ile hesaplanmıştır. Bu kapsamda kullanılan eşitlikler ve gerekli açıklamalara bu bölümde yer verilmiştir. Bağıl yöntemde çözelti ortamında bulunan bir numunenin kuantum verimi, floresans yoğunluğu ve kuantum verimi bilinen bir standart malzeme ile karşılaştırmalı olarak hesaplanabilmektedir. Numunenin bağıl kuantum verimi Eşitlik 5.3, 5.4 ve 5.5'te verilen formüler vasıtasıyla konsantrasyondan bağımsız hale getirilerek hesaplanmıştır **[104]**, **[107]**.

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \Phi_R \left(\frac{I_S}{I_R}\right)\left(\frac{1-10^{-A_R}}{1-10^{-A_S}}\right)\left(\frac{\eta_S}{\eta_R}\right)^2 \tag{5.3}$$

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \Phi_R \left(\frac{I_S}{1-10^{-A_S}}\right)\left(\frac{1-10^{-A_R}}{I_A}\right)\left(\frac{\eta_S}{\eta_R}\right)^2 \tag{5.4}$$

$$\Phi_{\mathrm{F}} = \Phi_R \left(\frac{Grad_S}{Grad_R}\right)\left(\frac{\eta_S}{\eta_R}\right)^2 \tag{5.5}$$

Φ_{F} : Numunenin bağıl kuantum verimi

Φ_R : Standart maddenin bilinen kuantum verimi

I_s : Numunenin floresans yoğunluğu alanı

I_R : Standart maddenin floresans yoğunluğu alanı

A_S : Numunenin uyarma dalga boyundaki (λ_{em}^{max}) maksimum absorbans değeri

A_R : Standardın uyarma dalga boyundaki (λ_{em}^{max}) maksimum absorbans değeri

η_S : Numunenin maddenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi

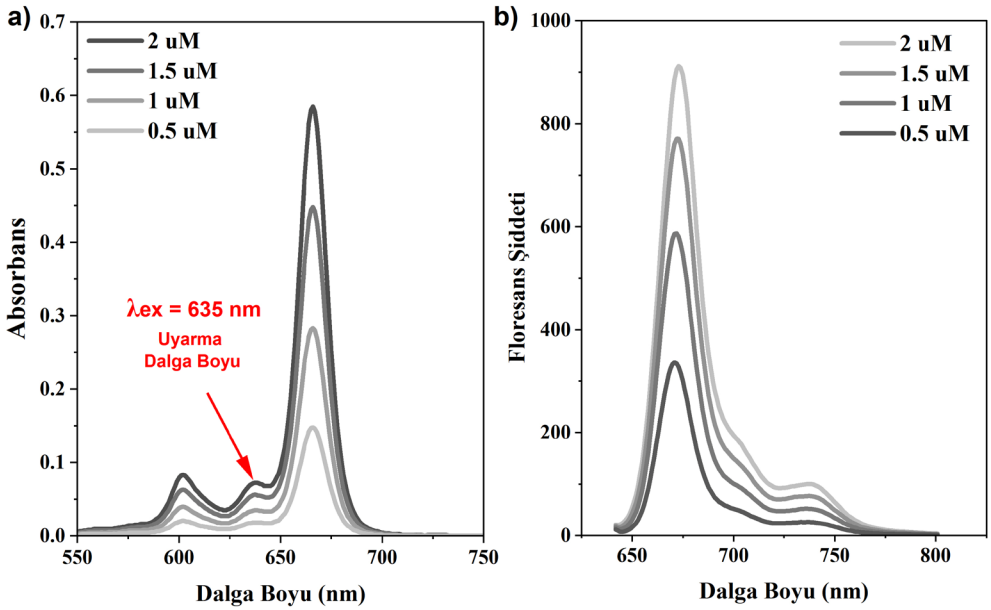
η_R : Standart maddenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi

$Grad_S$: Numune için çizilen $I_S/1-10^{-A_S}$ grafiğinin eğimi

$Grad_R$: Standart için çizilen $I_R/1-10^{-A_R}$ grafiğinin eğimi

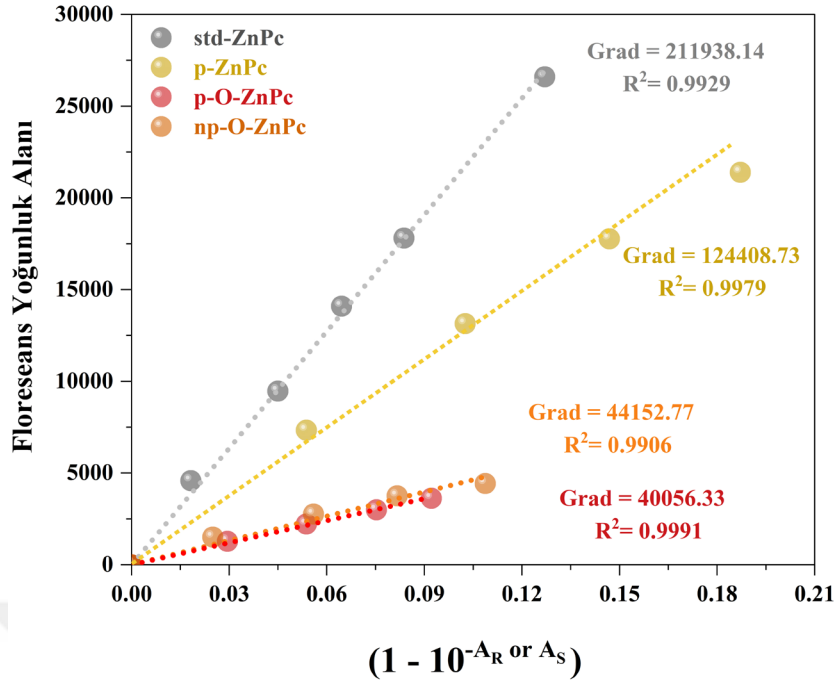
Literatürde MPc bileşiklerinin bağıl kuantum verimini hesaplamada standart malzeme olarak kullanılan std-ZnPc (fonksiyonlandırılmamış ZnPc) kullanılmıştır. Std-ZnPc bileşiğinin 2-0.5 μM aralığında değişen konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak absorbans ve floresans spektrumları kaydedilmiştir. Elde edilen her bir floresans şiddetinin integralleri alınarak grafik altında kalan alanlar matematiksel olarak hesaplanmıştır. UV-Vis spektrumlarından ise uyarma dalga boyundaki absorbanslar belirlenerek $1-10^{-A_R}$ değerleri hesaplanmıştır. Std-ZnPc bileşiği için "Grad"

değerini belirleyebilmek amacıyla bu iki değer grafiğe geçirilerek eğimleri hesaplanmıştır. Elde edilen grafikler **Şekil 4.6**'da verilmiştir.

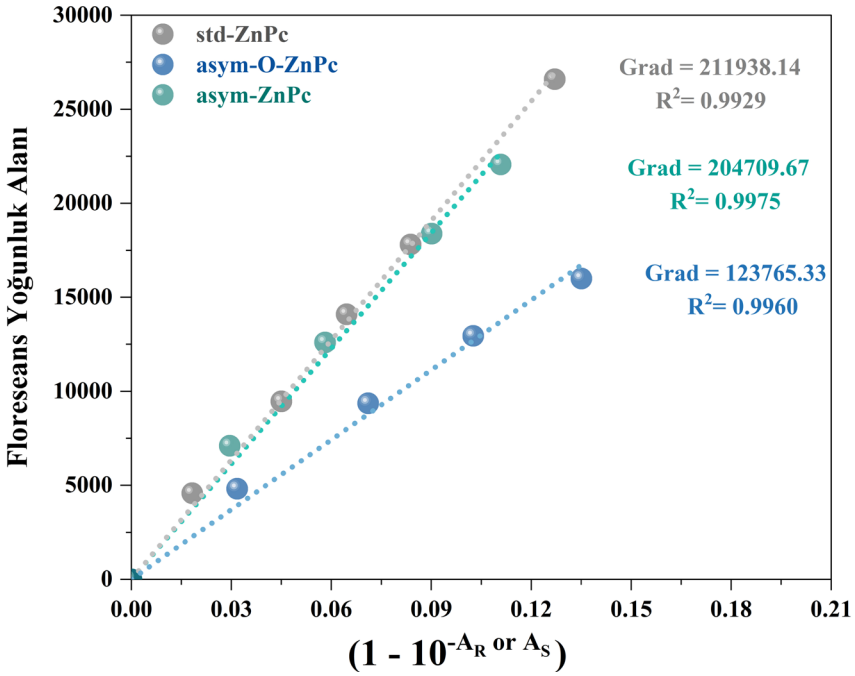


Şekil 5.6: Std-ZnPc bileşiğine ait farklı konsantrasyonlarda THF ortamında alınan a) absorbans b) floresans spektrumları.

Std-ZnPc bileşiği için yapılan tüm ölçümler her bir numune için tekrarlanmış ve "Grad" değerleri floresans integrasyonuna karşı $1-10^{-As}$ değerleri grafiğe geçirilerek eğimlerden hesaplanmıştır. Önceki çalışmalarda, std-ZnPc bileşiğinin floresans kuantum verimi THF ortamında 0.25 olarak belirlenmiştir **[108]**, **[109]**. Bu nedenle, hesaplamalar sırasında bu değer kullanılmıştır. Elde edilen grafikler, std-ZnPc ile kıyaslamalı olarak **Şekil 5.7** ve **5.8**'de verilmiştir.

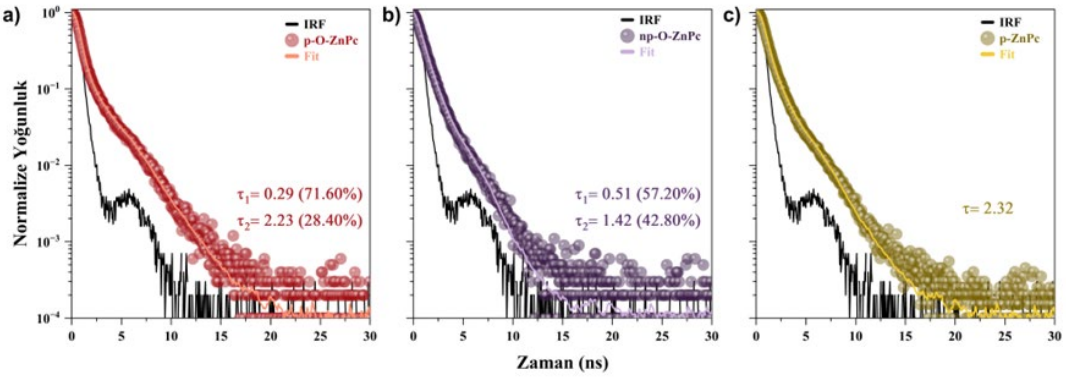


Şekil 5.7: Simetrik ZnPcs'lere ait THF ortamında alınan ölçümlerden hesaplanan "***Grad***" değerlerini gösteren grafik.

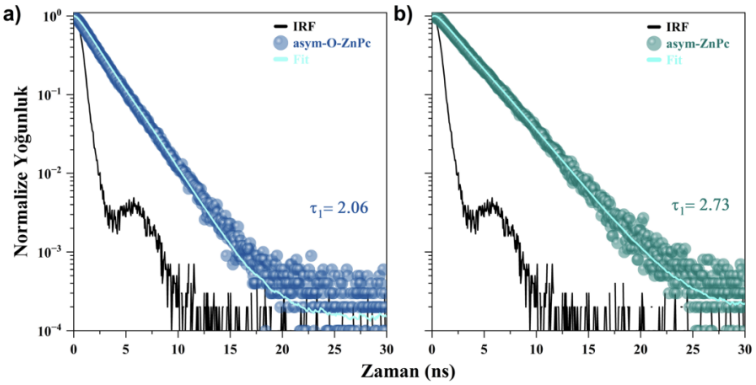


Şekil 5.8: Asimetrik ZnPcs'lere ait THF ortamında alınan ölçümlerden hesaplanan "***Grad***" değerlerini gösteren grafik.

Floresans kuantum verimi hesaplanan ZnPcs'lerin, THF ortamında floresans yaşam ömürlerini belirlemek için gerekli ölçümler alınmış **Şekil 5.9** ve **5.10**'da verilmiştir.



Şekil 5.9: Simetrik-ZnPc bileşiklerine ait THF ortamında alınan floresans yaşam ömrü ölçümleri; a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc.

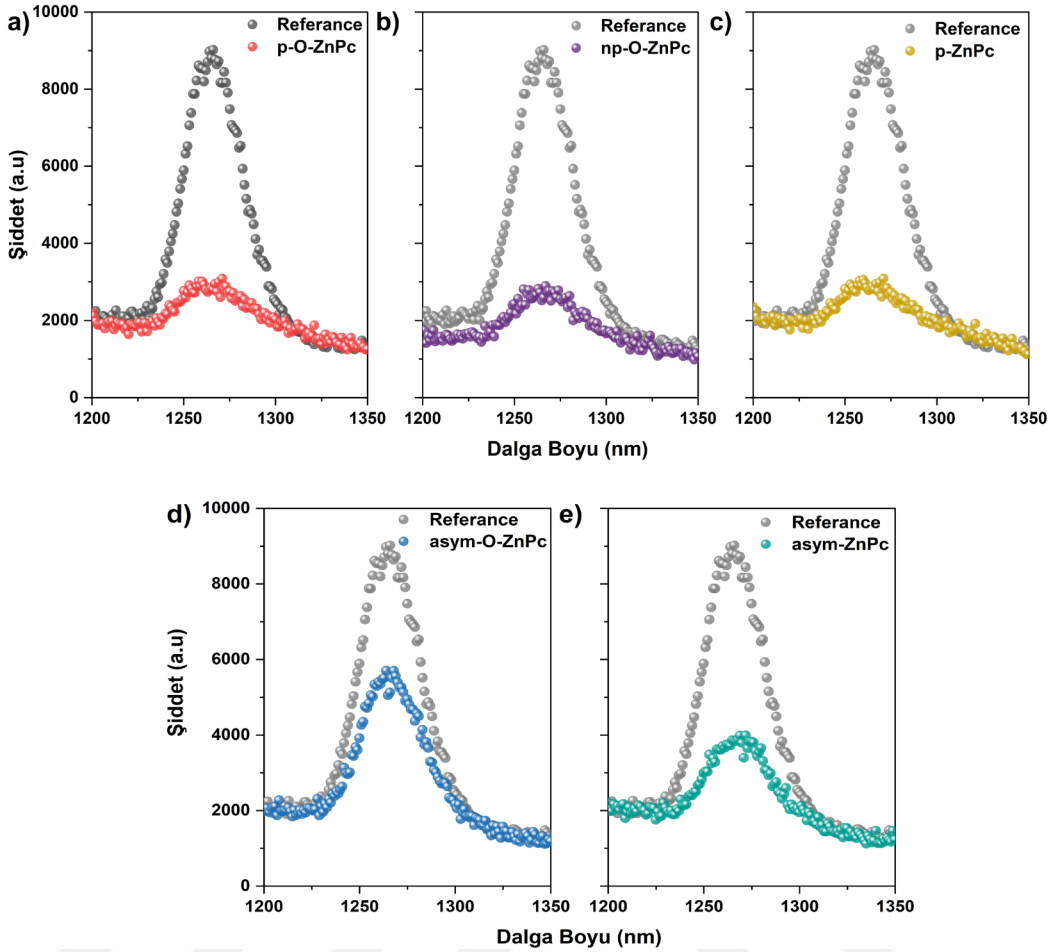


Şekil 5.10: Asimetrik-ZnPc bileşiklerine ait THF ortamında alınan floresans yaşam ömrü ölçümleri; a) asym-O-ZnPc, b) asym-ZnPc.

5.1.4. Direkt Singlet Oksijen Verimi

Direkt singlet oksijen ölçümü, ışığa duyarlı bir molekülün temel halde bulunan oksijen atomu ($^3O_2$) ile etkileşerek, singlet oksijen ($^1O_2$) formuna çevirmesi temeline dayanmaktadır. Singlet oksijen formuna dönüşen oksijen molekülü kararsızdır ve temel hale dönerken 1270 nm civarında foton yayarak durulur. Standart bir fotosensitizer kullanılarak hedef moleküllerin bağıl olarak singlet oksijen üterim kapasiteleri hesaplanabilmektedir **[110]**, **[111]**.

Tez kapsamında sentezlenen ZnPcs türevleri ve std-ZnPc, kendi absorpsiyon maksimumlarından uyarılarak, Horiba-Jobin Yvon-SPEX Fluorog 3-2iHR cihazı kullanılarak 1200 -1350 nm aralığında ölçümler alınmıştır. Elde edilen spektrumlar std-ZnPc ile kıyaslamalı olarak **Şekil 5.11**'de verilmiştir.



Şekil 5.11: ZnPcs bileşiklerine ait THF ortamında alınan direkt singlet oksijen spektrumları a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc, d) asym-O-ZnPc, e) asym-ZnPc

Direkt singlet oksijen verimi Eşitlik 4.6'da verilen formül aracılığıyla standart olarak ZnPc'nin THF ortamındaki kuantum verimi değeri kullanılarak bağıl olarak hesaplanmıştır **[108]**, **[109]**.

$$\Phi_{\Delta_S} = \Phi_{\Delta_R} \frac{\eta_R^2 I_S A_R}{\eta_S^2 I_R A_S} \tag{5.6}$$

Φ_{Δ_S}: Numunenin singlet oksijen kuantum verimi

Φ_{Δ_R} : Standart maddenin singlet oksijen kuantum verimi

I_S : Numunenin singlet oksijen emisyon spektrumu alanı

I_R : Standart maddenin singlet oksijen emisyon spektrumu alanı

A_S : Numunenin uyarma dalga boyundaki maksimum absorbans değeri

A_R : Standardın uyarma dalga boyundaki maksimum absorbans değeri

η_S : Numunenin maddenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi

η_R : Standart maddenin çalışıldığı çözücünün kırılma indisi

Tablo 5.3'te THF çözücü ortamında belirlenen maksimum absorbansa ait dalga boyu, emisyon dalga boyu, bağıl olarak belirlenen floresans kuantum verimi, singlet oksijen verimi ve floresans yaşam ömrü gibi fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklere ait parametreler tablo haline getirilerek verilmiştir.

Tablo 5.3: ZnPc bileşiklerinin THF çözücü ortamında belirlenen fotofiziksel ve fotokimyasal parametreleri.

Bileşik	$\boldsymbol{\lambda_{max}^{abs}}$ **(nm)**	$\boldsymbol{\lambda_{max}^{em}}$ **(nm)**	$\boldsymbol{\Phi_F}$	$\boldsymbol{\Phi_\Delta}$	$\boldsymbol{\tau_F}$ **(ns)**
p-O-ZnPc	677	686	0.04	0.30	$\boldsymbol{\tau_1}$ =0.29 (%71.60) $\boldsymbol{\tau_2}$ =2.23 (%28.40)
np-O-ZnPc	694	696	0.04	0.26	$\boldsymbol{\tau_1}$ =0.51 (%57.20) $\boldsymbol{\tau_2}$ =1.42 (%42.48)
p-ZnPc	699	710	0.13	0.31	$\boldsymbol{\tau}$ =2.32
asym-O-ZnPc	673	680	0.14	0.40	$\boldsymbol{\tau}$ =2.06
asym-ZnPc	678	690	0.22	0.33	$\boldsymbol{\tau}$ =2.73

5.1.5. Katı Form Bant Aralığı

Yarı iletken malzemelerde, elektronu değerlik bandından iletkenlik bandına uyarmak için gerekli olan enerji, foto-fiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin araştırılmasında önemli bir parametre olan bant aralığı olarak tanımlanmaktadır. 1966 yılında Tauc **[112]**, amorf yarı iletken malzemelerin bant aralıklarını optik absorpsiyon spektrumu kullanarak belirleyebilmek için bir denklem önermiştir. Literatürde "Tauc Plot" olarak adlandırılan bu denklem Davis ve Mott tarafından geliştirilerek Eşitlik 5.7'da verilen haline dönüştürmüştür **[113]**, **[114]**.

$$(\alpha . h\nu)^{1/\gamma} = B\left(h\nu - E_g\right) \quad (5.7)$$

c : Enerjiye dayalı absorpsiyon katsayısı

h : Plank sabiti

ν : Fotonun frekansı

γ : Elektron geçişine bağlı faktör

B : Sabit

E_g: Katı form bant aralığı

Katı form bant aralığı genellikle difüze reflektans (DRS) ölçümü vasıtasıyla belirlenmektedir. Fakat ilk olarak DRS spektrumunun, Kubelka ve F. Munk tarafından 1931 yılında "Kubelka-Munk fonksyonu" olarak literatüre kazandırılan **[115]**, **[116]**, Eşitlik 5.8'de verilen denklem yardımıyla absorbans grafiğine dönüştürülmesi gerekmektedir.

$$F\left(R_\infty\right) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5.8)$$

