

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ELEKTRON ve ENERJİ AKTARIM MEKANİZMALARININ BOYA ile
DUYARLAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİNİN VERİMLİLİĞİ ÜZERİNE
ETKİLERİ**

Elif YILDIZ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Elif YILDIZ tarafından hazırlanan “Elektron ve Enerji Aktarım Mekanizmalarının Boya ile Duyarlaştırılmış Güneş Pillerinin Verimliliği Üzerine Etkileri” adlı tez çalışması 22/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Aytunç ATEŞ
Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mustafa HAYVALI
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Barış AKAOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ferdi KARADAŞ
Bilkent Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

22.02.2019



Elif YILDIZ

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTRON ve ENERJİ AKTARIM MEKANİZMALARININ BOYA ile
DUYARLAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİNİN VERİMLİLİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Elif YILDIZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

Bu tez çalışmasında, elektron ve enerji transfer mekanizmalarının boya ile duyarlaştırılmış güneş pili (DSSC) verimliliğine etkileri ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırılmıştır. DSSC yapılarında fotoduyarlı boya olarak katekol bağlayıcı grubu içeren Bordiprometen (BODIPY) boya molekülleri kullanılmıştır. Sentezlenen boya moleküllerinde, aktif bağlayıcı grup pozisyonunun, konjuge bağ uzunluğunun, elektron verici grupların ve molekül simetrisinin yük transfer dinamiklerine etkileri hem çözücü ortamında hemde yarıiletken oksit tabaka üzerindeki sistematik olarak incelenmiştir. Fotoduyarlı boya molekülleri ile oluşturulan DSSC'lerin fotovoltaj performansları, gelen fotonun yük taşıyıcısına dönüşüm verimleri (IPCE) ve I-V ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

Tez çalışmasında kullanılan boya molekülleri kendi içinde sistematik olması açısından iki gruba ayrılmıştır. Birinci grup boya moleküllerinde uzun konjugasyona sahip bağlayıcı grubun, moleküler rotasyonu engellemeyecek pozisyonlara bağlanması ile en yüksek fotovoltaj performans elde edilmiştir. İkinci grup boya moleküllerinden asimetric yapıya ve elektron verici özelliği düşük olan yan gruba sahip boya molekülünde en uzun uyarılmış seviye ömrü ve yarıiletken oksitin iletkenlik bandına en hızlı yük transferi gözlenmiştir. Ayrıca, molekülde bağlayıcı grup sayısının artışının pil performansında azalmaya neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri, boya moleküllerinin uyarılmış seviye ömürlerinin aktif bağlayıcı grup pozisyonunun, molekülün konjugasyon uzunluğunun, elektron verici yan grubun ve molekül simetrisinin değiştirilmesiyle pil hücrelerinin fotovoltaj performanslarının kontrol edilebildiğini göstermiştir. Üretilen pil hücrelerinde akım yoğunluğunu artırmak amacıyla yarıiletken oksit tabaka kaplı elektrotlar farklı çizgi genişliğinde femtosaniye lazer ile aşındırılmış ve en yüksek pil performansı gösteren boya ile kaplanarak elektron aktarım dinamiklerine etkileri incelenmiştir. Lazer ablasyon tekniği ile aşındırılmış elektrotlar ile yapılan pillerin verimlerinin de artırıldığı gözlenmiştir.

Şubat 2019, 96 sayfa

Anahtar Kelimeler: Boya ile Duyarlaştırılmış Güneş Pilleri, BODIPY, Ultra hızlı Pompa-Gözlem Spektroskopisi

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE EFFECTS of ELECTRON and ENERGY TRANSFER MECHANISMS on the
EFFICIENCY of DYES SENSITIZED SOLAR CELLS

Elif YILDIZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

In this thesis, the effects of electron and energy transfer mechanisms on efficiency of dye sensitized solar cell (DSSC) were investigated by using ultrafast pump-probe spectroscopy technique. Bordiprometen (BODIPY) dye molecules containing a catechol binding group were used as a sensitizer dye in DSSC structures. In the synthesized dye molecules, the effects of active binding group position, conjugate bond length, electron donor groups and molecular symmetry on charge transfer dynamics were investigated systematically both in solvent environment and on semiconductor oxide layer. The photovoltaic performances of DSSCs fabricated with photo-sensitive dye molecules were evaluated by the incident photon to current conversion efficiency (IPCE) and I-V measurements.

The dye molecules used in the thesis study were divided into two groups in terms of being systematic. In the first group of the dye molecules, the highest photovoltaic performance was achieved by binding the long conjugated anchoring group to the positions that would not prevent molecular rotation. In the second group dye molecules, the longest excited state lifetime in solvent environment and fastest electron injection rate to conduction band of semiconductor was observed for the dye molecule having lower electron donating substituent and asymmetrical dye structure. In addition, it was concluded that the increase in the number of anchoring groups in the molecule caused a decrease in the cell performance. The ultrafast pump-probe spectroscopy experiments have shown that the photovoltaic performance of the cells can be controlled by altering the excited state lifetime, position of the active anchoring group, conjugation length of the molecule, electron donor moiety and molecular symmetry. In an attempt to increase the current density in the fabricated cell, semiconductor oxide layer coated electrodes were ablated with different line width by laser ablation technique and their effects on electron transfer dynamics were investigated by coated with the dye demonstrating the best photovoltaic performance.

February 2019, 96pages

Key Words: Dye Sensitized Solar Cell, BODIPY, Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Birlikte çalışmaya başladığım günden itibaren bilgilerimi ve tecrübelerini esirgmeden paylaşan, araştırmalarımaya yön veren, tez çalışmalarımın yürütülmesi sırasında ilgisini ve desteğini esirgemeyendanişman hocam Sayın Prof. Dr. Halime Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), araştırma grubuna geldiğim günden itibaren tüm çalışmalarımada beni destekleyen ve paylaştığı tecrübeleriyle hem hayatıma hem de araştırmalarımaya değer katan Sayın Prof. Dr. Ayhan ELMALI' ya (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalışması kapsamında incelediğim boya malzemelerini dizayn eden ve sentezleyen, malzemelerin kimyasal özellikleri hakkındaki bilgilerimi büyük bir ilgiyle benimle paylaşan ve tezimin oluşmasında oldukça büyük emeği geçen Sayın Prof. Dr. Mustafa HAYVALI' ya (Ankara Üniversitesi KimyaAnabilim Dalı) ve Araş. Gör. Dr. Gökhan SEVİNÇ'e (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerimi benimle paylaşan, kendilerine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyençok kıymetli çalışma arkadaşlarım Sayın Araş. Gör. Dr. Ahmet KARATAY'a (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Dr. Betül KÜÇÜKÖZ'e (Chalmers University and Technology) ve Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm arkadaşlarıma göstermiş oldukları yardımlardan dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte benden desteklerini esirgemeyen kıymetli eşime ve aileme şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, "BODIPY ve/veya Aza-BODIPY Boyaları İle Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinde Elektron Aktarım Dinamiklerinin Ultrahızlı Spektroskopik Yöntemlerle Araştırılması (115F400-TÜBİTAK)" konulu proje tarafından desteklenmiştir.