K : Absorpsiyon katsayısı

S : Saçılma katsayısı

R_∞: Sonsuz kalınlıkta bir numunenin reflektansı

F (R_∞) : Enerjiye dayalı absorpsiyon katsayısı

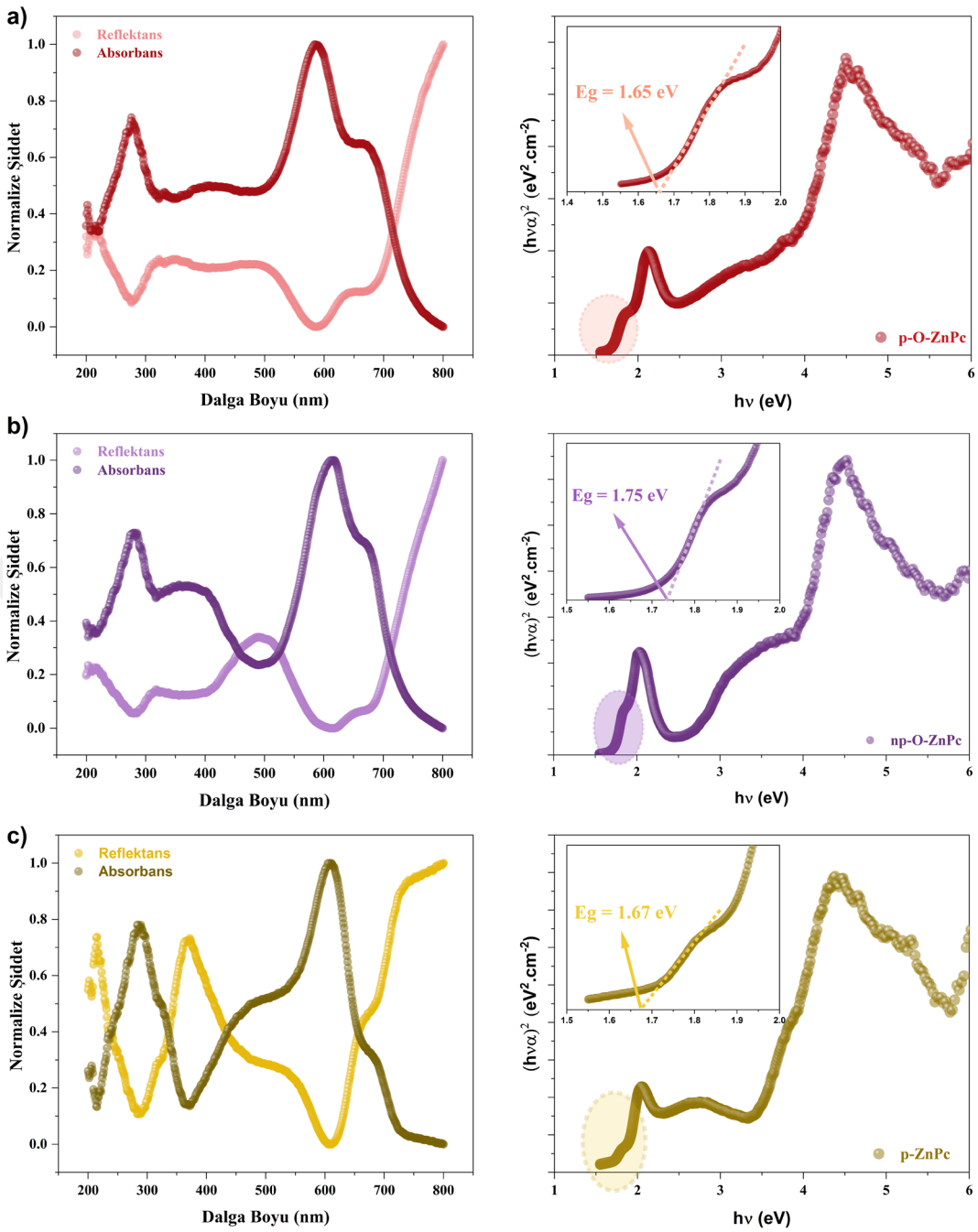
Eşitlik 5.8'de sonsuz bir kalınlığa sahip bir numune olarak düşünülerek belirlenen "F (R_∞)"değeri Eşitlik 4.6'da verilen denklemde "α" yerine konulduğunda Eşitlik 5.9'de verilen denkleme dönüşmektedir **[117]**, **[118]**.

$$(\mathrm{F}\left(\mathrm{R}_\infty\right) . h\nu)^{1/\gamma} = B\left(h\nu - E_g\right) \quad (5.9)$$

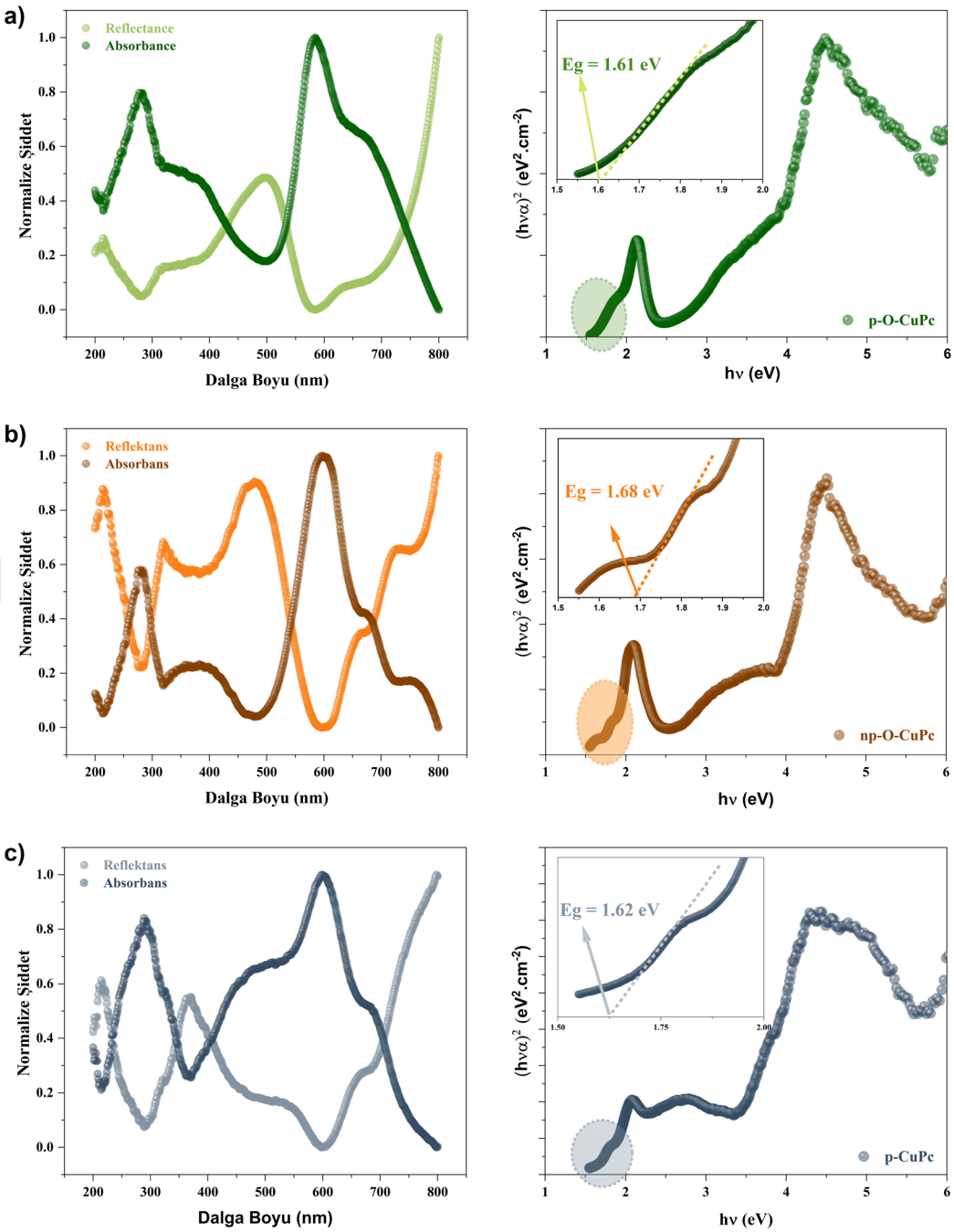
DRS ölçümü alındıktan sonra sırasıyla eşitliklerde verilen dönüşümler yapılarak "$(F\ (R_\infty).hv)^{1/\gamma}$" değerine karşı "$hv$" değeri grafiğe geçirildiğinde, ilk enerji artışının bulunduğu bölgeden, yarı iletkenlerin bant aralıkları hesaplanabilmektedir.

MPc'lerin değişen çözelti ortamlarında solvent-madde etkileşimlerinden kaynaklanan pik tepe noktalarının değişim göstermesi, malzemelerin bant aralıklarını ufak miktarda da olsa değiştirmektedir. Bu yüzden p tipi yarı iletken özellik gösteren MPc'lerin toz formlarının $BaSO_4$ referansına karşı 200-800 nm aralığında difüze reflektans (DRS) spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen DRS spektrumları, bu kısımda verilen eşitliklerden faydalanılarak hesaplanan "Tauc Plot" grafikleri ve absorbans spektrumlarına ait grafikler **Şekil 5.12**'de simetrik-ZnPcs, **Şekil 5.13**'te CuPc'ler ve **Şekil 5.14**' de asimetrik ZnPc'ler olarak verilmiştir.

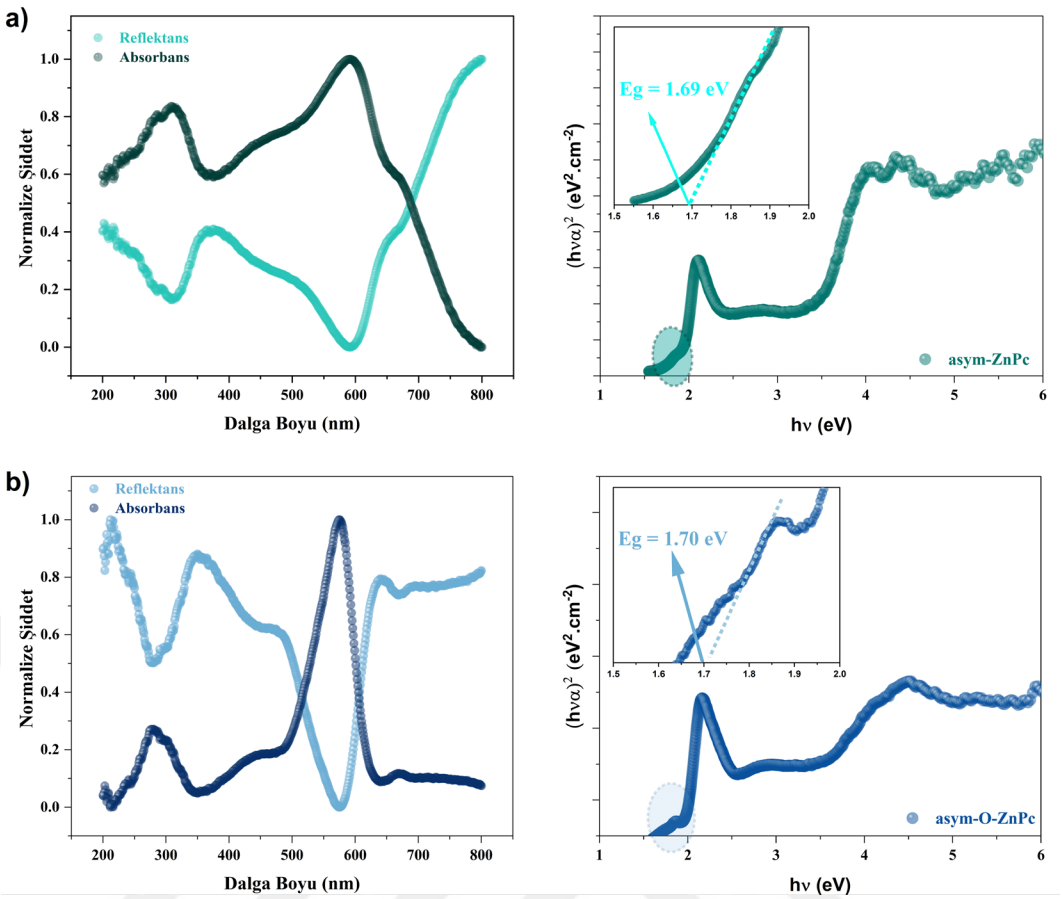
Periferal pozisyondan bağlı p-O-ZnPc; p-ZnPc; p-O-CuPc ve p-CuPc bileşiklerinin katı form bant aralıklarının sırasıyla 1.65; 1.67; 1.61 ve 1.62 olarak belirlenmiştir. Bu bileşikler dikkate alındığında TPA grubun "O" donör atomu üzerinden Pc halkasına bağlanması ya da direk bağlanması katı form band aralıklarında kayda değer bir değişime sebep olmamıştır. Aynı zamanda merkezi metali Cu olan yapıların katı form band aralıklarının, merkezi metali Zn olan Pcs'lerden daha kısa olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12: Simetrik-ZnPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) p-O-ZnPc, b) np-ZnPc, c) p-ZnPc.



Şekil 5.13: Simetrik-CuPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) p-O-CuPc, b) p-CuPc, c) np-CuPc.



Şekil 5.14: Asimetrik-ZnPc'lere ait DRS spektrumları ve Tauc Plot grafikleri; a) asym-ZnPc, b) asym-O-ZnPc.

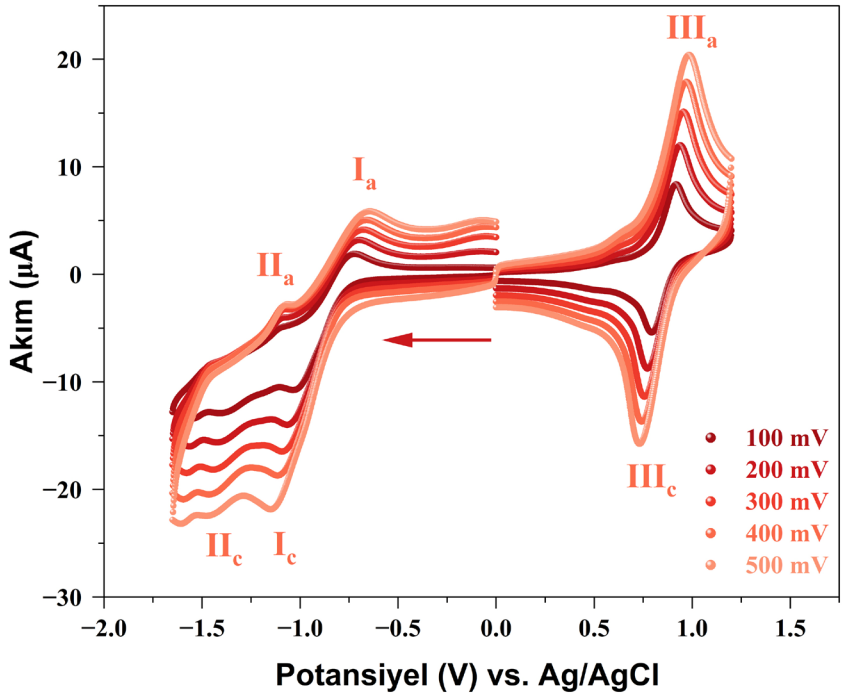
Periferal ve non-periferal pozisyondan bağlanan; p-O-ZnPc ve np-O-ZnPc kodlu bileşiklere ait bant aralıkları sırasıyla 1.65 eV; 1.75 eV olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde p-O-CuPc; np-O-CuPc kodlu bileşiklerin bant aralıkları 1.61eV; 1.68 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda non-periferal pozisyondan bağlanmanın bant aralığını arttırdığı anlaşılmıştır.

Bu çalışmaya ek olarak FTO üzerine ince film olarak kaplama yapıldıktan sonra transmittans spektrumları da kaydedilmiş ve hesaplamalar yapılarak bant aralıkları belirlenmiştir. Fakat moleküler içi ekstra bir düzenlenme gözlemlenmediğinden bant aralıklarında kayda değer bir değişim görülmemiş ve elde edilen datalar paylaşılmamıştır.

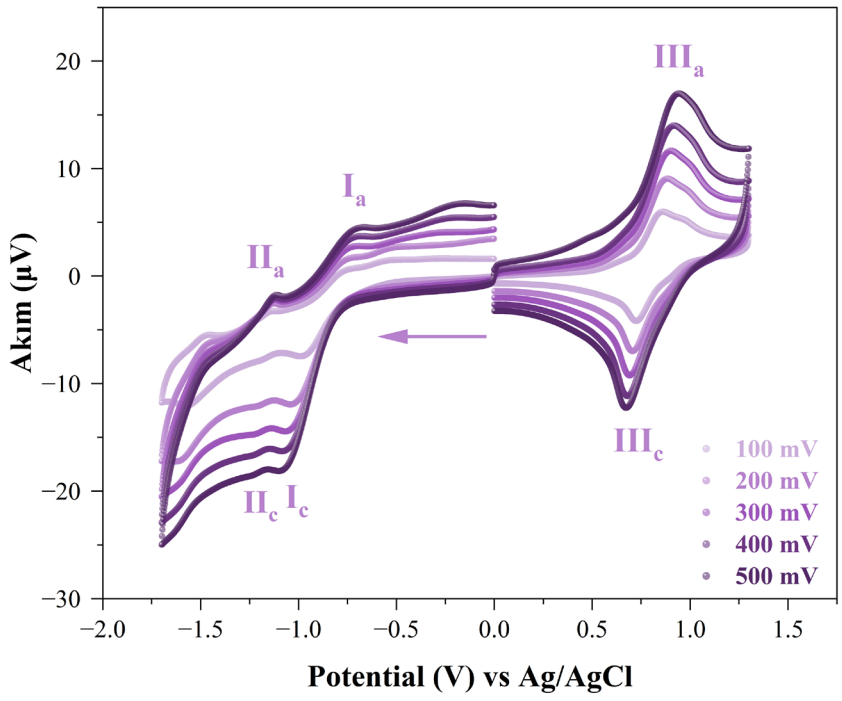
5.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal ölçümler MPc yapılarının HOMO / LUMO bant aralıklarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. HTL olarak kullanılması amaçlanmış bu yapıların bant aralığı değerlerinin diğer katmanlarla uyumunun anlaşılabilmesi için döngüsel voltametri ölçümleri alınarak HOMO ve LUMO değerleri eV cinsinden hesaplanmıştır.

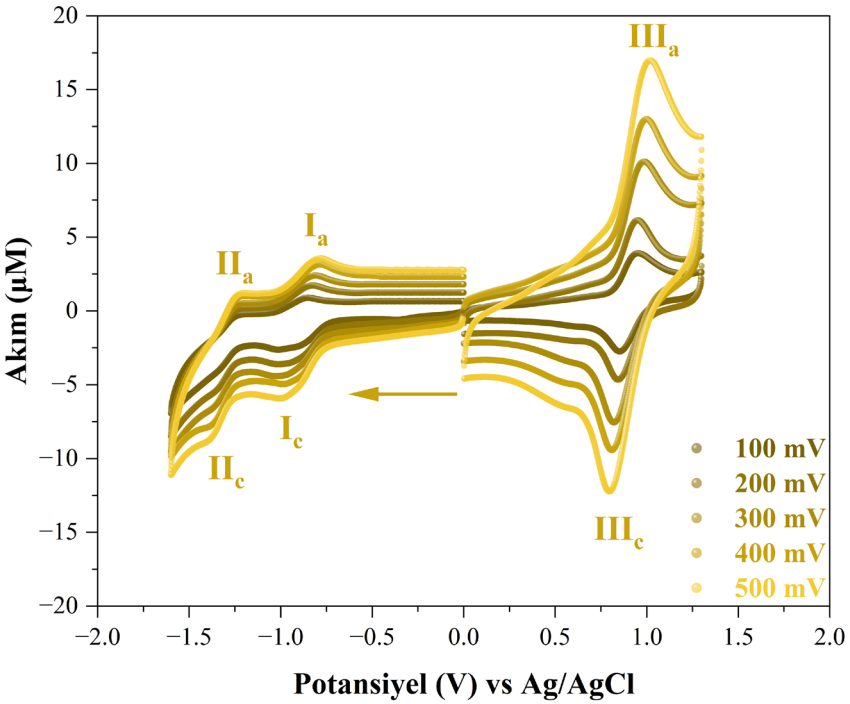
CV ölçümleri; 3 elektrot sisteminde Ag/AgCl referans elektrodları kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel, destek elektrolit olarak 0.1 M Bu_4NPF_6 kullanılarak, $5x10^{-4}$ M konsantrasyonda, DCM ortamında, 25 ºC'de ve $N_{2(g)}$ atmosferinde, sırasıyla 500 mV, 400 mV, 300 mV, 200 mV ve 100 mV tarama hızlarında kaydedilmiştir. HOMO / LUMO değerlerini hesaplamak için iç standart olarak Fc/Fc^+ redoks çifti kullanılmıştır. Her bir malzeme için maksimum sayıda tersinir pik elde şekilde -2 ile 1.5 V arasında değişen aralıklarda ölçümler alınmıştır. Elde edilen voltomogramlara **Şekil 4.19 - 4.25** aralığında yer verilmiştir.



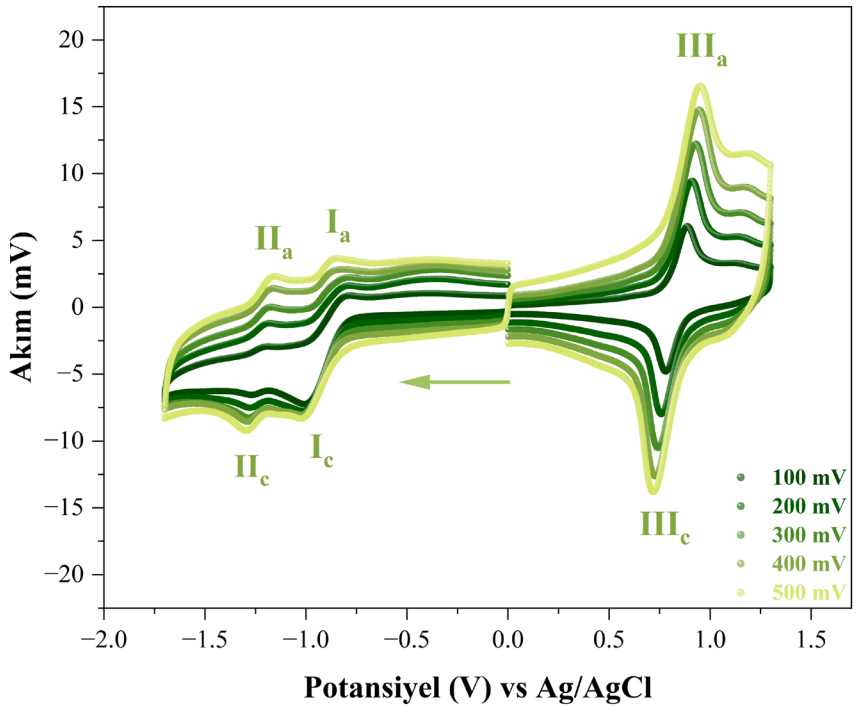
Şekil 5.15: p-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



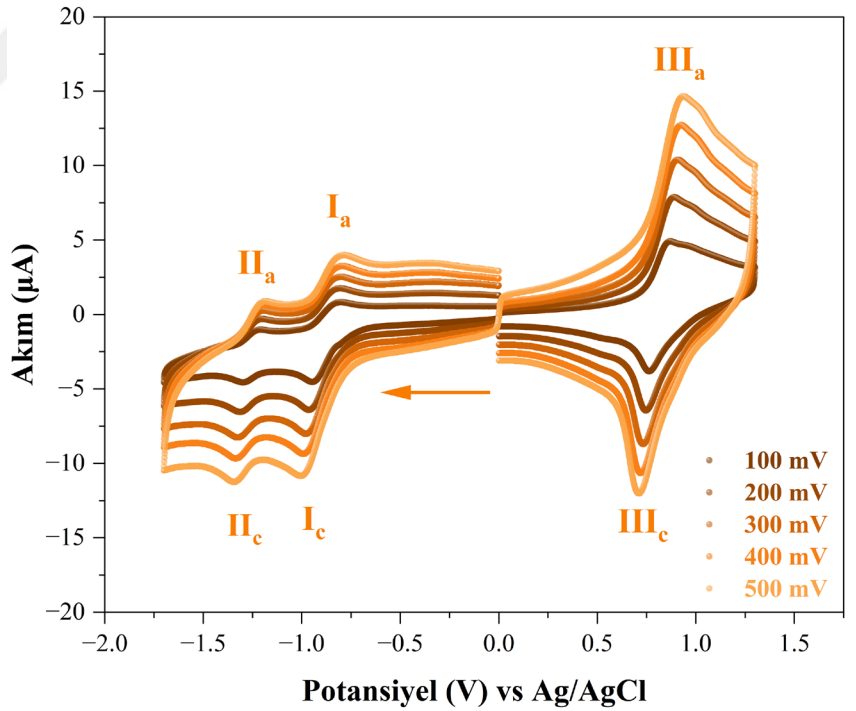
Şekil 5.16: np-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



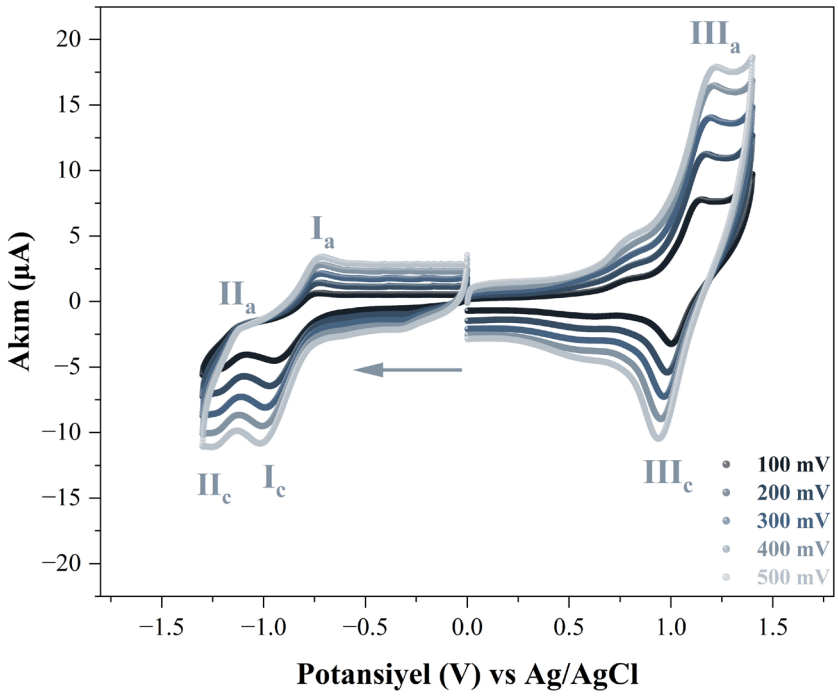
Şekil 5.17: p-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



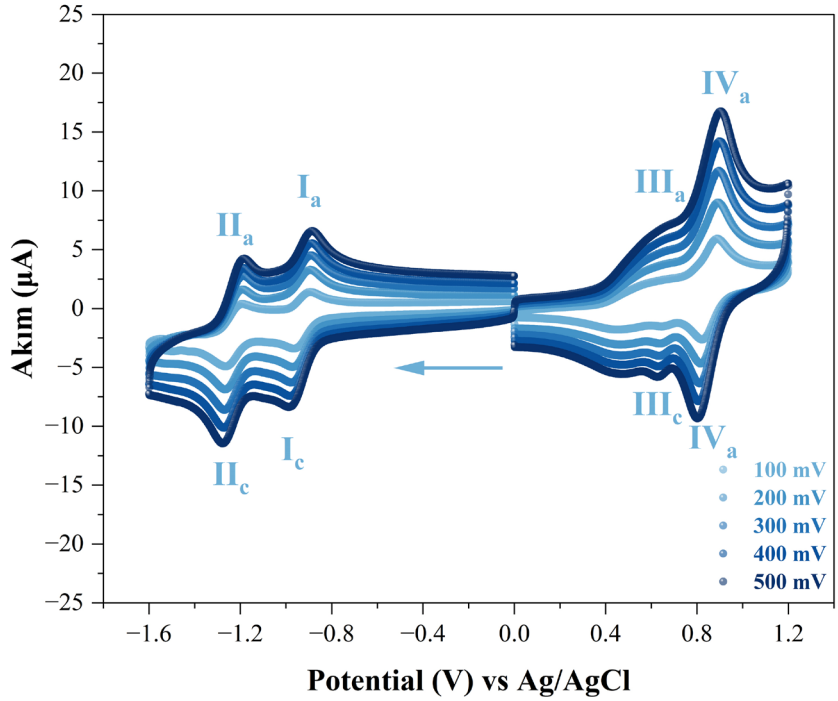
Şekil 5.18: p-O-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



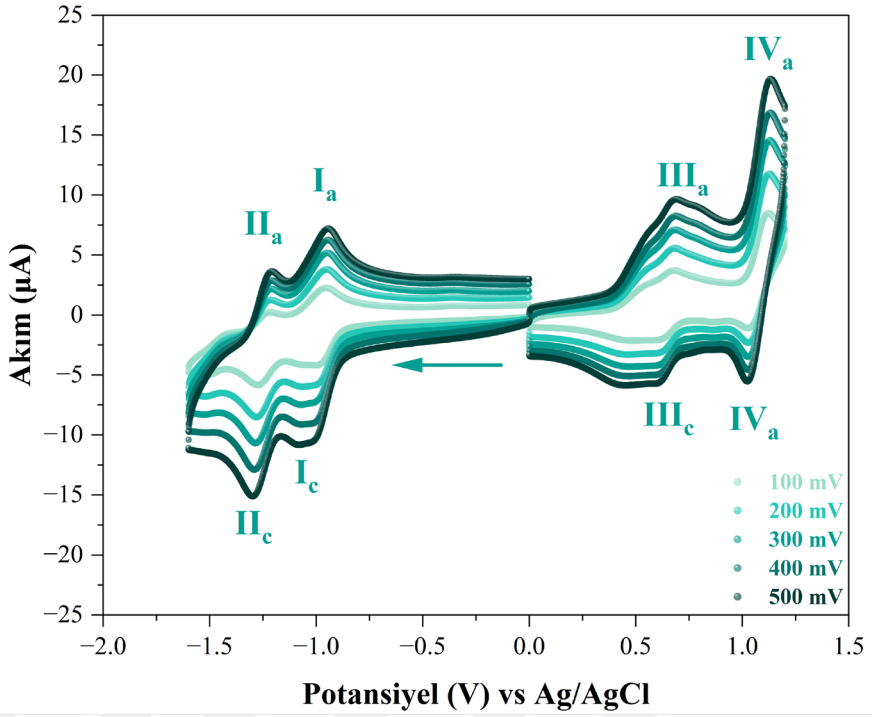
Şekil 5.19: np-O-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



Şekil 5.20: p-CuPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.

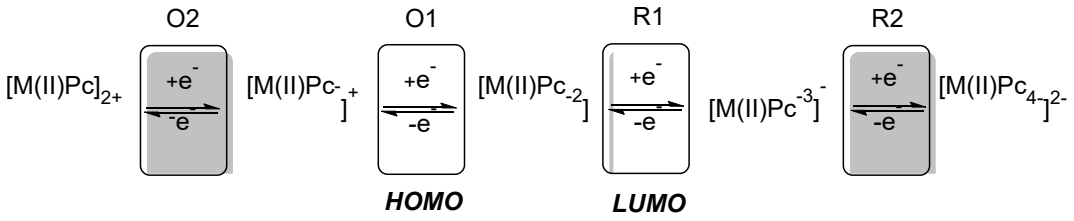


Şekil 5.21: asym-O-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.



Şekil 5.22: asym-ZnPc kodlu bileşin farklı tarama hızlarında kaydedilen döngüsel voltamogramı.

Ftalosiyanin bileşiklerinde yükseltgeme-indirgeme prosesleri merkezi metali inaktif olan türlerde halka üzerinden gerçekleşmektedir. Zn, Cu, Mg, Ni atomları inaktif metal merkez olarak adlandırılmaktadır. Bu tür yapılarda genellikle 4 adet indirgenme-yükseltgenme çifti de tersinir olarak elde edilebilmektedir. İnaktif metal merkeze sahip ftalosiyanin bileşiklerine ait genel redoks mekanizması **Şekil 5.23**'te verilmiştir.



Şekil 5.23: İnaktif merkeze sahip MPc'ler de genel redoks mekanizması.

Tez kapsamında sentezlenen ftalosiyanin kompleksleri inaktif metal merkeze sahiptir ve asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc bileşiklerinde 4 adet tersinir pik kaydedilirken diğer yapılarda 3 adet tersinir pik kaydedilmiştir.

Döngüsel voltamogramlar 0 V değerinden başlanarak anodik ve katodik yönde farklı tarama hızlarında Ag/AgCl sulu ortam referans elektrodu kullanılarak kaydedilmiştir.

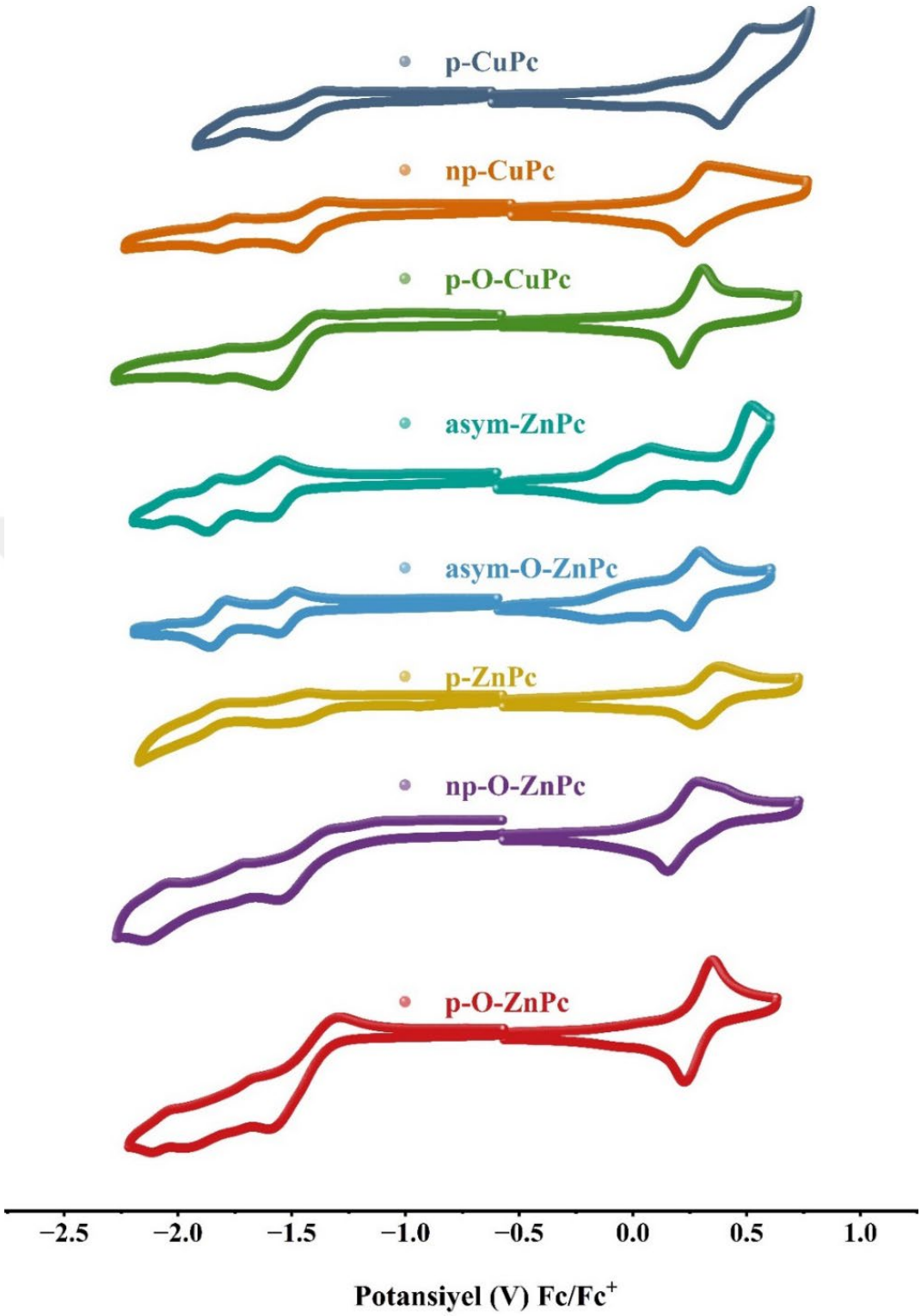
Katodik yönde karşılaşılan ilk pik akımı artışı "I_c" olarak adlandırılmış ve anodik yöndeki karşılığı "I_a" olarak ifade edilmiştir. Tersinir olarak gözlemlenen "I_c/I_a" çifti ftalosiyanin halkasının indirgenmesi ile oluşan tersinir çift olduğunun anlaşılması açısından "R1" olarak adlandırılmıştır. Benzer şekilde "R2", "II_c/II_a" çiftini, "O1", III_a/III_c çiftini ve son olarak "O2", IV_a/IV_c çiftini ifade etmektedir. R1 olarak ifade edilen dönüşüm, başlangıçta **[**M(II)Pc^{2-}**]** formunda ve nötral olarak bulunan kompleksin katodik yönde bir elektron alarak **[**M(II)Pc^{3-}**]**$^-$ türüne dönüşmesi ve aynı potansiyel değerlerinde anodik yönde tekrar başlangıç nötral formuna geri dönebilmesinden kaynaklı LUMO enerji seviyesine karşılık gelmektedir. Yine benzer olarak O1 çiftinin tersinir dönüşümü de HOMO değerine karşılık gelmektedir.

Bant aralıklarını eV cinsinden hesaplamak amacıyla, 100 mV tarama hızındaki elde edilen voltamogramlar kullanılarak, her örnek için aynı ortam ve tarama hızında kaydedilen Fc/Fc^+ redoks çiftinin potansiyel değerlerine göre yeniden düzenlenerek **Şekil 5.24**'te verilmiştir. Bu datalar üzerinden Eşitlik 5.10 ve 5.11'da verilen formüllere göre vakum ortamındaki HOMO-LUMO enerji seviyeleri eV cinsinden hesaplanmıştır **[119]**–**[121]**.

$$E_{HOMO} = -[E_{[Ox\ vs.Fc/Fc^+]} + 5.1] \quad (4.10)$$

$$E_{LUMO} = -[E_{[Red\ vs.Fc/Fc^+]} + 5.1] \quad (4.11)$$

Elektrokimyasal olarak hesaplanan bant aralıkları, HOMO-LUMO enerji seviyeleri, indirgenme yükseltgenme potansiyelleri ve kıyaslama yapabilmek adına katı formda ölçülen bant aralığı değerleri **Tablo 5.4**'te verişmiştir.



Şekil 5.24: MPc'lere ait HOMO-LUMO hesabında kullanılan, 100 mV tarama hızında kaydedilen, Fc/Fc^{+} 'ye göre düzenlenmiş voltogramlar.

Tablo 5.4: MPc'lerin elektrokimyasal özellikleri ve bant aralığı değerleri.

Bileşik	O2[a] IV_a/IV_c (V)	O1[a] III_a/III_c (V)	R1[a] I_c/I_a (V)	R2[a] II_c/II_a (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g^{CV} (eV)	E_{opt}^{SLD} (eV)
p-O-ZnPc	-	0.29	-1.43	-1.77	-5.39	-3.67	1.72	1.65
np-O-ZnPc	-	0.22	-1.44	-1.76	-5.32	-3.66	1.66	1.75
p-ZnPc	-	0.33	-1.43	-1.82	-5.43	-3.67	1.76	1.67
p-O-CuPc	-	0.26	-1.48	-1.81	-5.36	-3.62	1.74	1.61
np-O-CuPc	-	0.27	-1.41	-1.79	-5.37	-3.69	1.68	1.68
p-CuPc	-	0.32	-1.46	-1.78	-5.42	-3.64	1.78	1.62
asym-O-ZnPc	0.26	0.07	-1.51	-1.82	-5.17	-3.59	1.58	1.70
asym-ZnPc	0.47	0.06	-1.57	-1.84	-5.16	-3.53	1.63	1.69

[a]Her bir redox çifti için $E_{1/2}=(E_{anodik}+E_{katodik})/2$ formulü kullanıarak 100 mVs^{-1} tarama hızındaki değerlerden; E_g^{CV} değeri HOMO-LUMO enerji farkından hesaplanmıştır.

5.3. HTL İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Bu kısımda sentezlenen MPc'lerin HTL olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla ince filmler, mezoporöz n-i-p tipi hücre mimarisinde; FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/ $Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL eklem yapısında hazırlanmıştır. MPc türevlerinin perovskit yüzeyinde ince film oluşturarak büyütülmesi için döndürerek kaplama tekniği kullanılmıştır. PhCl içerisinde farklı konsantrasyonlarda optimizasyonu yapılmış ve p-O-ZnPc, p-O-CuPc, asym-O-ZnPc, asym-ZnPc, np-O-ZnPc ve np-O-CuPc maddeleri için optimum kaplama konsantrasyonu 30 mg/1 mL olarak belirlenirken; p-ZnPc, p-CuPc maddeleri için çözünürlüklerinin daha az olmasından kaynaklı optimum kaplama konsantrasyonu 15 mg/1 mL olarak hazırlanmıştır. HTL tabakası olarak kullanılan MPc'lerin yüzey morfolojisini incelemek için SEM, neme karşı duyarlılığı belirlemek için temas açısı, optik soğurma özelliklerindeki değişimleri analiz etmek için UV-vis-NIR, perovskit-HTL

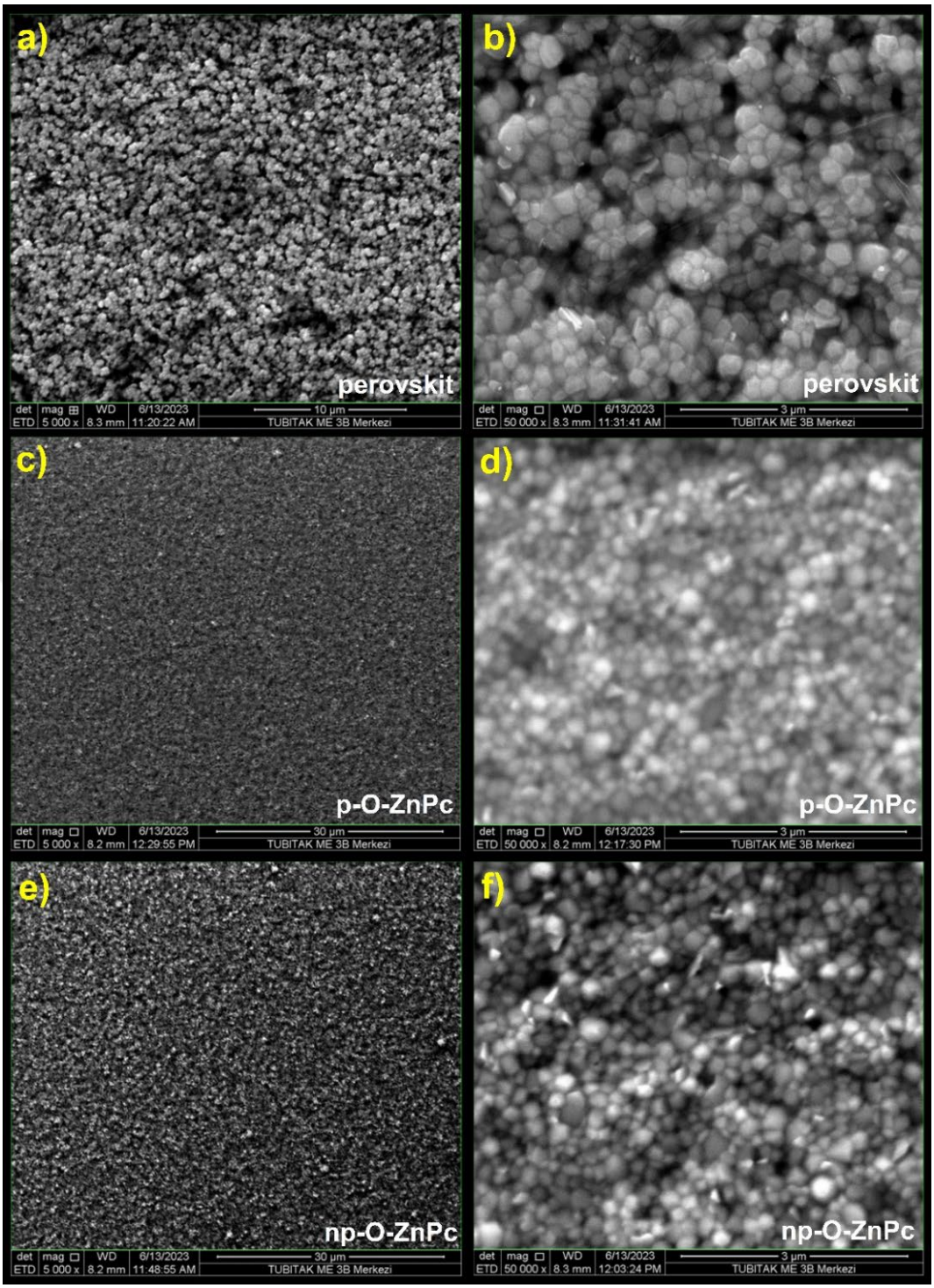
arayüzeyinde meydana gelen yük transferi ve rekombinasyonunu anlamak için fotolüminesans (PL) ölçümleri yapılmıştır.