Elif YILDIZ

Ankara, Şubat 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Boya Duyarlı Güneş Pilleri ve Genel Özellikleri.....	6
2.2 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Bileşenleri	6
2.2.1 Geçirgen iletken oksit tabaka (TCO)	8
2.2.2 Yarı iletken oksit malzeme	8
2.2.3 Elektrolit	9
2.2.4 Karşıtlı elektrot.....	10
2.2.5 Foto duyarlı boya	10
2.3 BODIPY Fotoduyarlı Boyaları ve Önemi	11
2.4 Elektron Aktarım Dinamikleri	13
2.4.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma	13
2.4.2 Uyarılmış durumların sonlanması.....	15
2.5 Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Elektron Aktarım Dinamikleri.....	17
2.5.1 Foto duyarlı boyanın foton soğurması	18
2.5.2 Yarıiletken oksit materyale elektron enjeksiyonu	18
2.5.3 Yarıiletken materyalde elektron taşınımı	19
2.5.4 Redoks ortamının indirgenmesi.....	19
2.5.5 Boya molekülünün yeniden oluşumu (regeneration)	19
2.5.6 Elektronun yeniden birleşimi (recombination)	20
2.6 Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Verim	23
2.6.1 Gelen fotonun yük taşıyıcısına dönüşüm verimliliği (IPCE)	25
2.6.2 Güç dönüşüm verimliliği (η)	25
3. MATERYAL YÖNTEM	28

3.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi	31
3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi	32
3.3 Elektron Transfer Mekanizmalarının Belirlenmesi	34
3.3.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopi)	35
3.3.1.1 Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi	38
3.4 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Hazırlanması	39
3.5 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonları	41
3.5.1 Pil hücrelerinin IPCE ölçümleri	42
3.5.2 Akım- potansiyel farkı (I-V) ölçümleri	45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	48
4.1 BODIPY Boyalarının Fotofiziksel Özellikleri	49
4.1.1 BODIPY boyalarının doğrusal soğurma spektrumları	49
4.1.2 BODIPY boyalarının floresans spektrumları	52
4.2 BODIPY Boyaları ile Hazırlanan Anot Elektrotların Fotofiziksel Özellikleri	54
4.2.1 BODIPY boyaları ile hazırlanan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları	55
4.3 BODIPY Boyalarının Elektron Aktarım Dinamiklerinin Belirlenmesi	63
4.3.1 Boya malzemelerinin çözücü ortamında ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçları	63
4.3.2 Boya malzemelerinin yarıiletken oksit tabaka üzerinde ultrahızlı pompa-gözlem deneyi sonuçları	67
4.4 BODIPY Boyaları ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Fotovoltaik Performanslarının Karakterizasyonu	73
4.4.1 Pil hücrelerinin IPCE ölçümleri	73
4.4.2 Pil hücrelerinin I-V karakterizasyonları	77
5. SONUÇLAR	83
KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	93

SİMGELERDİZİNİ

AM	Hava kütlesi
CHCl ₃	Kloroform
cm ²	Santimetrekare
fs	Femtosaniye
I	Işık Şiddeti
I-V	Akım-Potansiyel Fark
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
J _{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
kHz	KiloHertz
M	Molarite
µm	Mikrometre
nm	Nanometre k1
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂	Titanyumdioksit
V _{oc}	Açık Devre Potansiyel Farkı

Kısaltmalar

BODIPY	BorDipirometen
CTS	Yük Transfer Seviyesi
DSSC	Boya ile Duyarlaştırılmış Güneş Pili
ESA	Uyarılmış Durum Soğurması
FF	Dolum Faktörü
FTO	Florin Katkılı Kalay Oksit
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
IPCE	Gelen Fotonu Akıma Çevirme Etkinliği
LUMO	En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital
PCE	Güç Dönüşüm Verimi
TCO	Geçirgen İletken Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 DSSC yapısının şematik gösterimi	7
Şekil 2.2.a. Dipirometen ligandı, b. BODIPY çekirdeği.....	12
Şekil 2.3 Işığın madde ortamından geçerken doğrusal soğurumu	13
Şekil 2.4 Jablonski Diyagramı	16
Şekil 2.5 Boya duyarlı güneş pillerinde elektron transfer mekanizması.....	17
Şekil 2.6 AM0, AM1 ve AM1.5'in geçtikleri atmosfer miktarına göre farklılaşması	23
Şekil 2.7 AM0ve AM1.5 ışınım spektrumları (Heston 2009).....	24
Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi.....	32
Şekil 3.2 Floresans spektrometresinin şematik gösterimi	34
Şekil 3.3 Floresans spektrometresi.....	34
Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi	35
Şekil 3.5 Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği.....	37
Şekil 3.6 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü	38
Şekil 3.7 FTO cam üzerine Dr. Blade yöntemiyle hazırlanan tavlama öncesi TiO ₂ yapısı	39
Şekil 3.8 DSSC pil yapısı.....	40
Şekil 3.9 Lazer ablasyon tekniğinin şematik gösterimi	41
Şekil 3.10 IPCE cihazı	42
Şekil 3.11 Xe ark lambasının spektrumu	43
Şekil 3.12 Monokromatör sisteminde dalgaboyu belirlenmiş ışık.....	44
Şekil 3.13 Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı	46
Şekil 3.14 LabTrace programının ekran görüntüsü.....	47
Şekil 4.1 A1, A2 ve A3 bileşiklerinin CHCl ₃ çözücü içerisindeki doğrusal soğurma spektrumları	49
Şekil 4.2 B1, B2, B3 ve B4 bileşiklerinin CHCl ₃ çözücü içerisindeki doğrusal soğurma spektrumları	51
Şekil 4.3 A1, A2 ve A3 BODIPY boyaalarının CHCl ₃ çözücü ortamında floresans spektrumu	52
Şekil 4.4 B1, B2, B3 ve B4 BODIPY boyaalarının THF çözücü ortamında floresans spektrumu	54

Şekil 4.5.a Tarama yapılmamış b. 60 µm c. 40 µm ve d. 20 µm aralıkla tarama yapılmış TiO ₂ yüzeylerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri	55
Şekil 4.6 A1, A2 ve A3 boyları ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları	56
Şekil 4.7 B1, B2, B3 ve B4 boyları ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları	57
Şekil 4.8 B2 boyasının KOH içeren ve içermeyen THF çözeltilerinin soğurma spektrumu	59
Şekil 4.9 B2 boyası ile oluşturulan anot elektrotun ve elektrot üzerine KOH çözeltisi eklenmesi sonucu soğurma spektrumu.....	60
Şekil 4.10 B4 boyasının KOH içeren ve içermeyen THF çözeltilerinin soğurma spektrumu	61
Şekil 4.11 B2 boyası ile oluşturulan anot elektrotun ve elektrot üzerine KOH çözeltisi eklenmesi sonucu soğurma spektrumu.....	61
Şekil 4.12 Lazer ablasyon öncesi ve sonrasında taramasız, 20 µm, 40 µm ve 60 µm aralıklarla taranan foto anotların doğrusal soğurma spektrumları	62
Şekil 4.13 A1, A2 ve A3 BODIPY bileşiklerinin CHCl ₃ çözücü ortamında $t=0$ anında doğrusal olmayan soğurma grafiği ve 506 nm gözlem ışığında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma verilerinin değişim grafiği	64
Şekil 4.14 a. B1, b. B2, c. B3 ve d. B4 boya moleküllerinin THF çözücü ortamındazamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri.....	66
Şekil 4.15 Boya moleküllerinin THF çözücü ortamında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	67
Şekil 4.16 A1, A2 ve A3 BODIPY bileşiklerinin TiO ₂ ile oluşturulan anot elektrotlarının $t=0$ anında doğrusal olmayan soğurma grafiği ve 512 nm gözlem ışığında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma verilerinin değişim grafiği	68
Şekil 4.17 a. B1, b. B2, c. B3 ve d. B4 boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri	69
Şekil 4.18 Boya moleküllerinin TiO ₂ üzerinde dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri.....	70
Şekil 4.19 580 nm'de uyarılmış boya moleküllerinin: a.B1 (THF'de), b. B2 (THF'de) ve c.B1 (TiO ₂ üzerinde), d.B2 (TiO ₂ üzerinde) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri.....	71
Şekil 4.20 660 nm'de uyarılmış boya moleküllerinin a. B3(THF'de), b. B4 (THF'de) ve c. B3 (TiO ₂ üzerinde), d. B4 (TiO ₂ üzerinde) zamana bağlıdoğrusal olmayan soğurma grafikleri.....	71