5.3.1. SEM Analizleri

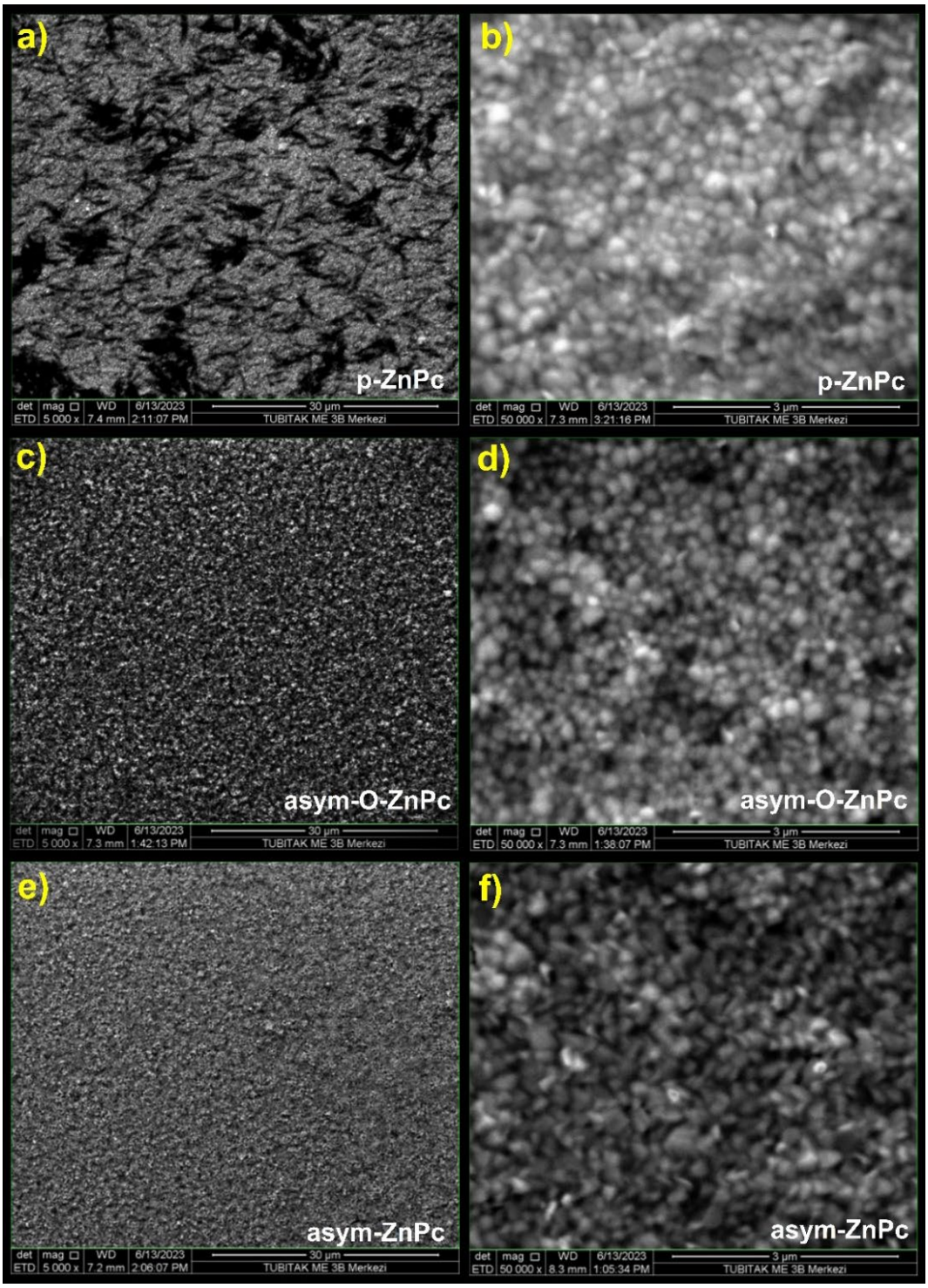
Hazırlanan güneş hücrelerinde ince film yüzey kalitesi fotovoltaik performans acısından oldukça önem arz etmektedir. Kaplama sırasında meydana gelen çatlaklar, boşluklar ve pürüzlülükler akım kaçaklarına ve rekombinasyona sebep olabilmektedir. Bu yüzden ideal bir yüzey kaplamanın sıkı, homojen ve düşük pürüzlülüğe sahip olması beklenmektedir. Tez çalışması kapsamında üretilen filmlere ait SEM görüntüleri iki farklı büyütme oranında alınarak **Şekil 5.25 - 5.27** aralığında verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde sadece perovskit kaplı yüzeyde homojen bir film oluştuğu düşünülmesine rağmen, yakın görüntülerde film kaplamada kusurların olduğu ve homojenitenin yeteri kadar sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Perovskit yüzeyine HTL malzemesi olarak MPc'lerin kaplandığı ince filmlerde homojenliğin arttığı, yüzeyde perovskitten oluşan kusurların kaplama sonrasında azaldığı gözlemlenmektedir.

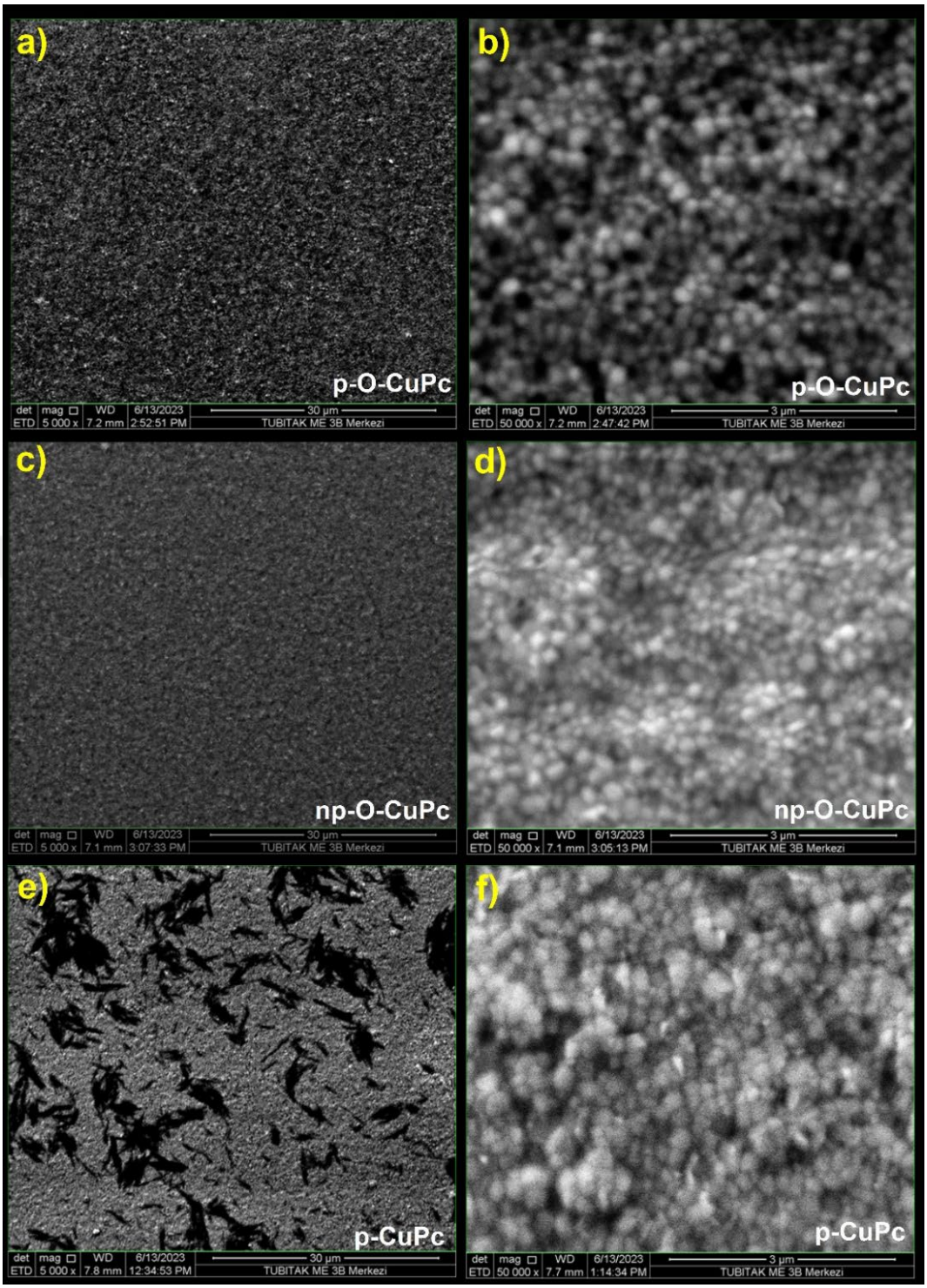
HTL ince film oluşturmak için döndürerek kaplama metodu kullanılmıştır. PhCl içerisinde p-O-ZnPc, p-O-CuPc, asym-O-ZnPc, asym-ZnPc, np-O-ZnPc ve np-O-CuPc maddeleri için 30 mg/1 mL olarak belirlenen kaplama konsantrasyonu, p-ZnPc, p-CuPc maddeleri için çözünürlüklerinin daha az olması sebebiyle 15 mg/1 mL olarak alınmıştır. TPA gruplarının periferal pozisyondan direk bağlandığında çözünürlüğü düşürdüğü gözlemlenmiştir. **Şekil 5.26-a** ve **Şekil 5.27-e**'de verilen, p-ZnPc ve p-CuPc malzemelerine ait uzak görüntüler incelendiğinde moleküllerin agregasyon davranışı göstererek perovskit yüzeyine kümeler halinde çökeldiği görülmüştür. Bu yüzden bu iki malzeme için PhCl ortamında ve bu konsantrasyon oranında kaplama yapılmasının uygun olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 5.25: Perovskit/HTL mimarisinde büyütülmüş a)-b) perovskit; c)-d) p-O-ZnPc, e)-f) np-O-ZnPc ince filmlerin SEM görüntüleri.



Şekil 5.26: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL mimaride büyütülmüş a)-b) p-ZnPc; c)-d) asym-O-ZnPc, e)-f) asym-ZnPc ince filmlerin SEM görüntüleri.

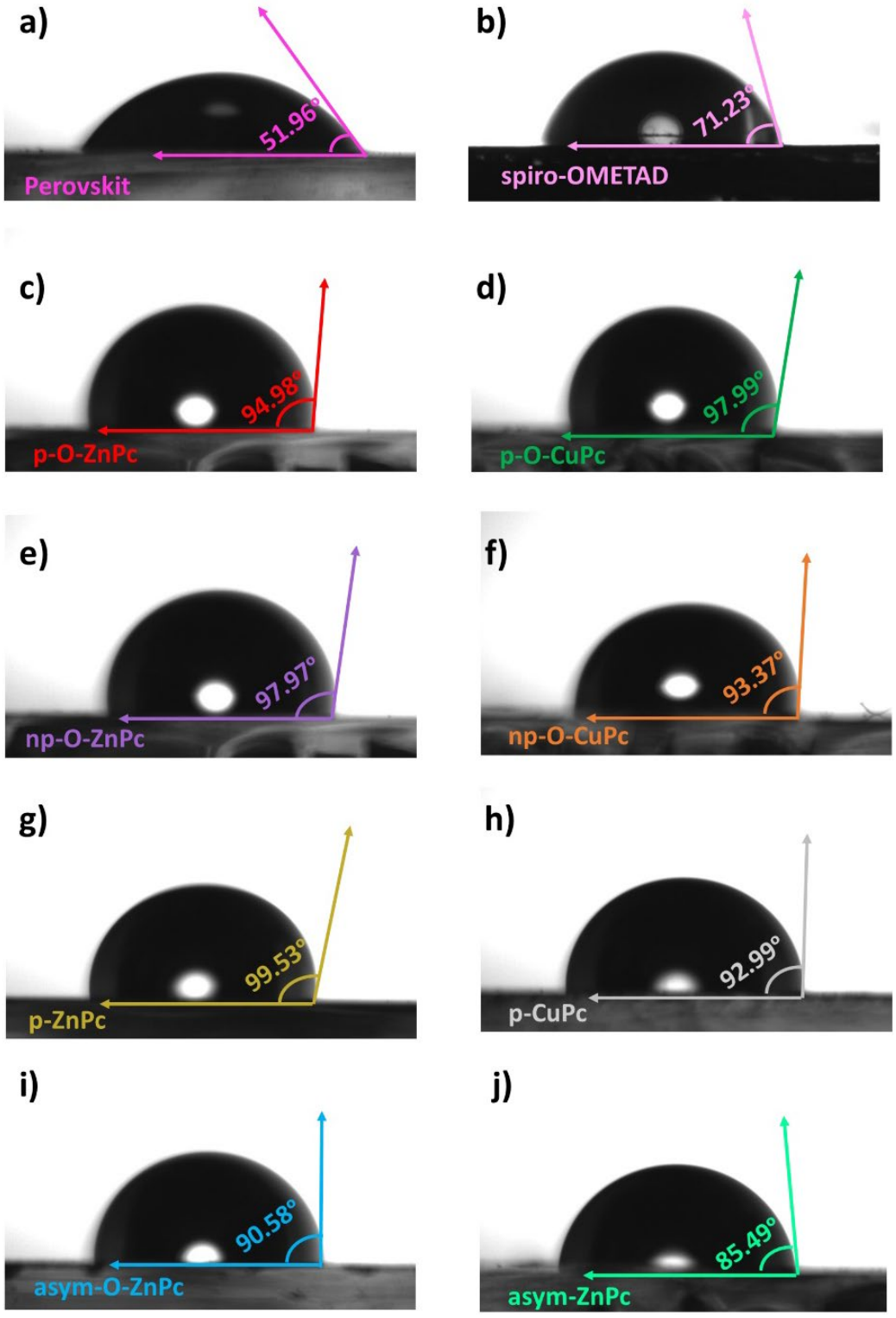


Şekil 5.27: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL mimaride büyütülmüş a)-b) p-O-CuPc; c)-d) np-O-CuPc, e)-f) p-CuPc ince filmlerin SEM görüntüleri.

5.3.2. Temas Açısı Ölçümleri

Sentezlenen MPc'lerin n-i-p tipi perovskit hücre mimarisinde HTL katmanı olarak kullanılabilirliğini gösteren en önemli özelliklerden birisi, hücre performansını iyileştirme yönünde katkıda bulunurken, aygıtı nemden koruyarak uzun dönem kararlılık sağlayabilmesidir. Literatürde spiro-OMeTAD, HTL malzemesi olarak oldukça yaygın kullanılmasına rağmen neme karşı duyarlılığının yüksek olması, uzun dönem kararlılık sonuçlarının iyileştirilmesi gerektiğini göstermiştir **[15]**, **[20]**. Geleneksel hücre mimarisinde HTL tabakası, perovskit katmanının üzerinde bulunmaktadır ve koruyucu tabaka görevi de üstlenmektedir. Bu yüzden sentezlenen her bir bileşiğin aynı hücre mimarisinde hidrofobik mi yoksa hidrofilik mi davranış sergilediği temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır.

Temas açısı ölçümü, herhangi bir yüzeyin başka bir sıvı tarafından ıslanabilirliğini belirleyen bir ölçüm metodudur. Temas açısının büyümesi yüzeyin hidrofobikliğinin arttığını gösteren önemli bir parametredir. Sentezlenen MPc'lerin HTL olarak kullanıldığı zaman meydana gelen hidrofobitesini anlamak amacıyla FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/MPc eklem yapısında örnekler hazırlanmış ve temas açısı analizleri yapılmıştır. Kontrol amaçlı aynı mimaride çıplak perovskit ve HTL olarak spiro-OMeTAD'ın da kullanıldığı temas açısı ölçümleri alınmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar **Şekil 5.28**'de kıyaslamalı olarak verilmiştir. Perovskit temas açısı 51.96°, spiro-OMeTAD 71.23°olarak belirlenirken MPc'lere ait temas açıları 85.49° -99.53° aralığında değişim göstermiştir. Sentezlenen bileşiklere ait temas açılarının 90 derece civarı ve daha yüksek çıkmaları hidrofobik davranış sergilediklerini göstermektedir. Direkt bağlı TPA grubu bulunan MPc'lerin temas açıları "O" donör atomundan bağlı bileşiklere göre daha yüksek gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen MPc'lerin uzun dönem kararlılık testlerinde performanslarının spiro-OMeTAD'a göre daha yüksek çıkmasının beklenmesine yol açmıştır.

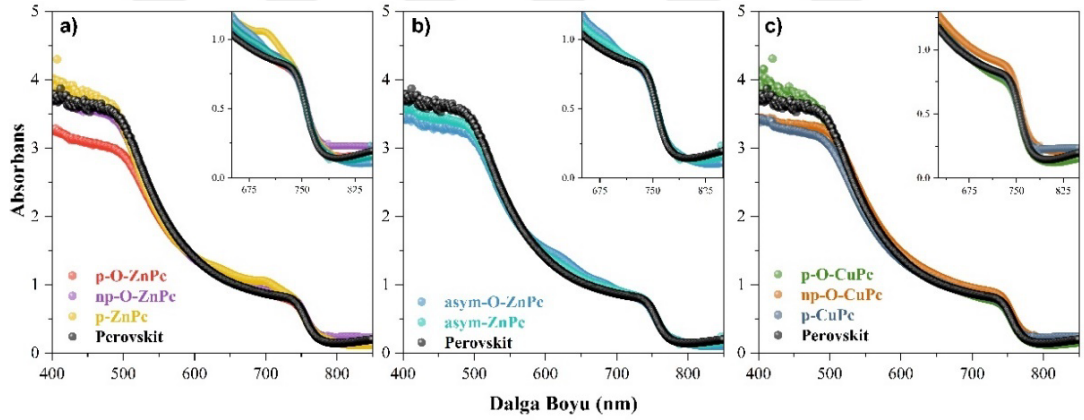


Şekil 5.28: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ alttaş üzerinde çıplak, spiro-OMeTAD ve ince film oluşturulan MPc'lerin temas açısı ölçümleri.

5.3.3. Absorbans Spektrumları

Perovskit tipi güneş hücrelerinde ince film absorbans davranışı oldukça önemlidir. Elektromanyetik spektrumun UV-Vis ve NIR bölgelerine denk gelen aralıkta, HTL katmanları ile perovskit tabakasının yarışmalı bir soğurum sağlaması, hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir**[122]**, **[123]**. 400-850 nm aralığında oda şartlarında alınan ince film UV-Vis spektrumları **Şekil 4.28**'de verilmiştir.

Ölçümlerden belirlenen perovskit soğurum kenarı ~780 nm (1.58 eV) civarındadır. Perovskit/HTM ince filmlerinin absorbans spektrumlarından da anlaşıldığı gibi MPc'ler perovskit tabakası ile çekişmesiz bir soğurum yapmaktadır. Aslında daha önceki kısımlarda MPc'lerin katı form bant aralıkları ve elektrokimyasal bant aralıkları ayrı ayrı belirlenerek ~ 1.8 eV civarında olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçta perovskit ile yarışmasız bir katman oluşturmasının beklenmesine yol açmıştır **[96]**, **[124]**. Kaplama sonrasında alınan ince film absorbans sonuçları da önceki ölçümler ile uyum içerisindedir.

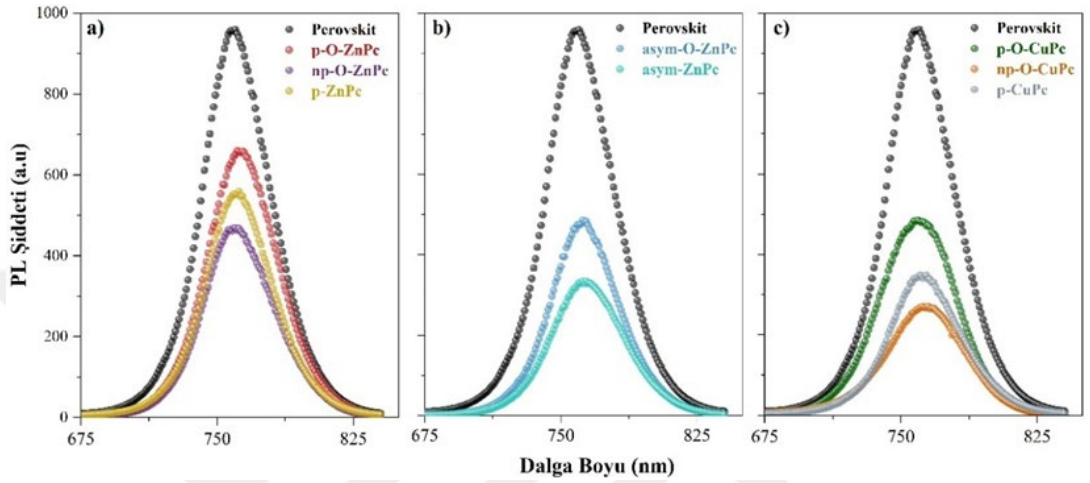


Şekil 5.29: Perovskit/HTL ince filmlerine ait absorbans spektrumları; a) simetrik-ZnPcs, b) asimetrik-ZnPcs, c) simetrik-CuPcs.

5.3.4. Fotolümünesans Spektrumları

Peroksit/HTL filmlerinin ara yüzeyinde meydana gelen değişimleri anlayabilmek için PL analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar **Şekil 5.30**'da verilmiştir. HTL kaplanmamış perovskit filminde maksimum tepe noktası 760 nm civarında ve şiddetli olan bir ışıma gözlemlenmiştir. Bu katmanın yüksek şiddetli ışıma vermesi kaplanan

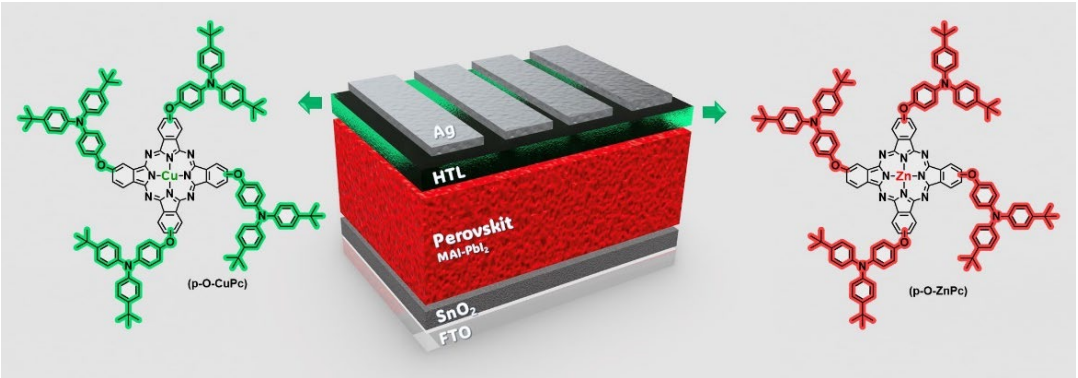
filmlerin kaliteli yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Perovskit/HTL filmlerde ışıma şiddetinin yüksek oranda sönümlenmesi ara yüzeyde, kaliteli eksitonik özelliklere ve taşınıma sahip yüzeylerin oluştuğunu göstermektedir **[125]**. Bu durum taşıyıcısı hareketliliği yüksek olan arayüzey filmlerin oluşturulduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 5.30: Perovskit/HTL ince filmlerine ait PL ölçümleri (λex 460 nm); a) simetrik ZnPcs, b) asimetrik-ZnPcs, c)simetrik-CuPcs.

5.4. Güneş Hücresi Performansları

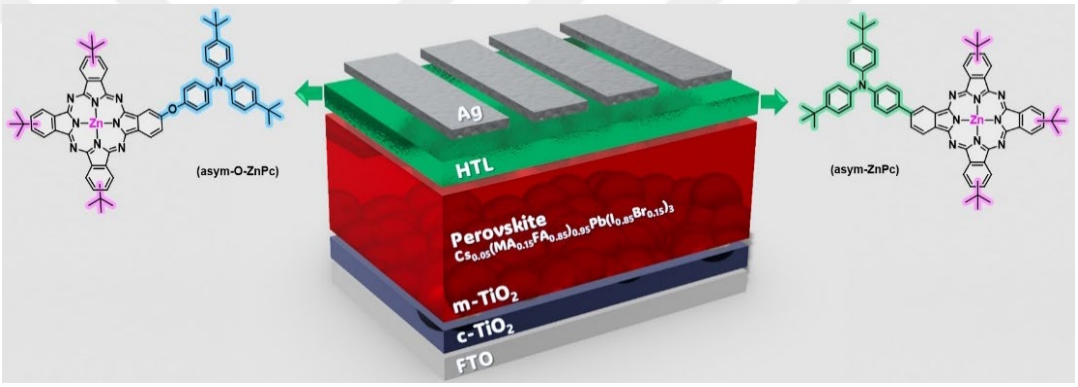
Sentezi başarılı bir şekilde tamamlanan MPc'lerin HTL olarak kullanılabilirlikleri araştırıldıktan sonra karar verilen bileşikler ile iki farklı hücre mimarisinde performans ölçümleri alınmıştır.



Şekil 5.31: FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag hücre eklem yapısında üretilen n-i-p tipi hücre mimarisi ve kullanılan MPc'ler.

Birinci tip hücre; p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşikleri kullanılarak katkısız olarak üretilen ince filmler, n-i-p tipi mimariye sahip hücrelerde, optimize edilen FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında HTL olarak kullanılmıştır. Hücre mimarisine ait görsel **Şekil 5.31**'de verilmiştir.

İkinci Tip Hücre; asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc bileşikleri kullanılarak Li-TFSI ve tBP katkı malzemeleri ilaveli olarak üretilen ince filmler, mezoporöz n-i-p tipi mimariye sahip, FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag eklem yapısında HTL olarak kullanılmıştır. Hücre mimarisine ait görsel **Şekil 5.32**'de verilmiştir.



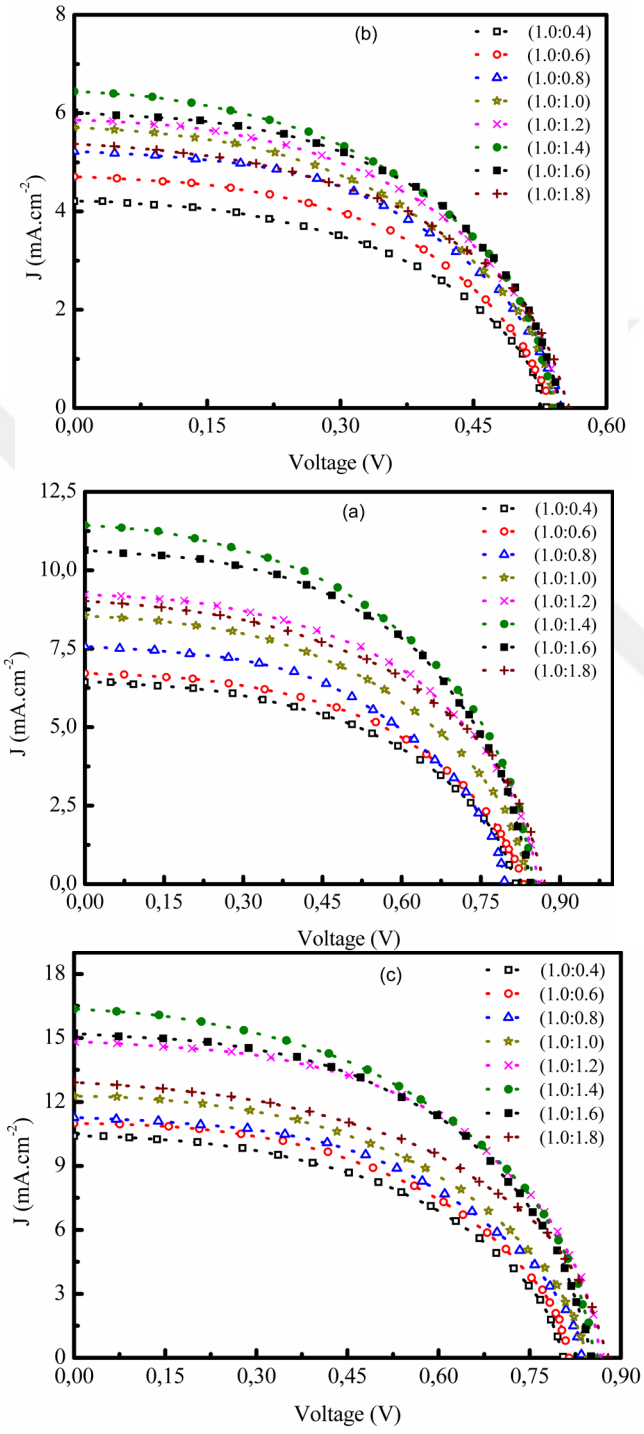
Şekil 5.32: FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag eklem yapısında, mezoporöz n-i-p tipi hücre mimarisi ve kullanılan MPc'ler.

5.4.1. Birinci Tip Hücre Performansları

MPc'ler arasından **p-O-ZnPc** ve **p-O-CuPc** bileşikleri seçilerek, herhangi bir katkı malzemesi ilave edilmeden HTL olarak kullanıldıkları hücrelerde elde edilebilecek maksimum hücre verimleri, n-i-p tip FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında araştırılmıştır. MPc'lerin aygıt performansına etkisinin belirlenmesi amacıyla ayrıca FTO/SnO_2/Perovskit/Ag ve FTO/SnO_2/Perovskit/spiro-OMeTAD/Ag tabakalarından oluşan aygıtlarda üretilmiştir.

Bu kapsamda ilk olarak SnO_2 tabakası optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda ETL olarak iki tabaka şeklinde hazırlanmış ~ 100 nm kalınlıklı 250 °C'de

ısıl işlem görmüş SnO_2'nin en iyi sonuç verdiği görülmüştür. Optimizasyon çalışmalarına ait verilere bu tez kapsamında yer verilmemiştir. Tezin esas amacını oluşturan sentezi tamamlanan MPc'lerin HTL olarak kullanılabilirliğinin araştırılması olduğu için bu kapsamda elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.



Şekil 5.33: Farklı MAI:PbI_2 oranlarında ölçülen J-V karakteristikleri; a) perovskit, b) p-O-ZnPc, c) spiro-OMeTAD.

Tez kapsamında yapılan ön denemelerde, MAI:PbI_2 oranının aygıt performansları üzerinde kritik bir etkiye sahip olduğunu görülmüştür. Bu yüzden perovskit tabakası optimizasyonu amacıyla MAI:PbI_2 karışım oranının hücre verimine etkisi öncelikli olarak araştırılmıştır. Bu amaçla MAI oranı sabit tutularak PbI_2 oranı 0.4-1.8 arasında değiştirilerek farklı bileşimlerde perovskit ince filmler ETL üzerinde büyütülmüş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Elde edilen aygıtlara ait J-V eğrileri **Şekil 5.33**'te verilmiştir.

Yapılan bu çalışma doğrultusunda hesaplanan kısa devre akımı (J_{SC}), açık devre gerilimi (V_{OC}), dolgu faktörü (FF) ve güç dönüşüm verimi (PCE) hesaplanmış ve elde edilen bulgular MAI:PbI_2 karışım oranına bağlı olarak **Tablo 5.5**' te verilmiştir. Açık devre gerilimi, kısa devre akımı ve güç dönüşüm verimi MAI:PbI_2 karışım oranına oldukça bağlıdır. Tüm aygıtlarda fotovoltaik parametrelerin MAI:PbI_2 karışım oranının 1.0:1.4 olduğu koşullarda en yüksek PCE değerleri gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Bu sebeple MAI:PbI2 karışım oranı 1.0:1.4 olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.5: Üretilen aygıtların performans parametreleri.

Aygıt	MAI:PbI_2 Oranı	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF	PCE (%)
FTO/SnO_2/Perovskit/p-O-ZnPc/Ag	(1.0:0.4)	0.79	6.42	0.51	3.61
	(1.0:0.6)	0.82	6.71	0.60	3.84
	(1.0:0.8)	0.83	7.60	0.64	4.04
	(1.0:1.0)	0.84	8.66	0.65	4.52
	(1.0:1.2)	0.86	9.27	0.66	5.12
	(1.0:1.4)	0.85	11.42	0.69	5.81
	(1.0:1.6)	0.84	10.62	0.57	5.72
	(1.0:1.8)	0.87	9.03	0.53	4.95

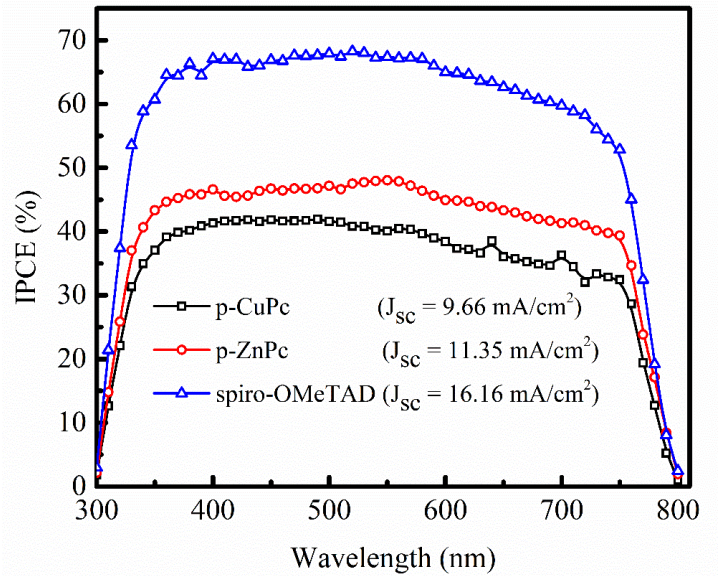
Tablo 5.5: Devam.

Aygıt	MAI:PbI_2 Oranı	V_{OC} (V)	J_{SC} ($mA.cm^{-2}$)	FF	PCE (%)
FTO/SnO_2/Perovskit/p-O-CuPc/Ag	(1.0:0.4)	0.72	5.27	0.50	3.05
	(1.0:0.6)	0.74	5.53	0.58	3.57
	(1.0:0.8)	0.75	6.24	0.60	4.26
	(1.0:1.0)	0.77	7.12	0.62	4.69
	(1.0:1.2)	0.80	7.90	0,63	4.86
	(1.0:1.4)	0.79	9.46	0.67	5.08
	(1.0:1.6)	0.77	7.82	0.62	4.77
	(1.0:1.8)	0.80	6.55	0.59	4.33
FTO/SnO_2/Perovskit/Ag	(1.0:0.4)	0.53	4.22	0.50	2.14
	(1.0:0.6)	0.54	4.70	0.58	2.29
	(1.0:0.8)	0.55	5.24	0.63	2.45
	(1.0:1.0)	0.54	5.72	0.64	2.52
	(1.0:1.2)	0.55	5.87	0,65	2.64
	(1.0:1.4)	0.54	6.44	0.61	2.72
	(1.0:1.6)	0.55	6.02	0.56	2.71
	(1.0:1.8)	0.56	5.37	0.54	2.51
FTO/SnO_2/Perovskit/spiro-OMeTAD /Ag	(1.0:0.4)	0.81	10.43	0.50	4.18
	(1.0:0.6)	0.82	11.00	0.50	4.52
	(1.0:0.8)	0.83	11.30	0.51	4.75
	(1.0:1.0)	0.85	12.23	0.48	5.14
	(1.0:1.2)	0.87	14.85	0.53	6.83
	(1.0:1.4)	0.87	16.38	0.49	6.91
	(1.0:1.6)	0.86	15.24	0,52	6.80
	(1.0:1.8)	0.88	12.91	0.51	5.71

HTL olarak spiro-OMeTAD, p-ZnPc ve p-O-CuPc'nin kullanıldığı aygıtlarda V_{OC} ve J_{SC} değerlerinin kullanılmayan aygıtlara göre daha büyük olması, aygıt performansını iyileştirdiğini göstermektedir. Spiro-OMeTAD'a ait aygıtın PCE değerinin MPc'lerden daha yüksek olduğu da açık bir şekilde görülmektedir.

Üretilen aygıtlarda gözlemlenen farklı V_{OC} değerleri, HTL tabakasının HOMO seviyesinin aygıtla uyumuna**[126]** ve düzensizlik durum yoğunluğuna oldukça bağlıdır**[127]**. Literatürdeki benzer çalışmalarda gözlemlenen yüksek J_{SC} değeri perovskit/HTL ara yüzeyindeki yük oluşumunun ve iletim veriminin artmasına yorumlanmıştır. Kısa devre akımı; voltaj uygulanmayan durumda gözlemlenen akım olduğu için, yük oluşum oranına, elektron ve boşluk difüzyon uzunluğuna bağlıdır. Gao ve diğerleri **[128]** perovskit olarak $CsPbI_2Br$'ün kullanıldığı FV hücrelerde HTL olarak SnPc'nin kullanılması durumunda foto-akım bozunma süresinin daha kısa olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, HTL olarak MPc'lerin kullanılmasının yük oluşum ve iletim verimini önemli ölçüde etkilediğini ve J_{SC} değerini iyileştirici yönde etkilediğini göstermiştir.

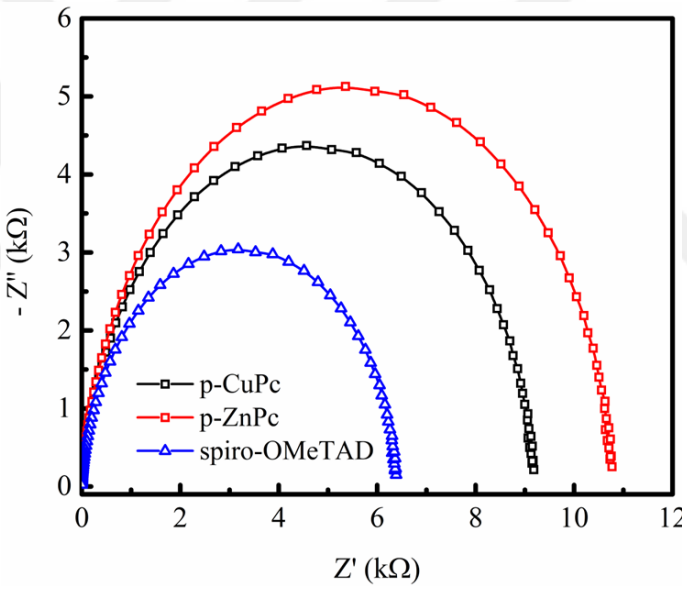
HTL olarak kullanılan MPc'lerin etkisini daha açık hale getirmek için düşen fotonun foto akıma dönüşüm verimleri (IPCE) ölçülmüştür. HTL olarak p-O-CuPc, p-O-ZnPc ve spiro-OMeTAD kullanılan aygıtlarda alınan ölçümlerden elde edilen sonuçlar **Şekil 5.34'**te sunulmuştur.



Şekil 5.34 MAI-PbI_2 tabanlı aygıtlarda en iyi sonuç elde edilen aygıtların IPCE spektrumları.

Elde edilen IPCE eğrilerinde absorbsiyonun ~350 nm civarından başlayarak ~750 nm'ye kadar devam ettiği ve ~ 550 nm'de bir maksimuma ulaştığı kaydedilmiştir. Gözlemlenen bu durum aktif tabaka olan MAI-PbI_2'nin soğurma özelliği ile uyumludur. IPCE ölçümlerinden elde edilen kısa devre akımları p-O-CuPc, p-O-ZnPc ve spiro-OMeTAD tabanlı aygıtlar için sırasıyla 9.66 mA cm^{-2}, 11.35 mA cm^{-2} ve 16.16 mA cm^{-2} olarak belirlenmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen kısa devre akımlarının J-V karakteristiklerinden elde edilen kısa devre akım yoğunlukları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

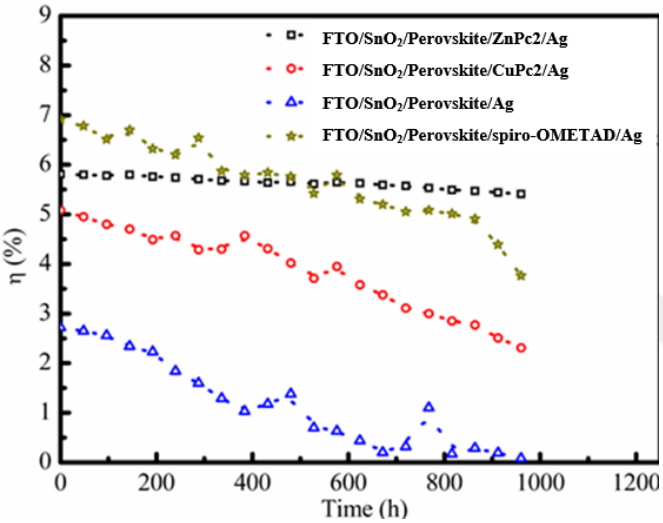
FV aygıtlarda yeniden birleşme mekanizmalarının anlaşılabilmesi empedans spektroskopisi oldukça önemli bir yöntemidir. Bu nedenle FV hücrelerde empedans spektroskopi analizleri yapılmış elde edilen sonuçlar **Şekil 5.35**'te sunulmuştur.



Şekil 5.35: Üretimi yapılan en yüksek verimli aygıtların empedans spektrumu.

Tüm ölçümler bias gerilimi sıfır seçilerek karanlık ortamda kaydedilmiştir. Genel olarak düşük frekans bölgesindeki davranış arayüzeydeki yeniden birleşmelerle yorumlanmaktadır. HTL olarak p-O-ZnPc'nin kullanıldığı hücre daha yüksek yeniden birleşme direnci sağlamıştır. Bu aygıtta gözlemlenen yüksek yeniden birleşme direnci, HTL-perovskit arayüzeyinde çok daha düşük yeniden birleşme oranına sahip olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Aygıtların uzun dönem raf kararlılık ömürlerini test etmek amacıyla (22 °C ile 27 °C sıcaklık aralığında, nem oranı 35%–45%) kararlık testi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar **Şekil 5.36**'da verilmiştir. Spiro-OMeTAD'ın, 960 saat sonunda güç dönüşüm veriminin %6,91'den %4.18'e düşmesi, neme karşı duyarlılığının düşük boşluk hareketliliğine sebep olarak verimi azaltması olarak yorumlanmıştır. Aynı ortamda p-O-ZnPc bileşiği 960 saat sonunda %5,81 olan başlangıç performansının %93'ünü koruyarak çalışmaya devam etmiştir. Bu durum MPc'lerin neme karşı dayanıklı HTL materyali olarak davrandığını kanıtlar niteliktedir. Daha yüksek hücre performansları elde edebilmek için gerek spiro-OMeTAD gerekse MPc'lerde boşluk hareketliliğini artırmak için tBP ve Li-TFSI ile katkılandırılması gerektiği anlaşılmıştır.



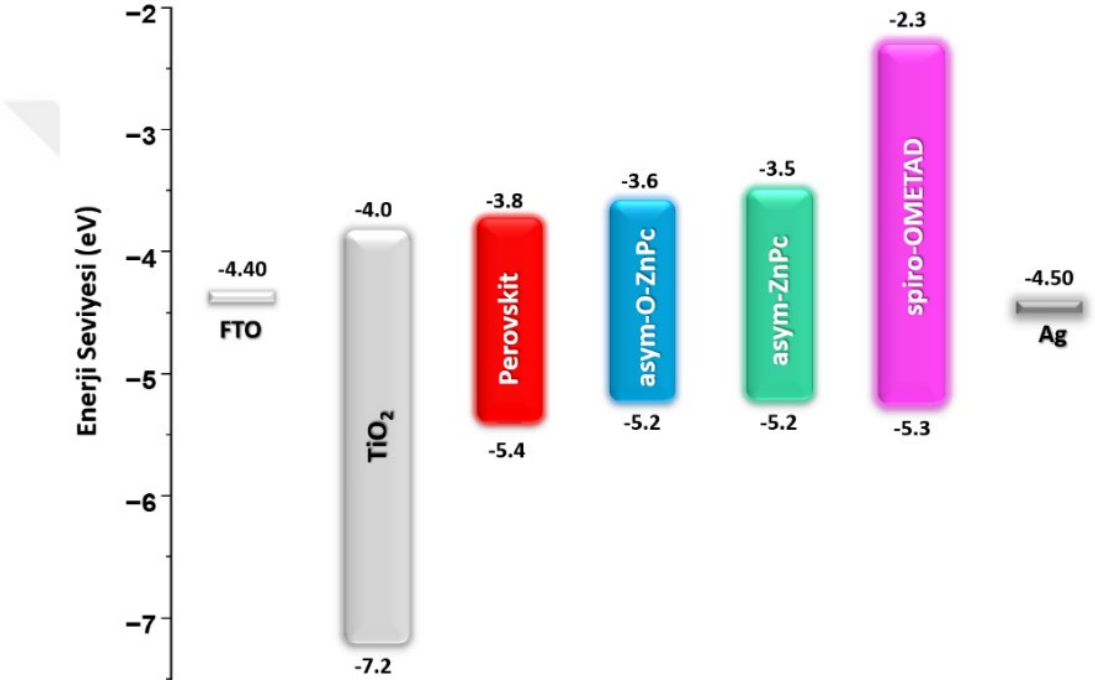
Şekil 5.36: Hazırlanan aygıtların uzun dönem raf kararlılık testleri.