Şekil 4.21 Taramasız ve tarama yapılan TiO_2 ve B1 boyası ile oluşturulan anot elektrotların dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan normalize soğurma spektrumu	72
Şekil 4.22 A1, A2 ve A3 boya ile oluşturulan DSSC'lerin dalgaboyuna bağlı kuantum verimliliği grafiği.....	74
Şekil 4.23 B1, B2, B3 ve B4 boya molekülleri ile oluşturulan DDSC yapılarının kuantum verim grafiği	75
Şekil 4.24 Taramasız ve tarama yapılan TiO_2 ve B1 boyası ile oluşturulan DSSC'lerin IPCE grafiği	77
Şekil 4.25 A1, A2 ve A3 boya ile oluşturulan DDSC yapılarının J-V grafiği	78
Şekil 4.26 B1, B2, B3 ve B4 boya ile oluşturulan DDSC yapılarının J-V grafiği	80
Şekil 4.27 Taramasız ve tarama yapılan TiO_2 ve B1 boyası ile oluşturulan DSSC'lerin J-V grafiği	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY boyalarının molekül şekilleri	29
Çizelge 4.1 BODIPY boyaları ile yapılan DSSC'lerin fotovoltaiik parametreleri	80
Çizelge 4.2 Taramasız ve taralı TiO ₂ ve B1 boyası ile yapılan güneş pillerinin fotovoltaiik parametreleri	82



1. GİRİŞ

Boya ile duyarlaştırılmış güneş pilleri (Dye sensitized solar cell-DSSC), fotovoltaik güneş pillerine alternatif potansiyeli olan bir teknolojidir. Hem üretimi ekonomik olduğu için, hem de üretim tekniğindeki kolaylıklarından dolayı bu konudaki bilimsel çalışmalar son yıllarda oldukça artmıştır. Fotovoltaik güneş pillerinde ışığın soğurulması ve yük taşıyıcı iletimini yarı iletken malzeme yaparken, DSSC sistemlerinde bu iki fonksiyon birbirinden ayrılmıştır. Geniş bant aralığına sahip titanyumdioksit(TiO_2) , kalayoksit (SnO_2) veya çinkooksit (ZnO) gibi yarı iletken metaloksitnanoparçacıklara tutturulmuş foto duyarlı boya molekülleri ışık soğurulmasını gerçekleştirirken, yük taşıyıcı iletimi yarı iletkenin iletim bandı ile yük toplayıcı elektrot arasında gerçekleşir. Elektrot üzerinde biriken yük dış devre aracılığı ile karşıt elektroda iletilir ve elektronlar buradan elektrolit materyali aracılığı ile uyarılmış boya molekülünün taban seviyesine geri döner. DSSC hücrelerinin ışık soğurumu ve güç dönüştürme etkinliklerini artırmaya yönelik bilimsel çalışmaların bazıları yarı iletken nano parçacıklar, bazıları yük toplayıcı elektrot, bazıları ise foto duyarlı moleküller üzerine odaklanmaktadır. Bu tez kapsamında foto duyarlı boya molekülleri ve yarıiletken oksit tabaka morfolojisi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

DSSC yapılarında foto duyarlı boya molekülleri olarak genellikle Rutenyum (Ru) ve diğer soy metalleri (Ir, Pt) içeren metal kompleksleri kullanılmaktadır. Fakat soy metallerin pahalı oluşları (Singh vd. 2014) ve zor saflaştırılmaları (Peter vd. 2003) nedeniyle DSSC sistemlerinde kullanımlarında sorunlar oluşturmaktadırlar. Molekül yapılarındaki çeşitlilik, yüksek foton soğurma katsayıları, basit ve pahalı olmayan sentezleri ve çevresel faktörlerden dolayı organik boyalar soy metal komplekslerine alternatif moleküllerdir. Bu nedenle yeni, DSSC verimliliği artıracak yüksek ışık duyarlılığına sahip organik boyaların araştırılması son yılların popüler araştırma konularındandır (Horiuchi vd. 2004, Kim vd. 2006, Hagberg vd. 2006). Organik boyalar arasında Bordipirometen (BODIPY) molekülleri, yüksek soğurma katsayıları ($\epsilon > 70000 M^{-1}cm^{-1}$), ışığın yaklaşık kırmızı bölgesinde (gün ışığında en yoğun bulunan dalga boyları) soğurma yapmalarısayesinde öne çıkmaktadırlar (Loudet ve Burgess 2007,

Ulrich vd. 2008). Ayrıca soğurma dalga boyları ve birçok karakteristiklerinin eklenen yan gruplar ile değiştirilebilmeleri gibi çarpıcı fotofiziksel özelliklerine sahiptirler (Gräf vd. 2013). DSSC hücrelerinde kullanılmak üzere optimize edilmiş yeni BODIPY moleküllerinin keşfedilmesine yönelik bilimsel çalışmalara son yıllarda rastlanmasına karşın bu çalışmalar son derece azdır (Kolemen vd. 2011, Lu vd. 2016, Mao vd. 2015). Bu tez çalışmasının amacı, çeşitli fonksiyonel grupların farklı kimyasal bağlarla bağlanması ile soğurma ve emisyon dalga boyları kolaylıkla ayarlanabilen BODIPY bileşiklerinde, elektron aktarım dinamiklerinin DSSC performanslarına etkilerinin araştırılması ve bu sayede geliştirilecek yeni boya molekülleri için stratejiler ortaya koymaktır.

DSSC yapısında kullanılmak üzere literatürde ilk fotoduyarlı BODIPY boya molekülü, mezo konumunda metoksifenil grubu elektron verici ve BODIPY çekirdeği alıcı olarak (D- π -A) Hattori ve arkadaşları tarafından (2005) sentezlenmiştir. Elektron verici grubun varlığında, kısa ömürlü yük ayrışım seviyesinden geri elektron transferi nedeniyle molekülün uyarılmış seviye ömrünün azalması sonucu DSSC güç dönüşüm veriminin (Power conversion efficiency-PCE) azaldığı gözlenmiştir.

Sonraki çalışmada, bağlayıcı grup olarak siyano ve karboksilik asidin BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna, elektron verici trifenilamin (TFA) grupların C3 ve C5 pozisyonlara bağlanmasıyla molekülün soğurma bandı kırmızı bölgeye kaydırılmıştır. Oluşturulan DSSC'lerin yapısal optimizasyonu için boya moleküllerinin yarıiletken oksit tabaka üzerinde toplanmasının azaltılması ve uyarılmış seviyenin yük dağılım yöneliminin artırılması ile daha iyi verimlilik elde edildiği sonucuna varılmıştır (Erten-Ela vd. 2008).

BODIPY molekülünün çok iyi ışık toplayan anten olarak kullanımı, Lee ve arkadaşlarına (2009) bu molekülü çinko-porfirin ile birleştirerek DSSC yapısında uygulama fikrini vermiştir. Çünkü BODIPY molekülü çinko porfirin molekülünün görünür spektrumda soğurmadığı mavi-yeşil bölgesini soğurmaktadır. Işık toplama

kapasitesi artırıldığından üçlü boya molekülünün, BODIPY içermeyen ikili moleküle (çinko-porfirin) göre daha yüksek akım yoğunluğu değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Bağlayıcı grubun verimliliğe etkisini araştırmak amacıyla Geng vd. (2013), BODIPY çekirdeğinin 2,6 pozisyonlarına karboksilik asit ve siyanoasetik asit gruplarını bağlayarak yük transfer dinamiklerini ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniğiyle incelemiştir. Siyanoasetik asit bağlayıcı grup içeren BODIPY boyasıyla oluşturulan DSSC'nin daha yüksek fotoakım ürettiği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni, elektrolit ve boya molekülü arasındaki hızlı yük transferi ve boya molekülünün daha geniş bölgede soğurma yapması olduğu belirtilmiştir.

Nikeloksit (NiO) tabanlı, siyanoasetik asit bağlayıcı grupları içeren BODIPY foto duyarlı molekülleri ile oluşturulan DSSC yapılarında, yarıiletken oksit tabakaya hızlı yük transferinin daha iyi güç dönüşüm verimliliği ile sonuçlandığı görülmüştür (Summers vd. 2016).

Farklı özellikte elektron verici yan gruplara ve siyanoakrilik asit bağlayıcı gruplara sahip BODIPY moleküllerinde (D-A- π -A) konjugasyon noktası olarak furan seçilmesi, tüm molekülde elektronun delokalizasyonuna imkân tanımaktadır (Mao vd. 2017). Bu sonuç, molekülde ışık toplama kapasitesini ve dolayısıyla akım yoğunluğunda artışı meydana getirmektedir. Deneysel sonuçlar farklı özelliğe sahip bağlayıcı grupların, moleküller konjugasyonun ve yük aktarım dinamiklerinin fotovoltaj performans üzerinde çok önemli rol oynadığını göstermektedir.

Yukarıda yapılan literatür taramasında görülüyor ki, DSSC uygulamaları için çalışılan BODIPY boya moleküllerinin C2, C6 ve C8 pozisyonlarında bağlayıcı grup olarak genellikle siyanoasetik asit, karboksilik asit ve siyanoakrilik asit kullanılmıştır. Bu tez çalışması ile literatürde ilk defa katekol bağlayıcı gruplara sahip BODIPY boyaları ile duyarlaştırılmış DSSC hücrelerinde elektron aktarım dinamikleri sistematik olarak ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Katekol grupları,

TiO₂ molekülleri ile bağ yaparak molekülde şelat (chelating) veya köprü (bridging) yapılarının oluşumuna imkân sağlamaktadır. Bu bağlanma yapısı ile boya molekülünün uyarılması sonucu elektronun doğrudan TiO₂'nin iletkenlik bandına geçişi tetiklediği bilinmektedir.

Araştırma grubumuzun bu zamana kadar yapmış olduğu çalışmalarda, farklı uygulama alanlarına sahip BODIPY moleküllerinin fotofiziksel özellikleri araştırılmıştır. BODIPY bileşiklerinde, moleküllerin konjuge bağ uzunluğunun ve farklı elektron verici özelliğe sahip yan grupların, molekülde meydana getirebileceği spektral değişiklikler ve yük transfer dinamiklerine etkileri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Elde edilen deneyimler ve bilgiler doğrultusunda, bu tez çalışmasında iki farklı BODIPY foto duyarlı boya grubu kullanılarak elektron ve/veya enerji transfer mekanizmalarının pil verimliliği üzerine etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Birinci grup boya moleküllerinde aktif bağlayıcı katekol grubu BODIPY çekirdeğinin mezo konumunda bulunan fenil halkasına doğrudan ve Schiff bazı ile konjugasyonu uzatılarak bağlanmıştır. Bu boya moleküllerinde hem bağlayıcı grubun pozisyonu hem de mezo konumundaki sübsite grubun konjugasyonu değiştirilerek, soğurma, floresans ve yük transfer dinamiklerine etkileri araştırılmıştır. Ardından foto duyarlı boyaların TiO₂ yarıiletken oksit tabakaya tutunması sonucu anot elektrotlar oluşturulmuş ve yük transfer dinamikleri incelenmiştir. Elektron transfer mekanizmalarının fotoanot elektrotlarla oluşturulan güneş pillerinin verimliliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Birinci grup boya moleküllerinde, bağlayıcı grubun konjugasyonun uzun olması ile molekül içi yük transferinden dolayı uyarılmış seviye ömrünün hızlı sönümlenmesine neden olduğu gözlenmiştir. BODIPY çekirdeğinin uzun konjugasyona sahip yan grubunun 3,4 pozisyonlarında katekol grubu içeren boya ile oluşturulan pil hücrelerinde en yüksek güç dönüşüm verimi elde edilmiştir. Bu nedenle, ikinci grup boya moleküllerinde konjugasyonu uzun olan katekol bağlayıcı gruplar kullanılmıştır.

İkinci grup foto duyarlı boyalara, farklı elektron verici özelliğe sahip yan grupların dahil edilmesiyle boya molekülüne fonksiyonel yapı kazandırılmıştır. Bağlayıcı gruplar BODIPY çekirdeğinin hem C3 hem de C3 ve C5 pozisyonlarına Knoevenagel reaksiyonu

ile bağlanmıştır. Çalışılan boya moleküllerinde hem elektron verici grubun özelliği, hem de bağlayıcı grupların sayılarının değiştirilmesiyle özgün simetrik ve asimetrik BODIPY boya molekülleri dizayn edilip sentezlenmiştir.

Son yıllarda yeni boya moleküllerinin dizaynının yanı sıra, DSSC yapılarının geliştirilerek pil verimliliğine etkilerinin araştırılması da yoğun olarak çalışılmaktadır. Fotoanot materyalinin ışık toplama kapasitesinin artırılması, DSSC uygulamaları için önemli araştırma konuları arasındadır. Bu zamana kadar, fotonik kristaller (Xie vd. 2015), plazmonik etkiler (Ding vd. 2011) ve çeşitli mikro/nano yapıların fabrikasyonu (Kim vd. 2012) gibi ışığı tuzaklayıcı birçok mekanizma geliştirilmiştir. Yarıiletken oksit tabaka yüzeyinde meydana getirilen pürüzlülük yüzey alanını artıracığından dolayı daha fazla boya molekülünün tutunmasına imkan sunmaktadır. Bu tez çalışmasında, boya molekülünün tutunma kapasitesini artırmak amacıyla TiO₂ yüzeyi, femtosaniyelazer ablasyon tekniği kullanılarak belirli çizgi aralıklarında aşındırılmıştır. En yüksek güç dönüşüm verimi gösteren boya molekülü, farklı tarama alanlarına sahip elektrot yüzeylerine kaplanmış ve uyarılmış seviye ömürlerinin pil performansına etkileri pompa gözlem spektroskopisi deneyleri ile araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

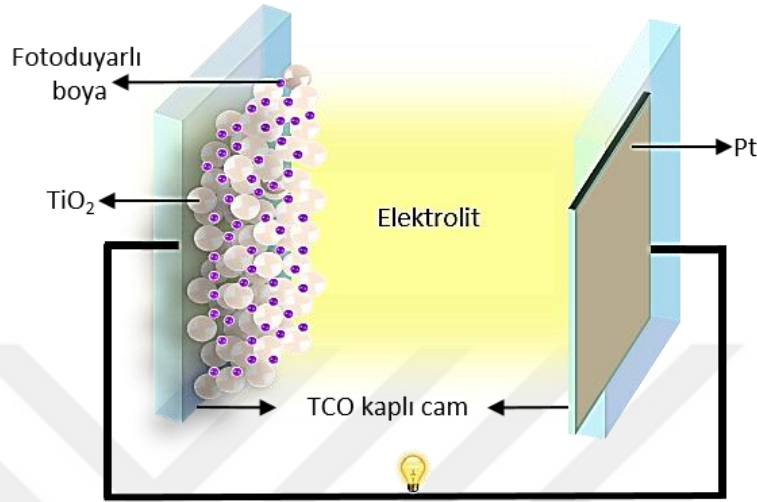
2.1 Boya Duyarlı Güneş Pilleri ve Genel Özellikleri