5.4.2. İkinci Tip Hücre Performansları

Gerekli optimizasyon çalışmaları ve HTL olarak kullanılabilirliklerinin FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL eklem yapısında incelemeleri tamamlandıktan sonra asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc kodlu maddeler performanslarının belirlenmesi için seçilmiştir. Hücre katmanlarının enerji seviyelerinin uyumunu gösteren grafik **Şekil 5.37**'de verilmiştir.

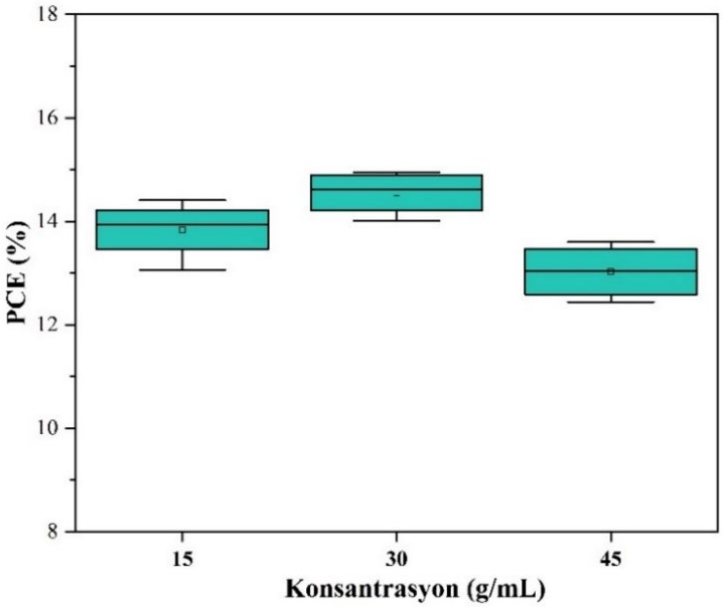
Perovskit tabakasının ışığı absorplaması ile bu tabakada bulunan bir elektronun HOMO seviyesinden LUMO seviyesine geçişi ile süreç başlamaktadır. Bu geçiş, LUMO seviyesinde bir elektron fazlalığı oluşurken, HOMO seviyesinde ise boşluk

oluşturmasına sebep olmaktadır. HTL olarak kullanılan malzemenin HOMO ve LUMO seviyelerinin perovskit ile uyumu oldukça önemlidir. Elektron geçişi perovskitten kısmen düşük bir LUMO'ya sahip sırasıyla; ETL/TiO_2/FTO ara yüzeylerinde taşınmaktadır. Boşluk ise perovskit/HTL arayüzeyinden uygun HOMO'ya sahip yüzeye doğru gerçekleşerek Ag'ye (metal üst kontak) kadar taşınımına olanak sağlamaktadır. HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki uyum, perovskit tabakası aracılığıyla oluşturulan elektron-boşluk çiftinin etkin bir şekilde taşınımını gerçekleştirmektedir.



Şekil 5.37: Aynı eklem yapısına sahip üretilen FV hücrelerin enerji seviyeleri.

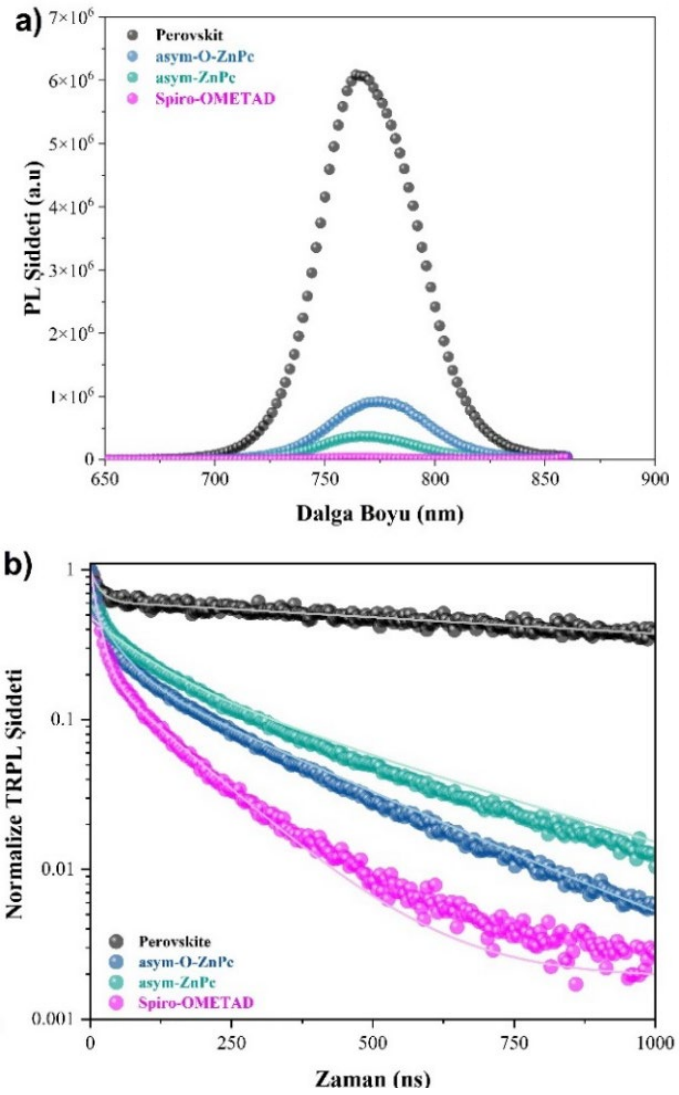
Aynı mimaride üretilen hücrelere, yüksek vakum altında katot olarak Ag kaplanarak performans ölçümleri alınmıştır. Bu kapsamda HTL kaplama konsantrasyonunu belirlemek amacıyla asym-ZnPc kodlu bileşik kullanılarak sırasıyla 15 mg/1 mL, 30 mg/1 mL ve 45 mg/1 mL konsantrasyonda Li-TFSI ve tBP katkı malzemeleri ilave edilerek $PhCl_{(dry)}$ çözücü ortamında 1 gece 50 ^oC'de karıştırıldıktan sonra, 40 µL çözelti, döndürerek kaplama tekniği ile 30 sn 3000 rpm dinamik modda perovskit yüzeyine kaplanmıştır. Farklı kalınlıklarda HTL filmler elde edilmiş, güç dönüşüm verimine konsantrasyon etkisi incelenmiş, sonuçlar **Şekil 5.38'**de verilmiştir.



Şekil 5.38: asym-ZnPc kodlu maddeye ait farklı konsantrasyonlarda hazırlanan hücrelerin %PCE değişim histogramı.

Konsantrasyona bağlı PCE histogramı sonucunda en yüksek hücre veriminin 30 mg/1 mL konsantrasyonda elde edildiği gözlemlenmiş ve bu şartlarda hazırlanan hücreler üzerinden araştırmalara devam edilmiştir. İlk olarak FV hücrelerde PL ve TRPL analizleri yapılmış ve spektrumlar sırasıyla **Şekil 5.39 a** ve **b**'de sunulmuştur. TRPL analizleri sonucunda belirlenen yaşam ömrü ve ortalama taşıyıcı ömrü (τ_{av}) değerleri **Tablo 5.6**'da verilmiştir.

Kararlı hal PL spektrumu incelendiğinde, sadece perovskit katmanında yüksek şiddetli olarak elde edilen ışımanın perovskit/HTL filmlerinde sönümlenmesi ara yüzey boyunca iyi bir pasivasyon etkisi ve baskılanmış non-radiative yük rekombinasyonunu anlatmaktadır**[129]**. Bu yüzden, HTL kaplı filmlerde spiro-OMeTAD kadar yüksek verimli olmasa da delik çıkarma ve taşıma kapasitelerinde artış olduğu görülmüştür.



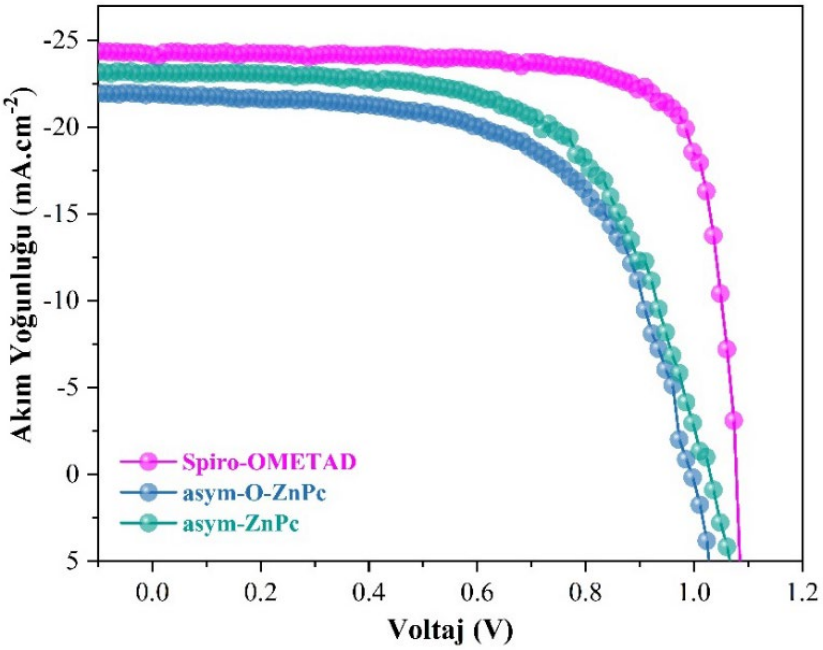
Şekil 5.39: Perovskit/MPc, perovskit/spiro-OMeTAD ve perovskit filmlerin, a) kararlı hal PL, b) TRPL spektrumları.

TRPL ölçüm sonuçları incelendiğinde, ortalama taşıyıcı ömürleri; perovskit, spiro-OMeTAD, asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc malzemeleri için sırasıyla 923.20 ns, 141.10 ns, 282.64 ns ve 222.26 ns olarak belirlenmiştir (**Tablo 5.6**). Foto-uyarılmış boşluk dinamikleri hakkında bilgi veren TRPL ölçümleri sonucunda taşıyıcı ömrünün kısalması boşluk transferinin hızlandığını göstermektedir. Spiro-OMeTAD kullanılan filmlerde kaydedilen daha düşük ömür Pc'lere göre daha iyi mobilite değerine sahip olduklarını göstermektedir. Aynı zamanda MPc'lerin ömürlerinin, spiro'dan daha uzun olması, film kalitesinin daha düşük olduğunu ve ara yüzey tuzakları içeren kaplamalar oluşturduğunu göstermiştir. PL ve TRPL ölçümleri sonucunda, MPc'lerde spiro-OMeTAD kadar iyi olmasa da HTL olarak kullanımlarının, hücre performansını olumlu yönde etkilediklerini ortaya koymuştur.

Tablo 5.6: Üretilen filmlerin TRPL sonuçları.

Film	τ_{TRPL} (ns)	τ_{av}
Perovskit	$\tau_1 = 90.51$ (%56.61) $\tau_2 = 2009.59$ (%43.39)	923.20
spiro-OMeTAD	$\tau_1 = 45.95$ (%28.59) $\tau_2 = 179.20$ (%71.41)	141.10
asym-O-ZnPc	$\tau_1 = 105.81$ (%28.98) $\tau_2 = 354.79$ (%71.02)	28264
asym-ZnPc	$\tau_1 = 34.35$ (%10.21) $\tau_2 = 243.52$ (%89.79)	222.26

Üretilen FV aygıtlara ait J-V eğrileri **Şekil 5.40**'ta verilmiştir. Yapılan bu çalışma doğrultusunda hesaplanan J_{SC}, V_{OC}, FF ve PCE değerlerine ait bulgular **Tablo 5.7**'de verilmiştir. HTL olarak spiro-OMeTAD, kullanıldığı aygıt FF ve PCE değerinin kullanılmayan aygıtlara göre daha büyük değerlerde elde edilmesine rağmen, V_{OC}'lerde kayda değer bir farklanma oluşmamıştır. V_{OC} değerlerinin benzer olması HTL tabakasının HOMO enerji seviyelerinin uyumlu olduğunu göstermektedir.



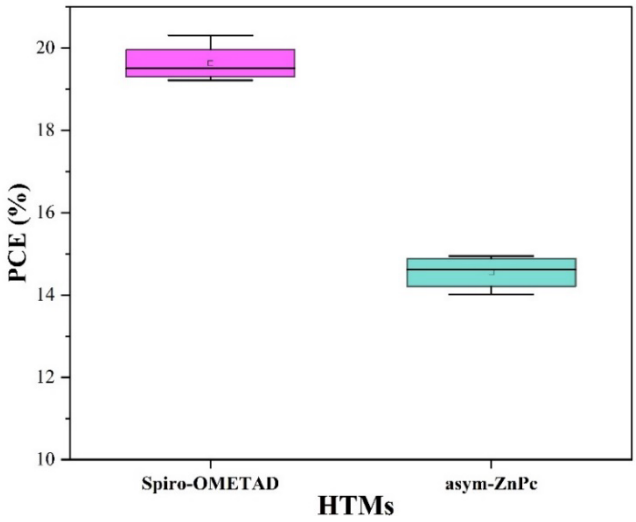
Şekil 5.40: Farklı HTM-tabanlı en iyi verime sahip hücrelere ait J-V eğrileri.

J_{SC} değeri HTL-perovskit ara yüzeyindeki yük oluşumuna, elektron ve boşluk difüzyon uzunluğuna bağlıdır. Jsc değerlerinin asym-O-ZnPc kodlu bileşikte diğerlerine göre daha düşük değerde gözlemlenmesi rekombinasyonun bu yapıda daha fazla olduğuna ve arayüzeyde gerçekleşen yük oluşumunun p-ZnPc bileşiğine göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Bu durum TPA gruplarının Pc halkasına "O" donör atomu üzerinden bağlanmasının konjugasyonu azalttığından yük aktarımını yavaşlattığını göstermektedir.

Tablo 5.7: Üretilen FV aygıtlara ait performans parametreleri.

Aygıt	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)	$PCE_{30.Gün}$ (%)
Spiro-OMeTAD	1.08	24.2	78.0	20.3	11.93
asym-O-ZnPc	1.00	21.9	61.1	13.4	9.90
asym-ZnPc	1.03	23.2	62.7	15.0	13.01

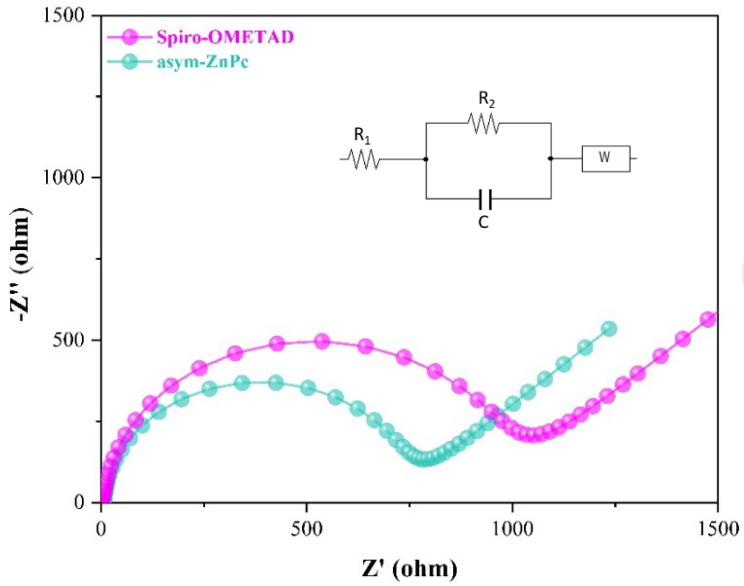
Perovskit güneş hücrelerinin ticarileşmelerinin önündeki engellerden bir diğeri de tekrarlanabilir hücre üretiminin önündeki problemlerdir. Bu sebeple tekrarlanabilirliğin araştırılması için her bir hücreden 4 adet üretilmiştir. Üretilen p-ZnPc ve spiro-OMeTAD hücrelerine ait tekrarlanabilirlik karakteristik grafiği **Şekil 5.41**'de verilmiştir. Optimize edilen şartlarda tekrarlanabilir hücreler üretilebildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.41: p-ZnPc ve spiro-OMeTAD'lı hücrelere ait tekrarlanabilirlik karakteristiği.

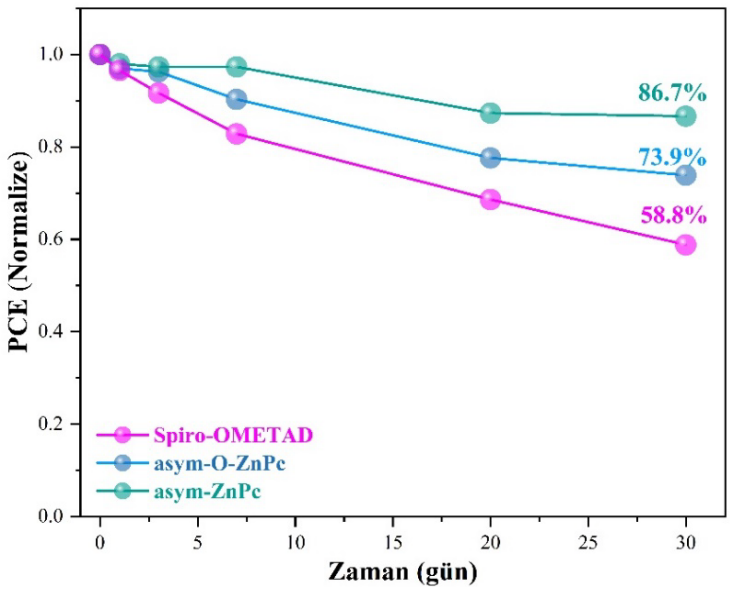
Üretilen hücrelerde Empedans analizleri (EIS) yardımıyla, perovskit/HTL ara yüzeyinde gerçekleşen yük taşıma özellikleri araştırılmıştır. 100 mW/cm^2 ışık yoğunluğu ve 0 V koşullarında elde edilen Nyquist eğrisi **Şekil 5.42**'de verilmiştir.

Aydınlık şartlarda alınan Nyquist grafiği, farklı zaman sabitleriyle (τ) ilişkili iki yarım daire ile iki farklı yük taşıma eğiliminin olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesi (orijine en yakın yarım daire) genel olarak elektronik aktarımdan kaynaklanan dirençler ile ilgilidir**[130]**. Rekombinasyon direnci (R_{rec}) olarak adlandırılan bu kısımda spiro-OMeTAD ve asym-ZnPc için sırasıyla 916.80 Ω ve 696.90 Ω olarak belirlenmiştir. Bu durum perovskit/HTL arayüzeyinde spiro-OMeTAD'lı hücrelerde daha iyi bir boşluk-elektron ayrımının oluştuğunu ve rekombinasyonun azaldığını göstermektedir.



Şekil 5.42: p-ZnPc ve spiro-OMeTAD'lı hücrelere ait Nyquist eğrileri.

Düşük frekans bölgesi (ikinci yarım daire), ara yüzeydeki yük veya kütle aktarımından veya Warburg iyon difüzyonundan kaynaklanan direnç olarak tanımlanmaktadır. HTL boyunca boşluk difüzyonu olarak adlandırılan bu kısımda ölçülen direnç spiro-OMeTAD ve asym-ZnPc için sırasıyla 99.99 Ω ve 81.92 Ω olarak belirlenmiştir. Aradaki farkın çok ufak olması iki hücrede de boşluk iletiminin benzer bir dirençle gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.43: Farklı HTM-tabanlı hücrelere ait %40-45 bağıl nemli dış ortam koşullarında raf-ömrü kararlılık profili.

Perovskit güneş hücrelerinin dış ortam koşullarında kararlılıklarının düşük olması ticarileşmelerinin önündeki en büyük engeller arasındadır. Bu yüzden yüksek PCE değerlerine ulaşmanın yanı sıra kararlılıklarının da yüksek olması gerekmektedir. Üretilen aygıtlar aydınlık %40-50 bağıl nemli dış ortam koşullarında 30 gün boyunca bekletilerek belirli zaman aralıklarıyla J-V ölçümleri alınmıştır.

Zamana karşı PCE değişimi grafiğe dönüştürülerek **Şekil 5.43**'te verilmiştir. HTL olarak spiro-OMeTAD kullanılan hücrelerde 30 gün sonunda %41.2'lik bir performans azalması göstererek PCE değerinin 11.3'e düştüğü belirlenmiştir. MPc'lerde 30 gün sonunda performans p-O-ZnPc için 9.90, p-ZnPc için ise 13.01 olarak belirlenmiştir. Bu durum aslında temas açısı ölçüm sonuçları ile MPc'lerin hidrofobik davranışının spiro-OMeTAD'dan daha fazla olduğunun belirlenmesi ile uyum içerisindedir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Tez çalışmaları kapsamında; 2 adet trifenilamin (TPA) türevi (R1, R2) ve 3 adet TPA sübstitüe dinitril (PN1, PN2 ve PN3) sentezlenerek, 7 tanesi özgün olmakla beraber toplamda 8 adet MPc (p-O-ZnPc, p-O-CuPc, np-O-ZnPc, np-O-CuPC, p-ZnPc, p-CuPc, asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları; FT-IR, MALDI-TOF Ms, UV-Vis, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. MPc türevlerinin katı form band aralıkları, elektrokimyasal bant aralıkları, foto-fiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumlarında, periferal pozisyondan direkt bağlanmanın konjugasyonu arttırması, "O" donör atomu üzerinden bağlanmaya göre kırmızıya kaymaya sebep olmuştur. Tüm bileşiklerde non-periferal pozisyondan bağlanma ile periferal pozisyondan bağlanmalar kıyaslandığında yine tipik kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Merkezi metalin değişmesi UV-Vis spektrumlarında kayda değer bir farklanma oluşturmasa da floresans özelliklerini oldukça etkilemiştir. Merkezi metali Cu olan bileşiklerde hiçbir floresans ışıma gözlenmezken, Zn olan yapılarda hesaplanan floresans kuantum veriminin; asym-ZnPc> asym-O-ZnPc> p-ZnPc> p-O-ZnPc ≈ np-O-ZnPc şekilde sıralanması konjugasyon artışının, floresansı da arttırdığını göstermiştir. Buna rağmen fonksiyonel ve pozisyonel farkların, singlet oksijen üretimini pek fazla etkilemediği sonucuna varılmıştır.