Günümüzde teknolojinin en önemli sorunlarından birisi gittikçe artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için fosil yakıtlarına alternatif yenilenebilir enerji kaynakları üretmektir. Bunun için güneş en ucuz ve en temiz enerji kaynağıdır. Bu sorunun en iyi çözümü güneş enerjisini kullanarak enerji üreten fotovoltaik teknolojiler olarak görünmektedir. Ticari olarak var olan fotovoltaik teknolojiler, yüksek bütçelerle üretilen inorganik malzemeler üzerine kurulmuşlardır. Bu inorganik malzemelerin bazılarının (CdTe gibi) hem toksik, hem de az bulunur olması da fotovoltaik teknolojilerin dezavantajları arasındadır. O'Regan ve Gratzel'in öncü çalışmaları ile (O'Regan vd. 1991) düşük maliyetli ve çevresel duyarlı bir teknoloji olan DSSC'ler fotovoltaik teknolojilere alternatif olarak çok yoğun bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. İlk çalışmadan bu yana, DSSC'ler güneş ışığını elektrığedönüştürme verimliliği, düşük malzeme maliyeti ve dış ortam koşullarında büyük ölçekli potansiyel uygulamalarından dolayı yeni nesil sürdürülebilir fotovoltaik cihazlar olarak büyük ilgi görmüştür. Bu avantajları göz önünde bulundurarak, DSSC'ler, büyük ölçekli güneş enerjisi dönüşüm sistemlerinde kullanılabilecek uygun bir aday olma potansiyeline sahiptir.

2.2 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Bileşenleri

Basit bir DSSC yapısının bileşenlerinin şematik gösterimi şekil 2.1'de verildiği gibidir. Şekilde gösterilen DSSC konfigürasyonu beş bölümden oluşmaktadır. 1) Bir cam altta, geçirgen iletken oksit (Transparent Conducting Oxide-TCO) tabaka ile kaplanır. TCO için genellikle indiyum katkılı kalay oksit (Indium Doped Tin Oxide-ITO) veya flor katkılı kalay oksit (Fluorine Doped Tin Oxide-FTO) kullanılır. 2) Elektronik iletkenliği sağlamak için TCO üzerine TiO_2 nano parçacıklardan oluşan gözenekli oksit birtabaka kaplanır. Bu tabakanın film kalınlığı yaklaşık 10 μm , nanoparçacık çapı ise yaklaşık 10-30 nm civarındadır. Gözeneklilik % 50-60 arasındadır. 3) Bu nanokristal gözenekli

TiO₂film üzerine foto duyarlı boya malzemesi kaplanır. 4) Hücre içerisine iyodür/triiodür (I⁻/I₃⁻) redoks çiftinden oluşan elektrolit enjekte edilir. 5) Karşıt elektrot olarak da genellikle iletken oksit cam üzerine platin veya karbon kaplanır.



Şekil 2.1 DSSC yapısının şematik gösterimi

DSSC yapısının şekil 2.1’de gösterilen işleyiş mekanizması şu şekilde anlatılabilir: Foto duyarlı boya molekülü, güneşten gelen fotonu soğurduğunda molekülün taban seviyesinde bulunan elektron, molekülün uyarılmış enerji seviyesine geçer. Uyarılmış durumdaki boya elektronu yarı iletkeninin iletkenlik bandına aktarılır. Aktarılan elektron yarı iletkenden iletken cam üzerine, buradan da karşıt elektrota geçer. Karşıt elektrota geçen elektron, burada elektron taşıyıcıyı indirgeyerek yükseltgenmiş olan fotoduyarlı boyayı tekrar orjinal durumuna getirir. Bu şekilde devre tamamlanır. Oluşturulan pillerin açık devre potansiyel farkı, yarıiletken oksit materyalin Fermi enerjisi ile elektron taşıyan elektrolitin redoks potansiyeli arasındaki enerji farkına bağlıdır.

İdeal bir DSSC hücresi yaklaşık 900 nm’den daha küçük dalga boylarının neredeyse tamamını soğurmalıdır. Buna ek olarak, boyanın soğurduğu fotonlarla uyarılan elektronlar, kayıp olmadan yarı iletkenin iletkenlik bandına aktarılmalıdır. Ayrıca yaklaşık 20 yıl ışığa maruz kalarak çalışabilmesi için en az 10⁸ redoks dönüşümüne

dayanabilmesi gerekmektedir. Bu şartların sağlanabilmesi için literatürde DSSC'lerin bileşenlerinin (geçirgen iletken oksit tabaka, yarı iletken oksit malzeme, algılayıcı boya, elektrolit ve karşıt elektrot) performanslarını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmış ve hala yapılmaktadır. Ayrıca, bir bütün olarak DSSC'lerin performanslarının artırılması için son birkaç yılda elektron aktarım dinamikleri ve DSSC'lerin bileşenlerinin bu dinamiklere etkileri de çalışılmaya başlanmıştır (Pendit vd. 2013, Hsu vd. 2014 ve Omato vd. 2015). İdeal bir DSSC yapısını oluşturan bileşenlerin genel özellikleri aşağıda tanımlanmıştır.

2.2.1 Geçirgen iletken oksit tabaka (TCO)

Genellikle cam alttaş üzerine kaplanan TCO tabaka, güneş ışığını aktif alana iletebilmek için oldukça geçirgen olmalıdır (>%80) (Han vd. 2005). Etkili ve kayıpsız yük transferi için TCO malzemesi oldukça önemlidir. TCO tabakası olarak genellikle FTO ve ITO malzemeleri tercih edilir. FTO malzemeleri yüksek sıcaklıklarda ITO' dan daha iyi termal iletkenlik gösterirler (Kawashimavd. 2004). TiO_2 nanoparçacıklarının kristallenmesi için 450-500 °C sıcaklıkta tavlama işlemi yapılırken ITO' nun direnci (sheet resistance) arttığı için DSSC' nin enerji güç dönüşüm verimliliğini etkilemektedir. Buna rağmen FTO' nun direnci 500 °C sıcaklığa kadar sabit kalmaktadır. FTO malzemeleri hem iletkenlik, hem de termal direnç kararlılıkları sebebi ile DSSC' ler için en çok tercih edilen malzemelerdir. FTO' nun direnci, pil hücresinin seri direncini ve ışık soğurumunun kontrolü için geçirgenliği etkilemektedir. Bunun yanı sıra daha düşük FTO direnci daha kalın FTO tabakasına ihtiyaç duyar, bu durum ışık geçirgenliğinin ve dolayısıyla pil veriminin azalmasına neden olmaktadır (Yamanaka vd. 2005). Bu tez çalışmasında TCO tabaka olarak FTO kaplı camlar kullanılmıştır.

2.2.2 Yarı iletken oksit malzeme

Fotonun akıma dönüşme özelliğini artırmak için TiO_2 (Hagfelt vd. 1992), SnO_2 (Bedja vd. 1994), Fe_2O_3 (Björksen vd. 1994), ZnO (Hoyer vd. 1995, Rensma vd. 1997), CdS ve

CdSe (Hodes vd. 1992) gibi farklı yarıiletken nanoparçacıklar çalışılmıştır. DSSC'lerin etkinlikleri yarı iletkenin kristallenmesine, morfolojisine, yüzey alanına ve dolayısı ile elektron transfer oranlarına bağlılık göstermektedir. DSSC'ler için potansiyel elektron alıcı olarak incelenmiş olan birçok geniş bantlı yarıiletken oksit malzemeler arasında TiO_2 nanoparçacıklar, DSSC'ler için en iyi performans gösteren yarı iletken malzeme olarak seçilmişlerdir(Vlachopoulos vd. 1988, Baraton 2011). TiO_2 'nin seçilme sebeplerinden bazıları kimyasal kararlılığı, bol bulunması, toksik olmaması,ucuz olması, biyolojik uyumluluğu, sağlık ürünlerinde ve boyalarda kullanılıyor olmasıdır. TiO_2 'ler anataz nanokristal formların yüzey alanı, pürüzlülük, transparanlık ve film kalınlığının optimizasyonu ile en iyi verimliliği sağlamaktadır. Ayrıca TiO_2 , geniş bant aralığı, geniş yüzey alanı ile nanopürüzlü yapısı ve sırasıyla elektrolit ve boya ile uygun en düşük-en yüksek orbitallerin hizalaması nedeniyle tercih edilen yarıiletkendir. Bu tez çalışmasında yarıiletken materyali olarak transparan özelliğe sahip TiO_2 kullanılmıştır.