MPc'lerin HTL olarak kullanılabilirliklerinin araştırılması amacıyla FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL eklem yapısında, perovskit temelli geleneksel mimaride FV aygıtlar hazırlanarak; SEM analizi, temas açısı, UV-vis-NIR ve PL ölçümleri alınmıştır. MPc yapılarındaki merkezi metal, sübstitüsyon, pozisyon, simetrik ve asimetrik farklılıkların ince film oluşturmada ve HTL olarak kullanımda nasıl farklılıklara sebep olduğu incelenmiştir. HTL ince film oluşturmada yaygın olarak kullanılan konsantrasyon 30 mg/1 mL olmasına rağmen p-ZnPc ve p-CuPc bileşiklerinin çözünürlük problemleri sebebiyle 15 mg/1mL konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak kaplamalar yapılmıştır. SEM analizlerine göre bu bileşiklerin agregasyon davranışı sergilediği ve perovskit yüzeyinde kümeler oluşturarak, iyi bir

kaplama elde edilemediği sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla TPA gruplarının direkt bağlandığı yapılarda agregasyonun arttığı ve çözünürlüğün düştüğü belirlenmiştir.

UV-vis-NIR sonuçlarında perovskit tabakasıyla yarışmasız ince filmler elde edildiği ve PL sonuçlarına göre de Perovskit/HTL filmlerde ışıma şiddetinin yüksek oranda sönümlenmesi taşıyıcısı hareketliliği yüksek olan arayüzey filmlerin oluşturulduğunu ortaya koymaktadır. Çıplak perovskit temas açısı 51.96°, spiro-OMeTAD 71.23°olarak belirlenirken MPc'lere ait temas açıları 85.49°-99.53° aralığında değişmesi spiro-OMeTAD'a göre daha yüksek hidrofobik davranış sergilediklerini göstermektedir. Bu durum sentezlenen MPc'lerin uzun dönem kararlılık testlerinde spiro-OMeTAD'a göre perovkit tabakasını neme karşı daha dirençli hale getireceği düşünülmüştür.

Elde edilen bu bulgular doğrultusunda p-O-ZnPc, p-O-CuPc, np-O-CuPc ve np-O-ZnPc bileşiklerinin herhangi bir katkı malzemesi ilavesi yapılmadan yüksek PCE değerlerine ulaşabilecek hücreler oluşturma potansiyellerinin olduğu görülmüştür. P-ZnPc ve p-CuPc bileşikleri çözünürlük problemlerinden dolayı çalışılmamıştır. Asym-ZnPc ve asym-O-ZnPc bileşiklerinin ise katkı malzemesi ilaveli olarak spiro-OMeTAD ile yarışabilecek seviyede PCE üretim potansiyelinde olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşikleri katkısız olarak birinci tip hücre yapısında, asym-ZnPc ve asym-O-ZnPc bileşikleri katkılı olarak ikinci tip hücre yapısında HTL materyali olarak kullanımları araştırılmıştır.

Birinci tip hücrede; p-O-ZnPc ve p-O-CuPc bileşikleri kullanılarak katkısız olarak hazırlanan HTL filmler, n-i-p tipi mimaride FTO/SnO_2/MAI-PbI_2/HTL/Ag eklem yapısında üretilmiştir. Perovskit tabakası optimizasyon çalışmaları yapılarak fotovoltaik parametrelerin MAI:PbI_2 karışım oranının 1.0:1.4 olduğu koşullarda en yüksek PCE değerleri gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Arkasından J-V karakteristikleri, kuantum IPCE spektrumları, EIS ölçümleri ve %35-45 bağıl nem ortamında (22-27 °C) raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılmıştır. Üretilen aygıtlar arasında en iyi PCE değerleri; spiro-OMeTAD, p-O-ZnPc ve p-O-CuPc için sırasıyla %6.91, %5.81 ve %5.08 olarak belirlenmiştir. Fakat 960 saat boyunca alınan kararlık testi sonuçlarında, p-O-ZnPc'nin kullanıldığı aygıt %93, spiro-OMeTAD ise %60 verimle çalışmaya devam etmiştir. Bu bulgular neticesinde MPc'lerin kullanıldığı hücrelerin neme karşı daha dayanıklı ve spiro-OMeTAD ile

yarışabilir seviyede verim üretebilmesi, düşünüldüğü gibi HTL olarak kullanım potansiyellerinin olduğunu göstermektedir.

İkinci tip hücrede; asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc bileşikleri kullanılarak Li-TFSI ve tBP katkı malzemeleri ilaveli olarak üretilen ince filmler, n-i-p mezoporöz mimariye sahip, FTO/c-TiO_2/m-TiO_2/$Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$/HTL/Ag eklem yapısında kullanılmıştır. İlk olarak ince film kaplama konsantrasyonu belirleme çalışması yapılarak en 30 mg/1 mL kaplama konsantrasyonu belirlenmiştir. Devamında PL ve TRPL, J-V, EIS, tekrarlanabilirlik karakteristiği ve %40-45 bağıl nem ortamında raf-ömrü kararlılık profili belirleme çalışmaları yapılmıştır. MPc'lerin HTL olarak kullanıldığı hücrelerde, PL analizi sonucunda ara yüzey boyunca iyi bir pasivasyon etkisi ve baskılanmış non-radiative yük rekombinasyonunu oluştuğu belirlenirken, TRPL ölçümleri sonucunda boşluk transferinin hızlandığı sonucuna varılmıştır. Üretilen aygıtlar arasında en iyi PCE değerleri; spiro-OMeTAD, asym-O-ZnPc ve asym-ZnPc için sırasıyla %20.3, %13.4 ve %15.0 olarak belirlenmiştir. Yapılan raf-ömrü testleri sonucunda 30 gün sonunda spiro-OMeTAD %41.2' lik bir performans azalması göstererek %11.3'lük PCE değeri sergilerken, p-ZnPc için ise %13.26'lık bir azalma ile 13.01'lik PCE değeri vermiştir.

Tez kapsamında yapılan tüm çalışmalar, TPA gruplarıyla fonksiyonlandırılmış MPc'lerin, döndürerek kaplamaya uygun gerek katkı malzemeli gerekse katkı malzemesiz olarak hazırlanan geleneksel mimaride perovskit hücrelerde, spiro-OMeTAD ile yarışabilecek kapasitelerde güç dönüşüm verimleri üretebildikleri ve neme karşı hücre dayanımını arttırdıkları belirlenmiştir. Bu doğrultuda MPc'lerin HTL olarak spiro-OMeTAD yapılarına alternatif materyaller oldukları anlaşılmıştır. Direkt bağlı olan yapılarda meydana gelen çözünürlük problemleri PhCl çözücüsü ile çalışmanın uygun olmadığına fakat, farklı çözücü ya da çözücü karışımları kullanılarak daha yüksek verimlere bu malzemelerle çıkılabileceğini göstermiştir. İlerleyen dönemki çalışmalarda bu malzemeler için uygun çözücü ortamı ve kaplama koşullarında çalışılarak daha yüksek hücre performanslarının elde edilmesi yönünde çalışmalara devam edilecektir.

KAYNAKLAR

[1] Wilson G. M. *vd.*, (2020), "The 2020 photovoltaic technologies roadmap", Journal of Physics D: Applied Physics, 53 (49), 493001.

[2] Singh B. P., Goyal S. K., Kumar P., (2021), "Solar PV cell materials and technologies: Analyzing the recent developments", Materials Today: Proceedings, 43 2843-2849.

[3] International Renewable Energy Agency, Renewable Capacity Statistiques 2023, www.irena.org/publications. Erişim Tarihi: 22.01.2024.

[4] International Energy Agency (IEA), Renewables 2023, https://www.iea.org/reports/renewables-2023. Erişim Tarihi: 22.01.2024.

[5] Almosni S. *vd.*, (2018), "Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies", Science and Technology of Advanced Materials, 19 (1), 336-369.

[6] Chapin D. M., Fuller C. S., Pearson G. L., (1954), "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", Journal of Applied Physics, 25 (5), 676-677.

[7] Kant N., Singh P., (2022), "Review of next generation photovoltaic solar cell technology and comparative materialistic development", Materials Today: Proceedings, 56 3460-3470.

[8] Pastuszak J., Węgierek P., (2022), "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development", Materials 2022, Vol. 15, Page 5542, 15 (16), 5542.

[9] Lin H. *vd.*, (2023), "Silicon heterojunction solar cells with up to 26.81% efficiency achieved by electrically optimized nanocrystalline-silicon hole contact layers", Nature Energy, 8 (8), 789-799.

[10] Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H., (2019), "Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)2 Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%", IEEE Journal of Photovoltaics, 9 (6), 1863-1867.

[11] Meredith P., Armin A., (2018), "Scaling of next generation solution processed organic and perovskite solar cells", Nature communications, 9 (1), .

[12] Shah N. ; *vd.*, (2023), "A Review of Third Generation Solar Cells", Processes 2023, Vol. 11, Page 1852, 11 (6), 1852.

[13] Best Research-Cell Efficiency Chart. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html . Erişim Tarihi: 2201.2024.

[14] Park J., Kim J., Yun H.-S., Paik M. J., Noh E., Mun H. J., Kim M. G., Shin T. J., Seok S. Il, (2023), "Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides", Nature, 616 (7958), 724-730.

[15] Calió L., Amrana Kazim S., Grätzel M., Ahmad S., (2016), "Perovskite Solar Cells Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells", Angew.C hem. Int. Ed, 55 4522-14545.

[16] Kim H.-S. *vd.*, (2012), "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%", Scientific Reports, 2 (1), 591.

[17] Akin S., Altintas Y., Mutlugun E., Sonmezoglu S., (2019), "Cesiumlead based inorganic perovskite quantum-dots as interfacial layer for highly stable perovskite solar cells with exceeding 21% efficiency", Nano Energy, 60 557-566.

[18] Kim H. *vd.*, (2023), "Enhancing Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells with a Bilayer Hole Transporting Layer of Nickel Phthalocyanine and Poly(3-Hexylthiophene)", Advanced Energy Materials, 13 (35), 2301046.

[19] Akin S., Akman E., Sonmezoglu S., (2020), "$FAPbI_3$ -Based Perovskite Solar Cells Employing Hexyl-Based Ionic Liquid with an Efficiency Over 20% and Excellent Long-Term Stability", Advanced Functional Materials, 30 (28), .

[20] Rezaee E., Khan D., Cai S., Dong L., Xiao H., Silva S. R. P., Liu X., Xu Z. X., (2023), "Phthalocyanine in perovskite solar cells: a review", Materials Chemistry Frontiers, 7 (9), 1704-1736.

[21] Li M. H., Shen P. S., Wang K. C., Guo T. F., Chen P., (2015), "Inorganic p-type contact materials for perovskite-based solar cells", Journal of Materials Chemistry A, 3 (17), 9011-9019.

[22] Urieta-Mora J., García-Benito I., Molina-Ontoria A., Martín N., (2018), "Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach", Chemical Society Reviews, 47 (23), 8541-8571.

[23] Molina D., Follana-Berná J., Sastre-Santos Á., (2023), "Phthalocyanines, porphyrins and other porphyrinoids as components of perovskite solar cells", Journal of Materials Chemistry C, 11 (24), 7885-7919.

[24] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., (2009), "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells", Journal of the American Chemical Society, 131 (17), 6050-6051.

[25] Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G., (2011), "6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell", Nanoscale, 3 (10), 4088.

[26] Green M. A., Ho-Baillie A., Snaith H. J., (2014), "The emergence of perovskite solar cells", Nature Photonics, 8 (7), 506-514.

[27] Anaya M., Lozano G., Calvo M. E., Míguez H., (2017), "ABX3 Perovskites for Tandem Solar Cells", Joule, 1 (4), 769-793.

[28] Howard C. J., Stokes H. T., (1998), "Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites", Acta Crystallographica Section B Structural Science, 54 (6), 782-789.

[29] Kovalenko M. V., Protesescu L., Bodnarchuk M. I., (2017), "Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals", Science, 358 (6364), 745-750.

[30] Protesescu L., Yakunin S., Bodnarchuk M. I., Krieg F., Caputo R., Hendon C. H., Yang R. X., Walsh A., Kovalenko M. V, (2015), "Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX3, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic

Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut", Nano Letters, 15 (6), 3692-3696.

[31] De Wolf S., Holovsky J., Moon S. J., Löper P., Niesen B., Ledinsky M., Haug F. J., Yum J. H., Ballif C., (2014), "Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance", Journal of Physical Chemistry Letters, 5 (6), 1035-1039.

[32] Eperon G. E., Stranks S. D., Menelaou C., Johnston M. B., Herz L. M., Snaith H. J., (2014), "Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells", Energy & Environmental Science, 7 (3), 982.

[33] Stranks S. D., Eperon G. E., Grancini G., Menelaou C., Alcocer M. J. P., Leijtens T., Herz L. M., Petrozza A., Snaith H. J., (2013), "Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber", Science, 342 (6156), 341-344.

[34] Miyata A., Mitioglu A., Plochocka P., Portugall O., Wang J. T.-W., Stranks S. D., Snaith H. J., Nicholas R. J., (2015), "Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites", Nature Physics, 11 (7), 582-587.

[35] Karimipour M., Khazraei S., Kim B. J., Boschloo G., Johansson E. M. J., (2022), "Efficient and bending durable flexible perovskite solar cells via interface modification using a combination of thin MoS2 nanosheets and molecules binding to the perovskite", Nano Energy, 95 107044.

[36] Kotta A., Seo I., Shin H.-S., Seo H.-K., (2022), "Room-temperature processed hole-transport layer in flexible inverted perovskite solar cell module", Chemical Engineering Journal, 435 134805.

[37] Lin Q., Armin A., Nagiri R. C. R., Burn P. L., Meredith P., (2015), "Electro-optics of perovskite solar cells", Nature Photonics, 9 (2), 106-112.

[38] Grancini G. *vd.*, (2015), "Role of microstructure in the electron–hole interaction of hybrid lead halide perovskites", Nature Photonics, 9 (10), 695-701.

[39] Giorgi G., Yamashita K., (2015), "Organic–inorganic halide perovskites: an ambipolar class of materials with enhanced photovoltaic performances", Journal of Materials Chemistry A, 3 (17), 8981-8991.

[40] Giorgi G., Fujisawa J. I., Segawa H., Yamashita K., (2013), "Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: A density functional analysis", Journal of Physical Chemistry Letters, 4 (24), 4213-4216.

[41] Zhang Y., Paek S., Urbani M., Medel M., Zimmermann I., Cho K. T., Ince M., Nazeeruddin M. K., Torres T., (2018), "Unsymmetrical and Symmetrical Zn(II) Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells", ACS Applied Energy Materials, 1 (6), 2399-2404.

[42] Gümüşgöz Çelik G., Şahin A. N., Lafzi F., Saracoglu N., Altındal A., Gürek A. G., Atilla D., (2022), "Triphenylamine substituted copper and zinc

phthalocyanines as alternative hole-transporting materials for solution-processed perovskite solar cells", Dalton Transactions, 51 (24), 9385-9396.

[43] Polander L. E., Pahner P., Schwarze M., Saalfrank M., Koerner C., Leo K., (2014), "Hole-transport material variation in fully vacuum deposited perovskite solar cells", APL Materials, 2 (8).

[44] Belisle R. A., Jain P., Prasanna R., Leijtens T., McGehee M. D., (2016), "Minimal Effect of the Hole-Transport Material Ionization Potential on the Open-Circuit Voltage of Perovskite Solar Cells", ACS Energy Letters, 1 (3), 556-560.

[45] Park S. M., Mazza S. M., Liang Z., Abtahi A., Boehm A. M., Parkin S. R., Anthony J. E., Graham K. R., (2018), "Processing dependent influence of the hole transport layer ionization energy on methylammonium lead iodide perovskite photovoltaics", ACS Publications, 10 (18), 15548-15557.

[46] Braun A., Tcherniac J., (1907), "Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 40 (2), 2709-2714.

[47] Dent C. E., Linstead R. P., Lowe A. R., (1934), "217. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines", Journal of the Chemical Society (Resumed), 1033.

[48] Schmidt A. M., Calvete M. J. F., (2021), "Phthalocyanines: An Old Dog Can Still Have New (Photo)Tricks!", Molecules 2021, Vol. 26, Page 2823, 26 (9), 2823.

[49] Chandran H. T., Liu T., Shen D., Guan Z., Li M., Zapien J. A., Tsang S.-W., Lo M.-F., Lee C.-S., (2020), "A Family of Small Molecular Materials Enabling Consistently Lower Recombination Losses in Organic Photovoltaic Devices", Solar RRL, 4(10), 2000245.

[50] Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. Coordination Chemistry Reviews, 381, 1-64.

[51] Inganäs O. (2018). Organic photovoltaics over three decades. Advanced materials, 30(35), 1800388.

[52] Rodríguez-Seco C., Cabau L., Vidal-Ferran A., Palomares E., (2018), "Advances in the Synthesis of Small Molecules as Hole Transport Materials for Lead Halide Perovskite Solar Cells", Accounts of Chemical Research, 51 (4), 869-880.

[53] Atilla D., Saydan N., Durmuş M., Gürek A. G., Khan T., Rück A., Walt H., Nyokong T., Ahsen V., (2007), "Synthesis and photodynamic potential of tetra- and octa-triethyleneoxysulfonyl substituted zinc phthalocyanines", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 186 (2-3), 298-307.

[54] Mfouo-Tynga I., Molecular H. A.-I. J. of, 2015 undefined, (2015), "Cell death pathways and phthalocyanine as an efficient agent for photodynamic cancer therapy", International Journal of Molecular Sciences, 16(5), 10228-10241.

[55] De La Torre G., Claessens C. G., Torres T., (2007), "Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnolog", Chemical communications, (20), 2000-2015.

[56] Bottari G., De La Torre G., Guldi D. M., Torres T., (2010), "Covalent and noncovalent phthalocyanine - Carbon nanostructure systems: Synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics", Chemical Reviews, 110 (11), 6768-6816.

[57] Urdampilleta, M., Klyatskaya, S., Cleuziou, J. P., Ruben, M., & Wernsdorfer, W. (2011). Supramolecular spin valves". Nature materials, 10 (7), 502-506.

[58] Abel M., Clair S., Ourdjini O., Mossoyan M., Porte L., (2011), "Single layer of polymeric Fe-phthalocyanine: An organometallic sheet on metal and thin insulating film", Journal of the American Chemical Society, 133 (5), 1203-1205.

[59] Matsushita O., Derkacheva V. M., Muranaka A., Shimizu S., Uchiyama M., Luk'yanets, E. A., Kobayashi N., (2012), "Rectangular-Shaped Expanded Phthalocyanines with Two Central Metal Atoms", Journal of the American Chemical Society, 134(7), 3411-3418.

[60] Zhou W., Wen Z., Gao P., (2018), "Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells", Advanced Energy Materials, 8 (9), .

[61] Kumar C. V., Sfyri G., Raptis D., Stathatos E., Lianos P., (2014), "Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material", RSC Advances, 5 (5), 3786-3791.

[62] Ke W., Zhao D., Grice C. R., Cimaroli A. J., Fang G., Yan Y., (2015), "Efficient fully-vacuum-processed perovskite solar cells using copper phthalocyanine as hole selective layers", Journal of Materials Chemistry A, 3 (47), 23888-23894.

[63] Zhang F., Yang X., Cheng M., Wang W., Sun L., (2016), "Boosting the efficiency and the stability of low cost perovskite solar cells by using CuPc nanorods as hole transport material and carbon as counter electrode", Nano Energy, 20 108-116.

[64] Torabi N., Rahnamanic A., Amrollahi H., Mirjalili F., Sadeghzade M. A., Behjat A., (2017), "Performance enhancement of perovskite solar cell by controlling deposition temperature of copper phthalocyanine as a dopant-free hole transporting layer", Organic Electronics, 48 211-216.

[65] Chen C., Li H., Jin J., Cheng Y., Liu D., Song H., Dai Q., (2017), "Highly enhanced long time stability of perovskite solar cells by involving a hydrophobic hole modification layer", Nano Energy, 32 165-173.

[66] Liu Z. *vd.*, (2018), "15% efficient carbon based planar-heterojunction perovskite solar cells using a TiO2 /SnO2 bilayer as the electron transport layer", Journal of Materials Chemistry A, 6 (17), 7409-7419.

[67] Liu X., Liu Z., Sun B., Tan X., Ye H., Tu Y., Shi T., Tang Z., Liao G., (2018), "All low-temperature processed carbon-based planar heterojunction perovskite solar cells employing Mg-doped rutile TiO2 as electron transport layer", Electrochimica Acta, 283 1115-1124.

[68] Liu X., Liu Z., Sun B., Tan X., Ye H., Tu Y., Shi T., Tang Z., Liao G., (2018), "17.46% efficient and highly stable carbon-based planar perovskite solar cells employing Ni-doped rutile TiO2 as electron transport layer", Nano Energy, 50 201-211.

[69] Haider M., Zhen C., Wu T., Liu G., Cheng H.-M., (2018), "Boosting efficiency and stability of perovskite solar cells with nickel phthalocyanine as a low-cost hole transporting layer material", Journal of Materials Science & Technology, 34 (9), 1474-1480.

[70] Ye H., Liu Z., Liu X., Sun B., Tan X., Tu Y., Shi T., Tang Z., Liao G., (2019), "17.78% efficient low-temperature carbon-based planar perovskite solar cells using Zn-doped SnO2 electron transport layer", Applied Surface Science, 478 417-425.

[71] Kim H., Lee K. S., Paik M. J., Lee D. Y., Lee S. U., Choi E., Yun J. S., Seok S. Il, (2022), "Polymethyl Methacrylate as an Interlayer Between the Halide Perovskite and Copper Phthalocyanine Layers for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells", Advanced Functional Materials, 32 (13), 2110473.

[72] Sfyri G., Kumar C. V., Wang Y.-L., Xu Z.-X., Krontiras C. A., Lianos P., (2016), "Tetra methyl substituted Cu(II) phthalocyanine as alternative hole transporting material for organometal halide perovskite solar cells", Applied Surface Science, 360 767-771.

[73] Wang Y. *vd.*, (2017), "Tetra-alkyl-substituted copper (II) phthalocyanines as dopant-free hole-transport layers for planar perovskite solar cells with enhanced open circuit voltage and stability", Dyes and Pigments, 139 619-626.