2.2.3 Elektrolit

Elektrolitler, elektronların yarıiletkenin iletim bandına ulaşmasından sonra boyanın verdiği elektronu yeniden kazanmasını sağlamak için ara ortam olarak kullanılır. Organik çözücü tabanlı sıvı elektrolitler, yüksek iyonik iletim ve kendine özgü ara yüzey iletim özelliklerinden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedirler (Narayan, 2012). Kullanılacak elektrolitlerin; (i) hızlı elektron aktarımı için yüksek elektriksel iletim ve düşük viskozite, (ii) karşıt elektrot ve nanoyapılı yarıiletken ile iyi bir ara yüzey iletimi, (iii) görünür bölgedeki ışığı soğurmaması gibi özelliklere sahip olmaları önemlidir.

Sıvı elektrolit, redoks çifti olan bir çözücü ve bir yada daha fazla katkıdan oluşur. DSSC'de kullanım için daha önceden araştırılmış olan I^-/I_3^- , Br^-/Br_2 (Wang vd. 2005), $(SCN)_2/SCN^-$, $(SeCN)_2/SeCN^-$ (Wang vd. 2005, Bergeron vd. 2005) içeren redoks çiftleri kullanılmaktadır. DSSC'de genellikle TiO_2 foto elektrotu ve karşıt elektrot arasında aracı (mediator) olarak, I^-/I_3^- redoks iyonları içeren sıvı elektrolitler

kullanılmaktadır. Foton-akım çevriminde diğer redoks çiftleri I/I_3^- 'e göre daha düşük verime sahiptir(Wu vd. 2008). Bu tez çalışmasında I/I_3^- redoks iyonları içeren sıvı elektrolit kullanılmıştır.

2.2.4 Karşıt elektrot

Karşıt elektrotlar yükseltgenmiş elektrolitin kaybettiği elektronları geri almasını sağlar. Ancak verimli yük transferi için karşıt elektrot yüksek katalizör aktifliği ve yüksek elektriksel iletkenliği göstermelidir (Gao vd. 2012), ayrıca kullanılan katalizör indirgenme reaksiyonunu hızlandırmalıdır. Bu nedenlerden dolayı platin en çok tercih edilen katalizördür. Platin I_3^- indirgenmesinde yüksek akım yoğunluğu değişimi (high exchange current density), iyi katalizör aktifliği ve geçirgenliğinin yüksek olması nedeniyle karşıt elektrot olarak üstün özelliklere sahiptir. Karşıt elektrot performansı TCO alttaş üzerindeki platinin kaplanma metotlarına bağlıdır. Bu metotlar örneğin; elektriksel kaplama (electrodeposition) (Tsekouras vd. 2008), buharlaştırma ile kaplama (vapor deposition) (Khelashvili vd. 2006), sıçratma ile kaplama (sputtering)(Fang vd. 2004) ve ekran boyamadır (screen printing). Platine alternatif olarak karbon, grafen ve iletken polimer malzemeler karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Karbonun düşük maliyetli bir alternatif olması son zamanlarda onun sıkça tercih edilmesine neden olmaktadır. Karbon etkin iletkenlik ve ısıya dayanıklılığına ek olarak I_3^- indirgenmesi için aşınma direnci ve elektrokatalizör aktiflik gibi özelliklere de sahiptir (Kay vd. 1996). Bu tez çalışmasında amorf karbon, sıvı grafit ve platin karşıt elektrot denenmiş ve iyi etkisinden dolayı pil hücrelerinde karşıt elektrot olarak platin kullanılmıştır.

2.2.5 Foto duyarlı boya

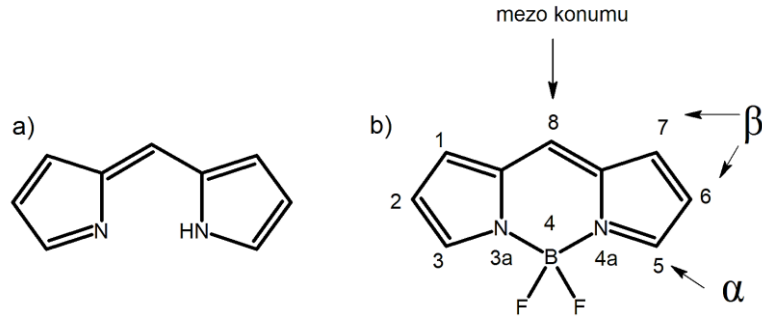
Etkin bir DSSC için foto duyarlı boyanın bağlayıcı grupları sayesinde yarı iletken oksit nano parçacık yüzeyine iyi tutunması, görünür bölge dalga boylarında soğurmasının oldukça yüksek olması, uyarılmış durum enerji seviyesinin kullanılan yarı iletkenin iletkenlik bandına göre uygun olması gerekmektedir (Suhaimi vd. 2015). DSSC'lerin

performanslarını etkileyen en önemli faktör foto duyarlı boyanın moleküler yapısıdır. Foto duyarlı boya olarak ftalosiyanın (Gribabu vd. 2013), kumarin 343 (Hara vd. 2003), karboksi antrasen türevleri ve porfirinler (Imhori vd. 2009) gibi farklı boyalar kullanılmıştır. Buna rağmen en iyi foto duyarlılık geçiş metal komplekslerinden elde edilmiştir.

Işığın iyi soğurması, uyarılmış enerji seviyesinin uzun ömrü ve metalden liganda yük transferi gibi özelliklerinden dolayı Ru(II) kompleksi DSSC yapılarında en etkili boya olarak belirlenmiştir. Rutenyum bipiridil kompleksleri mükemmel foto duyarlı moleküllerdir çünkü oksitlenmiş Ru(III)'ün uzun süreli kimyasal kararlılığı ve uzun uyarılmış seviye ömrü vardır. Geleneksel DSSC'lerde kullanılan standart boya ise tris(2,2'-bipiridil-4,4'-karboksilat)rutenyum(II) (N3) boyasıdır (Wei 2010). Bir başka ümit verici boya ise "siyah boya" olarak adlandırılan tri(siyano-2,2',2''-terpiridil-4,4',4''-trikarboksilat) Ru(II)'dir ve soğurma bandı N3'ün bandından 100 nm daha kırmızı bölgeye doğru genişlemiştir. Bu nedenle birçok araştırmacı Ru bipiridil komplekslerini foto duyarlı molekül olarak çalışmışlardır.

2.3 BODIPY Fotoduyarlı Boyaları ve Önemi

Dipirometen ligandlarının bordiflorür komplekslerine bordipirometen (BODIPY) bileşikleri adı verilmektedir (Şekil 2.2). BODIPY bileşiklerinin sentezi ilk olarak Treibs ve Kreuzer (1968) tarafından yapılmıştır. BODIPY bileşikleri ışığa ve kimyasal bileşiklere karşı son derece duyarlı moleküllerdir. Bu bileşikler, görünür bölgedeki yüksek soğurma katsayıları ($\epsilon > 70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ile güçlü soğurma yapımları ve yüksek kuantum verimlilikleri ile etkin floresans özelliği gibi birçok çarpıcı karakteristikleri sayesinde son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yerini almaktadır.



Şekil 2.2.a.Dipirometen ligandı, b. BODIPY çekirdeği

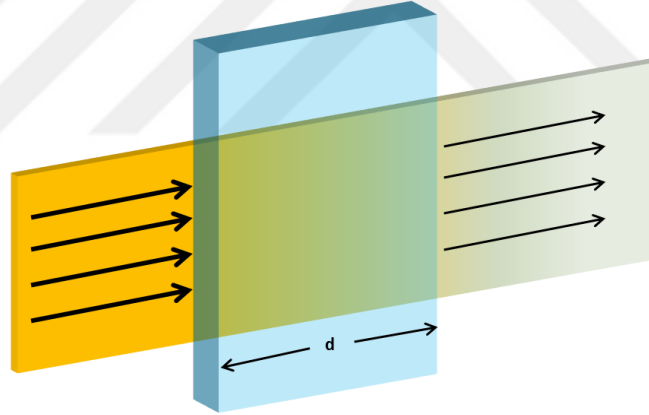
BODIPY çekirdeğinin soğurma ve floresans özelliklerinin ortamın pH ve polaritesinden kolay kolay etkilenmediği bilinse de, çekirdeğe bağlanan yan grupla birlikte molekülde belirgin fotofiziksel değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler yan grupla çekirdek arasındaki elektron aktarım dinamiklerini etkileyeceğinden çekirdeğe bağlanan yan grubun elektron alıcı/verici özelliğine ve konjuge bağ uzunluğuna önemli ölçüde bağlıdır. BODIPY çekirdeğine bağlanabilecek aktif yan grupların pozisyonları şekil 2.2'de verildiği gibidir. BODIPY molekülleri için C8 pozisyonu (mezo) üzerlerinde en çok çalışma yapılan pozisyonudur. Bu pozisyona bağlanan elektron alıcı/verici veya konjugasyonlu yan gruplar molekülün soğurma ya da emisyon spektrumunda ciddi kaymalara neden olmaz. BODIPY bileşiklerinde çekirdeğin merkezine (C2 ve C6) yan grupların bağlanması ile soğurma spektrumu genişleyerek hafif kırmızı bölgeye kaymalar gerçekleşir. Ayrıca bu pozisyonlara ağır atomların bağlanması molekülde triplet seviyelerinin oluşumunu sağlamaktadır. BODIPY çekirdeğinin α pozisyonlarına (C3 ve C5) bağlanan yan gruplar molekülün soğurma ve emisyon spektrumunu belirgin biçimde kırmızıya kaydırmaktadır. BODIPY çekirdeğinin aktif sekiz pozisyonuna bağlanan yan gruplarla fotofiziksel özelliklerinin kolay değişimi sayesinde bu moleküller birçok uygulama alanında kullanılmak üzere sentezlenmiştir. BODIPY bileşikleri, ışığa duyarlılığı ile ışık toplayan antenler, görünür bölgede güçlü emisyon spektrumu sayesinde biyogörüntüleme (Loudet ve Burgess 2007), biyofloresans problemleri ve lazer boya için pigment yapımı gibi geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Son sekiz yılda çok çeşitli BODIPY molekülleri dizayn edilip sentezlenmesine rağmen, bu

moleküllerin fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilirliğini araştıran çalışmalar oldukça sınırlıdır(Singh vd. 2014, Mao vd. 2016).

2.4 Elektron Aktarım Dinamikleri

2.4.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma

Belirli geçirgenliğe sahip bir malzemenin taban seviye elektronlarını herhangi bir uyarılmış seviyeye çıkarabilecek kadar enerjiye sahip bir ışıma gönderildiğinde, malzeme ışımının bir kısmını soğururken geri kalan kısmını geçirir. Işımanın malzeme tarafından bu şekilde soğurumu doğrusal soğurma olarak adlandırılmaktadır. Şekil2.3’de gösterildiği gibid kalınlığına sahip saydam bir malzeme üzerine başlangıç şiddeti belli olan bir ışık gönderildiğinde malzemedan geçen ışık şiddeti azalmaktadır.



Şekil 2.3 Işığın madde ortamından geçerken doğrusal soğurumu

Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti I_0 olmak üzere, malzemedan çıkan ışığın şiddeti I Beer Lambert Yasası ile hesaplanır:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.1)$$

Burada I_0 malzemeye gelen ışığın şiddeti, I malzemedan çıkan ışığın şiddeti, α doğrusal soğurma katsayısı ve d malzemenin kalınlığıdır. Doğrusal soğurma katsayısı (α) malzeme üzerine düşük şiddetlerde düşürülen bir ışına verdiği tepki olarak tanımlanabilir. Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti malzemedeki doğrusal olmayan optik tepkiler gerçekleştirilmeyecek kadar küçüktür. Doğrusal optiğe göre malzemenin doğrusal soğurma katsayısı sıfırdan büyük olduğundan, ışık bu ortamdan geçerken şiddetinde azalmalar gözlenir ve malzeme tarafından soğurulma meydana gelir. Buradaki soğurma işleminde taban seviyesindeki elektronlar, molekülün uyarılmış seviyelerine tek foton yardımıyla çıkarılırlar. Doğrusal soğurma katsayısı (α) aynı zamanda malzemenin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan parametrelerden birisidir. Doğrusal optikten yararlanarak, elektrik kutuplanma vektörü \vec{P} , uygulanan optik dalganın elektrik alanı \vec{E} ile doğrusal olarak değişeceğinden ışığın kutupluluk ifadesi:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Kutupluluk denkleminde χ ortamın elektriksel alınganlığı ve ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğidir.

Doğrusal olmayan optik ise, yüksek şiddetteki ışık ile malzemenin etkileşmesi sonucu malzemedeki meydana gelen şiddete bağlı fiziksel etkileri inceleyen bir bilim dalıdır. Doğrusal olmayan optiğe göre \vec{E} alanına bağlı olarak kutupluluk ifadesi:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.3)$$

eşitliği ile gösterilir. Buradaki $\chi^{(1)}$ doğrusal alınganlık, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık ifadeleridir. Yüksek şiddetli bir lazer ışını ($> \text{MW/cm}^2$) malzeme ile etkileştiğinde malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Yüksek şiddetli lazer ışığı varlığında malzemedeki meydana gelebilecek optik

değişikliklerden birisi de malzemenin soğurma özelliğidir. Uyarılmış seviye elektronları taban seviyesine düşmeden önce yüksek şiddetli bir lazer ışını gönderildiğinde malzemenin daha üst izinli seviyelerine geçiş gözlenebilir. Bu soğurma uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