[74] Liu X. *vd.*, (2018), "Tetra-Propyl-Substituted Copper (II) Phthalocyanine as Dopant-Free Hole Transporting Material for Planar Perovskite Solar Cells", Wiley Online Library, 2 (7), .

[75] Feng Y., Chen Q., Dong L., Zhang Z., Li C., Yang S., Cai S., Xu Z.-X., (2019), "Carbon-chain length substituent effects on Cu(II) phthalocyanines as dopant-free hole-transport materials for perovskite solar cells", Solar Energy, 184 649-656.

[76] Hu Q. *vd.*, (2019), "Molecularly Designed Zinc (II) Phthalocyanine Derivative as Dopant-Free Hole-Transporting Material of Planar Perovskite Solar Cell with Preferential Face-on Orientation", Solar RRL, 3 (11), 1900182.

[77] Zanotti G. *vd.*, (2020), "[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene-Phthalocyanine Derivatives: A Subclass of Solution-Processable Electron-Rich Hole Transport Materials", ChemPlusChem, 85 (11), 2376-2386.

[78] Duong T. *vd.*, (2018), "Perovskite Solar Cells Employing Copper Phthalocyanine Hole-Transport Material with an Efficiency over 20% and Excellent Thermal Stability", ACS Energy Letters, 3 (10), 2441-2448.

[79] Li C., Hu Q., Chen Q., Yu W., Xu J., Xu Z.-X., (2021), "Tetrapropyl-substituted palladium phthalocyanine used as an efficient hole transport material in perovskite solar cells", Organic Electronics, 88 106018.

[80] Huang P., Hernández A., Kazim S., Follana-Berná J., Ortiz J., Lezama L., Sastre-Santos Á., Ahmad S., (2021), "Asymmetrically Substituted

Phthalocyanines as Dopant-Free Hole Selective Layers for Reliability in Perovskite Solar Cells", ACS Applied Energy Materials, 4 (9), 10124-10135.

[81] Qi F., Wu B., Xu J., Chen Q., Shan H., Xu J., Xu Z.-X., (2021), "Non-peripherally octaalkyl-substituted nickel phthalocyanines used as non-dopant hole transport materials in perovskite solar cells", Chinese Physics B, 30 (10), 108801.

[82] Feng, Y., Hu, Q., Rezaee, E., Li, M., Xu, Z. X., Lorenzoni, A., ... & Muccini, M. (2019). High-performance and stable perovskite solar cells based on dopant-free arylamine-substituted copper (II) phthalocyanine hole-transporting materials. Advanced Energy Materials, 9(26), 1901019.

[83] Cho K. T. vd., (2019), "Perovskite Solar Cells: 18% Efficiency Using Zn(II) and Cu(II) Octakis(diarylamine)phthalocyanines as Hole-Transporting Materials", ACS Applied Energy Materials, 2 (9), 6195-6199.

[84] Cui Z., Wang Y., Chen Y., Chen X., Deng X., Chen W., Shi C., (2019), "Soluble tetra-methoxyltriphenylamine substituted zinc phthalocyanine as dopant-free hole transporting materials for perovskite solar cells", Organic Electronics, 69 248-254.

[85] Huang P., Hernández A., Kazim S., Ortiz J., Sastre-Santos Á., Ahmad S., (2020), "Molecularly engineered thienyl-triphenylamine substituted zinc phthalocyanine as dopant free hole transporting materials in perovskite solar cells", Sustainable Energy and Fuels, 4 (12), 6188-6195.

[86] Qu G. *vd.*, (2022), "Dopant-Free Phthalocyanine Hole Conductor with Thermal-Induced Holistic Passivation for Stable Perovskite Solar Cells with 23% Efficiency", Advanced Functional Materials, 32 (41), 2206585.

[87] Guo J., Meng X., Zhu H., Sun M., Wang Y., Wang W., Xing M., Zhang F., (2019), "Boosting the performance and stability of perovskite solar cells with phthalocyanine-based dopant-free hole transporting materials through core metal and peripheral groups engineering", Organic Electronics, 64 71-78.

[88] Jiang X., Wang D., Yu Z., Ma W., Li H. B., Yang X., Liu F., Hagfeldt A., Sun L., (2019), "Molecular Engineering of Copper Phthalocyanines: A Strategy in Developing Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Efficient and Ambient-Stable Perovskite Solar Cells", Advanced Energy Materials, 9 (4), 1803287.

[89] Yu Z., Wang L., Mu X., Chen C., Wu Y., Cao J., Tang Y., (2021), "Intramolecular Electric Field Construction in Metal Phthalocyanine as Dopant-Free Hole Transporting Material for Stable Perovskite Solar Cells with 21 % Efficiency", Angewandte Chemie International Edition, 60 (12), 6294-6299.

[90] Cho K. T., Rakstys K., Cavazzini M., Orlandi S., Pozzi G., Khaja Nazeeruddin M., (2016), "Perovskite Solar Cells Employing Molecularly Engineered Zn(II) Phthalocyanines as Hole-transporting Materials".

[91] Young J. G., Onyebuagu W., (1990), "Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines", The Journal of Organic Chemistry, 55 (7), 2155-2159.

[92] George R. D., Snow A. W., (1995), "Synthesis of 3-nitrophthalonitrile and tetra-α-substituted phthalocyanines", Journal of Heterocyclic Chemistry, 32 (2), 495-498.

[93] Marcuccio S. M., Svirskaya P. I., Greenberg S., Lever A. B. P., Leznoff C. C., Tomer K. B., (1985), "Binuclear phthalocyanines covalently linked through two- and four-atom bridges", Canadian Journal of Chemistry, 63 (11), 3057-3069.

[94] Jia Y., Gou F., Fang R., Jing H., Zhu Z., (2014), "SalenZn-bridged D-π-A Dyes For Dye-Sensitized Solar Cells", Chinese Journal of Chemistry, 32 (6), 513-520.

[95] Wang Q., Wallace J. U., Lee T. Y.-H., Ou J. J., Tsai Y.-T., Huang Y.-H., Wu C.-C., Rothberg L. J., Chen S. H., (2013), "Evaluation of propylene-, meta-, and para-linked triazine and tert-butyltriphenylamine as bipolar hosts for phosphorescent organic light-emitting diodes", Journal of Materials Chemistry C, 1 (11), 2224.

[96] Akin S., Bauer M., Hertel D., Meerholz K., Zakeeruddin S. M., Graetzel M., Bäuerle P., Dar M. I., (2022), "Robust Nonspiro-Based Hole Conductors for High-Efficiency Perovskite Solar Cells", Advanced Functional Materials, 32 (45), .

[97] Topal S. Z. *vd.*, (2014), "Modulation of the electronic and spectroscopic properties of Zn(II) phthalocyanines by their substitution pattern", Dalton Transactions, 43 (18), 6897-6908.

[98] Li X., Wang, H., & Wu, H. (2010). Phthalocyanines and their analogs applied in dye-sensitized solar cell. Functional phthalocyanine molecular materials, 229-273.

[99] Kobayashi N., Ogata H., Nonaka N., Luk'yanets E. A., (2003), "Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines", Chemistry – A European Journal, 9 (20), 5123-5134.

[100] Konami H., Hatano M., Tajiri A., (1990), "Inter-ring overlap integrals in dimer complexes of phthalocyanines and porphyrins", Chemical Physics Letters, 166 (5-6), 605-608.

[101] Mack J., Stillman M. J., (1994), "Photochemical Formation of the Anion Radical of Zinc Phthalocyanine and Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Data. Assignment of the Optical Spectrum of [ZnPc(-3)]-", Journal of the American Chemical Society, 116 (4), 1292-1304.

[102] Li R., Zhang X., Zhu P., Ng D. K. P., Kobayashi N., Jiang J., (2006), "Electron-Donating or -Withdrawing Nature of Substituents Revealed by the Electrochemistry of Metal-Free Phthalocyanines", Inorganic Chemistry, 45 (5), 2327-2334.

[103] Valeur B., Berberan-Santos M. N., "*Molecular Fluorescence"*. Wiley, 2012.

[104] Lakowicz J. R., (2006), "Principles of fluorescence spectroscopy", Principles of Fluorescence Spectroscopy", Boston, MA: springer US.

[105] Valeur B., Berberan-Santos M. N., (2012), "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons.

[106] Jameson D. M., (2014), "Introduction to fluorescence", Taylor & Francis.

[107] Wright G. T., Levitus M., (2020), "Tutorial: measurement of fluorescence spectra and determination of relative fluorescence quantum yields of transparent samples", Methods and Applications in Fluorescence, 8 (3), 033001.

[108] Tada D. B., Rossi, L. M., Leite, C. A., Itri, R., & Baptista, M. S. (2010). Nanoparticle platform to modulate reaction mechanism of phenothiazine photosensitizers. Journal of nanoscience and nanotechnology, 10(5), 3100-3108.

[109] Kaestner L., Cesson M., Kassab K., Christensen T., Edminson P. D., Cook M. J., Chambrier I., Jori G., (2003), "Zinc octa-n-alkyl phthalocyanines in photodynamic therapy: Photophysical properties, accumulation and apoptosis in cell cultures, studies in erythrocytes and topical application to Balb/c mice skin", Photochemical and Photobiological Sciences, 2 (6), 660-667.

[110] Usui Y., Kamogawa K., (1974), "A Standard System to Determine the Quantum Yield of Singlet Oxygen Formation in Aqueous Solution", Photochemistry and Photobiology, 19 (3), 245-247.

[111] Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T., (2003), "Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives", Journal of Molecular Structure, 650 (1-3), 131-140.

[112] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., (1966), "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium", physica status solidi (b), 15 (2), 627-637.

[113] Mott N. F., (1969), "Conduction in non-crystalline materials", Philosophical Magazine, 19 (160), 835-852.

[114] Davis E. A., Mott N. F., (1970), "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", Philosophical Magazine, 22 (179), 0903-0922.

[115] Kubelka P., (1948), "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials.", Journal of the Optical Society of America, 38 (5), 448-457.

[116] Kubelka P., Munk F., (1931), "A contribution to the optics of pigments", Z. Tech. Phys, 12 (593), 193.

[117] Makuła P., Pacia M., Macyk W., (2018), "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra", Journal of Physical Chemistry Letters, 9 (23), 6814-6817.

[118] López R., Gómez R., (2012), "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO 2: A comparative study", Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61 (1), 1-7.

[119] Rakstys K. *vd.*, (2015), "Triazatruxene-Based Hole Transporting Materials for Highly Efficient Perovskite Solar Cells", Journal of the American Chemical Society, 137 (51), 16172-16178.

[120] Hansen W. N., Hansen G. J., (1987), "Absolute half-cell potential: A simple direct measurement", Physical Review A, 36 (3), 1396.

[121] Cardona C. M. *vd.*, (2011), "Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications", Advanced Materials, 23 (20), 2367-2371.

[122] Saliba M. *vd.*, (2016), "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency", Energy & Environmental Science, 9 (6), 1989-1997.

[123] Qin P., Kast H., Nazeeruddin M. K., Zakeeruddin S. M., Mishra A., Bäuerle P., Grätzel M., (2014), "Low band gap S,N-heteroacene-based oligothiophenes as hole-transporting and light absorbing materials for efficient perovskite-based solar cells", Energy & Environmental Science, 7 (9), 2981.

[124] Torabi N., Rahnamanic A., Amrollahi H., Mirjalili F., Sadeghzade M. A., Behjat A., (2017), "Performance enhancement of perovskite solar cell by controlling deposition temperature of copper phthalocyanine as a dopant-free hole transporting layer", Organic Electronics, 48 211-216.

[125] Akman E., Akin S., (2021), "Poly(N,N′-bis-4-butylphenyl-N,N′-bisphenyl)benzidine-Based Interfacial Passivation Strategy Promoting Efficiency and Operational Stability of Perovskite Solar Cells in Regular Architecture", Advanced Materials, 33 (2),2006087.

[126] Brabec C. J., Cravino A., Meissner D., Sariciftci N. S., Fromherz T., Rispens M. T., Sanchez L., Hummelen J. C., (2001), "Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells", Advanced Functional Materials, 11 (5), 374-380.

[127] Marin-Beloqui J. M., Lanzetta L., Palomares E., (2016), "Decreasing Charge Losses in Perovskite Solar Cells Through mp-TiO2/MAPI Interface Engineering", Chem. Mater, 28 35.

[128] Zhang X. *vd.*, (2020), "A Solution-Processed Dopant-Free Tin Phthalocyanine (SnPc) Hole Transport Layer for Efficient and Stable Carbon-Based CsPbI2Br Planar Perovskite Solar Cells Prepared by a Low-Temperature Process", ACS Applied Energy Materials, 3 (8), 7832-7843.

[129] Qu G. *vd.*, (2022), "Dopant-Free Phthalocyanine Hole Conductor with Thermal-Induced Holistic Passivation for Stable Perovskite Solar Cells with 23% Efficiency", Advanced Functional Materials, 32 (41), .

[130] Bag M., Renna L. A., Adhikari R. Y., Karak S., Liu F., Lahti P. M., Russell T. P., Tuominen M. T., Venkataraman D., (2015), "Kinetics of Ion Transport in Perovskite Active Layers and Its Implications for Active Layer Stability", Journal of the American Chemical Society, 137 (40), 13130-13137.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem GÜMÜŞGÖZ ÇELİK, İlköğretim eğitimini Cengiz Topel İlköğretim Okulu'nda, Ortaöğretimini Dumlıpınar Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2005 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünü 2010 yılında başarıyla tamamladı. Lisansüstü eğitimine Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında 2011 yılında başlayarak 2015 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Yüksek lisans yaparken, 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Eğitim Fakültesi tarafından verilen Pedagojik Formasyon Eğitim Programına katılım sağlayarak, 2012 yılında programı başarılı bir şekilde tamamladı. 2013 yılında İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlığı belgesini aldı. 2012-2017 yılları arasında çeşitli firmaların Ar-Ge departmanlarında çalışarak sanayi tecrübesi kazandı. 2018 yılı itibari ile Doktora eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı.

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Uluslararası (SCI) Yayınlar

Gümüşgöz Çelik G., Şahin A. N., Lafzi F., Saracoglu N., Altındal A., Gürek A. G., Atilla D., (2022), "Triphenylamine substituted copper and zinc phthalocyanines as alternative hole-transporting materials for solution-processed perovskite solar cells", Dalton Transactions, 51 (24), 9385-9396.

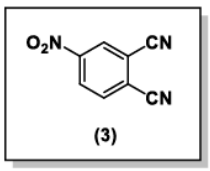
Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

Gümüşgöz Çelik G., Şahin A. N., Lafzi F., Saracoğlu N., Altındal A., Gürek A. G., Atilla D. (2021), "Novel Zn(II) and Cu(II) Phthalocyanine Derivatives as Hole Transfer Materials for Perovskite Solar Cells" International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11). 28 June- 03 July, New York/AMERICA (Online).

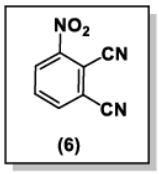
Gümüşgöz Çelik G., Şahin A. N., Lafzi F., Saracoğlu N., Altındal A., Gürek A. G., Atilla D. (2022), "Triphenylamine substituted copper and zinc phthalocyanines as alternative hole-transporting materials for solution-processed perovskite solar cells", International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-12). 10 - 15 July, Madrid, SPAIN.

EKLER

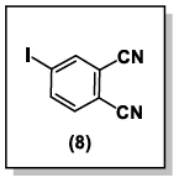
EK-A: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler



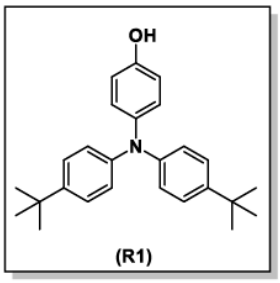
(3)



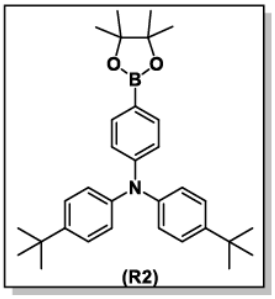
(6)



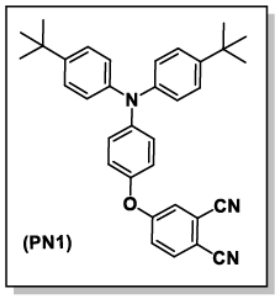
(8)



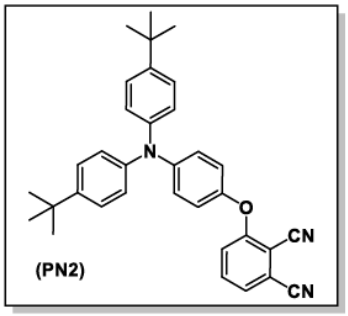
(R1)



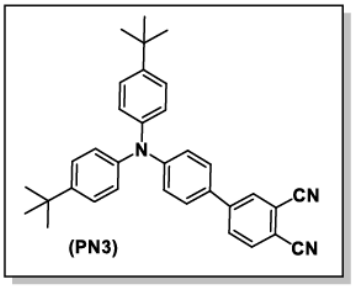
(R2)



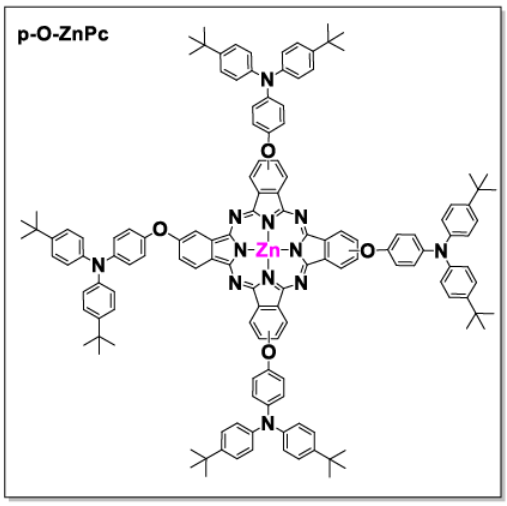
(PN1)

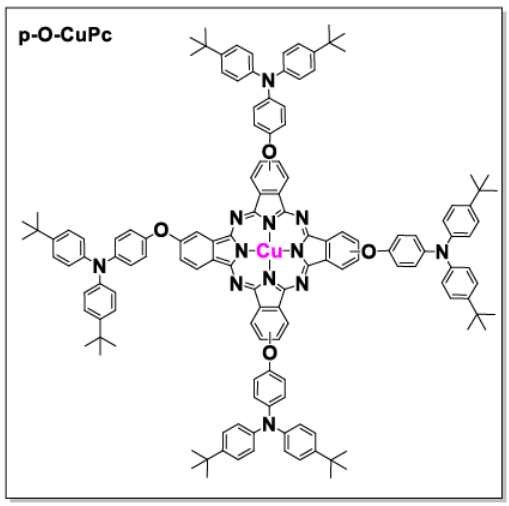


(PN2)

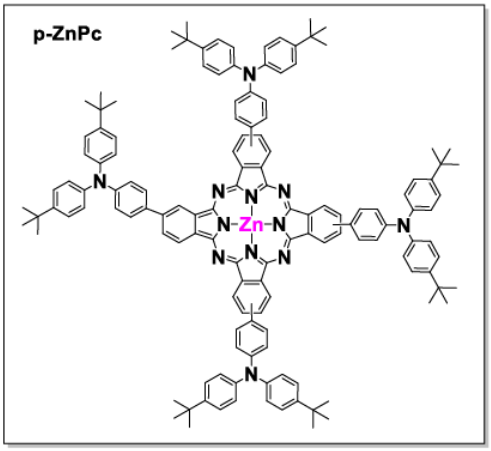


(PN3)

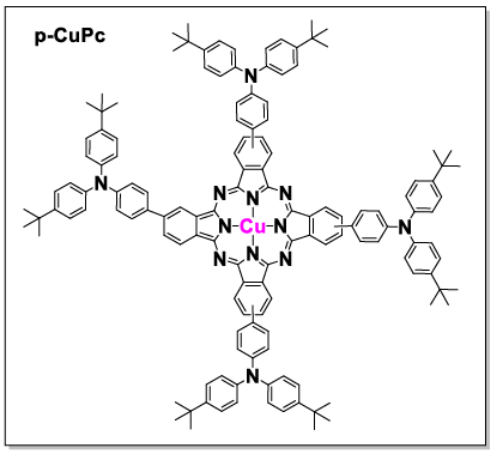




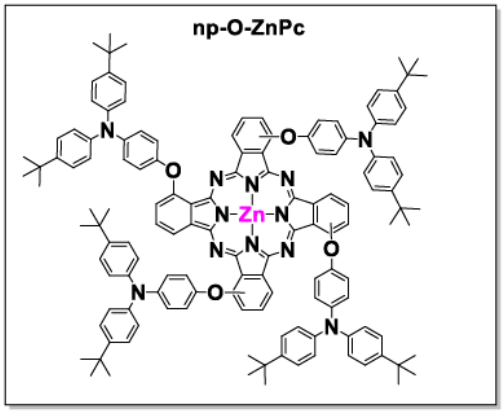
p-ZnPc



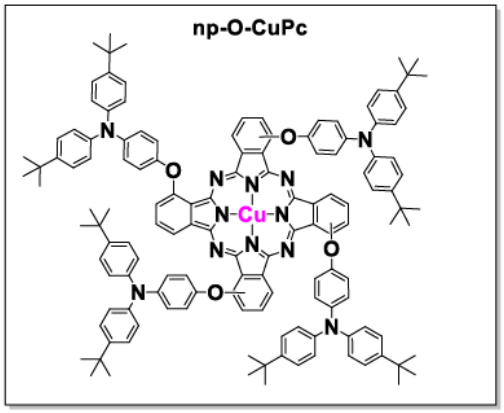
p-CuPc



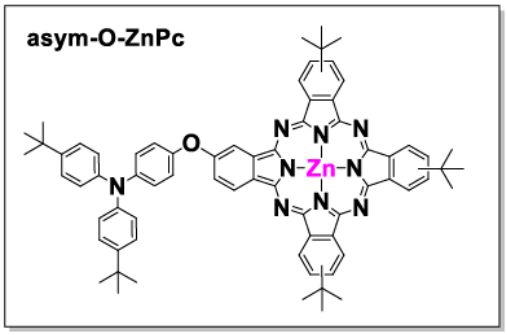
np-O-ZnPc



np-O-CuPc



asym-O-ZnPc



asym-ZnPc