2.4.2 Uyarılmış durumların sonlanması

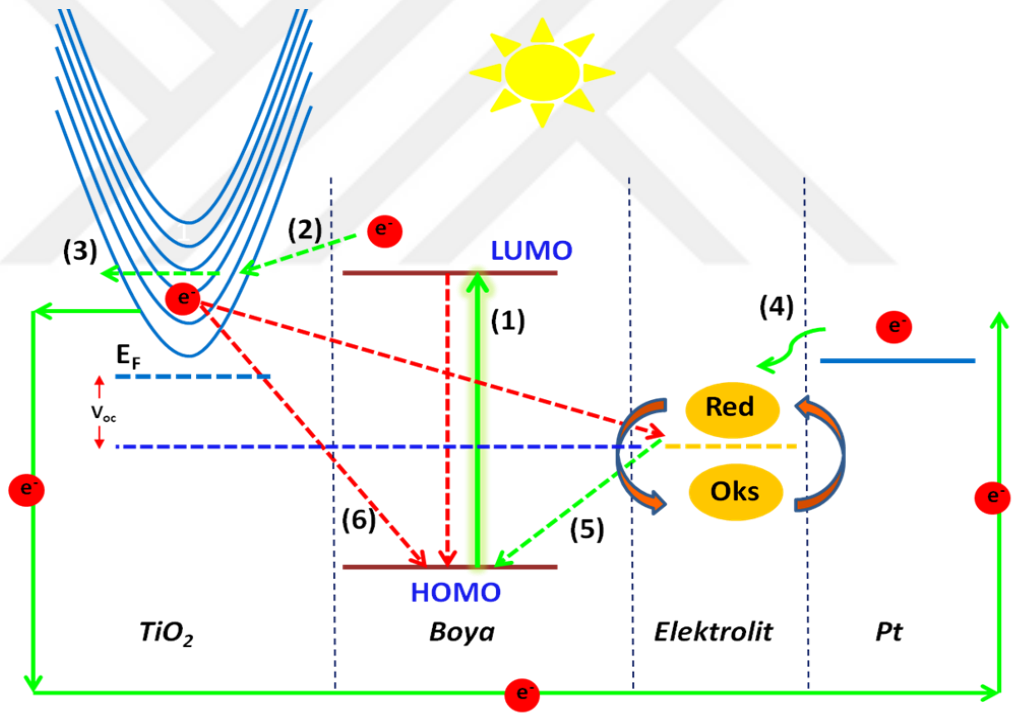
Çok atomlu sistemlerde, elektronik enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın olduğu için bu seviyeler enerji bantları oluştururlar. Malzeme yüksek şiddetlerde uyarıldığındataban seviyesindeki elektronlardaha üst enerji bantlarındaki seviyeleregeçiş yapabilirler (S_1 , S_2 , ..., S_n).Elektronların, uyarılmış bantın en alt seviyesine geçişi molekül içi titreşim ile gerçekleşir. Birinci uyarılmış bantın en alt seviyesine geçiş yapan elektronlar için uyarılmış durum sonlanması, ışımali veya ışimasız bozunma olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Taban seviyesine ışımali geçiş, uyarılmış seviye elektronlarının bantın en alt seviyesinden taban seviyesine geçişte foton yayması olayıdır. Bu yayılım floresans veya fosforesans olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilir. Işımali geçiş molekülün singlet seviyelerinden foton yayılımı ile gerçekleşiyorsa bu ışıma floresans olarak adlandırılır. Uyarılmış seviye elektronları enerjisinin bir kısmını molekül içi dönme ve titreşim ile kaybedebilir. Bu nedenle floresans ışımalarının dalgaboyu genellikle soğurulan fotonun dalgaboyundan daha uzundur. Elektronların singlet uyarılmış seviye ömürleri nanosaniye (ns) mertebelerinde olduğundan floresans sinyallerinin ömürleri kısadır. Işimasız bozunmada ise uyarılmış seviyedeki elektronlar enerjilerini molekül içinde titreşim, dönme ve öteleme ile kaybeder ve uyarılırken soğurduğu enerjiyi ısı enerjisine dönüştürür (Atkins vd. 1986). Molekülün enerji seviyeleri ve seviyeler arası geçişleri şekil 2.4'deki gibi Jablonski diyagramı ile özetlenebilmektedir.

Singlet enerji seviyelerinin en alt seviyesinde bulunan elektronlar sistemler arası geçiş mekanizması ile molekülün triplet enerji seviyelerine geçiş yapabilir. Triplet enerji seviye elektronları tıpkı singlet seviye elektronları gibi kararsızdırlar ve biran önce

geçebilmektedirler. Yalnız bu geçiş iç dönüşüm mekanizmasına göre çok daha yavaş gerçekleşir.

2.5 Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Elektron Aktarım Dinamikleri

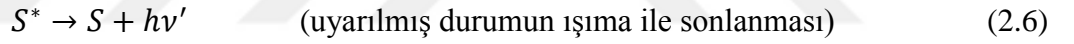
DSSC yapısında boya molekülünün uyarılmasıyla boyanın kaybettiği elektronu çeşitli mekanizmalarla boya molekülüne yeniden kazanımı sağlanır. DSSC'den fotoakım üretebilmek için uyarılan elektronun devreyi tamamlayarak boya molekülünün taban seviyesine geri dönüşü beklenmektedir. Pil hücresinde molekülün uyarılmasından yeniden birleşimine kadar geçen sürede meydana gelebilecek elektron transfer mekanizmaları aşağıda özetlenmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Boya duyarlı güneş pillerinde elektron transfer mekanizması

2.5.1 Foto duyarlı boyanın foton soğurması

Yarıiletken oksit yüzey üzerine tutunan foto duyarlı boya güneşten gelen fotonun enerjisini soğurur. Soğurulan bu enerji ile boya molekülünün en yüksek dolu orbitalinde (HOMO) bulunan elektron en düşük dolu olmayan orbitaline (LUMO) uyarılır (Eşitlik 2.4). Bu seviyedeki elektron i) yarıiletkenin iletim bandına geçebilir (Eşitlik 2.5) veya ii) fazla enerjisini daha düşük enerjili titreşim seviyesine geçiş (10^{-12} s) ve sonrasında ışımali (floresans veya fosforesans) veya ışımaz geçiş olarak taban seviyesine sönmülenebilir (Eşitlik 2.6). DSSC'lerde boyanın uyarılmış seviyede bulunan elektronunun yarıiletken oksitin iletkenlik bandına hızlı aktarımı, etkin fotoakım ile sonuçlanır.



2.5.2 Yarıiletken oksit materyale elektron enjeksiyonu

Boya molekülünün uyarılmış seviyesinden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron aktarım dinamiği, boya duyarlı güneş hücrelerinde en hızlı süreç olarak bilinmektedir ve bu süreç femtosaniye (fs) zaman skalasında meydana gelmektedir. Etkin bir DSSC verimi için ultrahızlı yük aktarımı oldukça önemli olup bu aktarım, yük ayrışımının gerçekleşmesinde önemli bir basamaktır. Boya molekülleri dizayn edilirken, molekülün LUMO seviyesinin yarıiletkenin iletkenlik bandı seviyesinin üzerinde olmasına dikkat edilir.

2.5.3 Yarıiletken materyalde elektron taşınımı

Yarıiletken oksit tabakaya aktarılan elektronların dış çevirime iletilmesi için, bu pürüzlü yarıiletken materyal ortamında ilerlemesi gerekmektedir. Oksit tabaka kalınlığı 6-10 µm aralığında değişmektedir. Tabaka içerisinde ilerleme süresi, bant aralığında lokalize olan tuzak seviyelerinin varlığı ile artmaktadır. Elektronların transparan iletken cam yüzeyine ulaşma süreleri milisaniye veya milisaniye altı zaman skalasında meydana gelir (Martin vd. 2015).

2.5.4 Redoks ortamının indirgenmesi

Redoks ortamının yükseltgenmiş formunun indirgenmesi gerekmektedir ve bu işlem dış devre aracılığıyla elektronların toplandığı karşıt elektrotta gerçekleşmektedir. Elektrolit iyonları karşıt elektroda difüz eder ve yükseltgenmiş form indirgenmiş duruma getirilir (Eşitlik 2.7).



2.5.5 Boya molekülünün yeniden oluşumu (regeneration)

Yarıiletken oksit tabakaya elektron enjeksiyonu sonrasında boya molekülü yükseltgenir. Bu nedenle, pil hücresinin güç üretimi için boya molekülünün yeniden indirgenmesi gerekmektedir. Bu mekanizma elektrolit içerisinde redoks ortamının yükseltgenmesi ile gerçekleşir (Eşitlik 2.8). Etkin bir DSSC verimi için boyanın yeniden oluşumunun hızlı olması istenmektedir. Elektrolit materyalinin indirgenmiş hali geri elektron transferinden önce boyayı temel seviyesine geri getirmelidir. Ayrıca, boya molekülünün HOMO seviyesi, redoks çiftinin redoks potansiyelinden daha düşük bir seviyeye yerleşmesi gerekmektedir.



2.5.6 Elektronun yeniden birleşimi (recombination)

Geri elektron transferi olarak da bilinen TiO_2 materyalinde boya ile yeniden birleşim süreci mikro ile milisaniye aralığında meydana gelmektedir. Elektronun yeniden birleşimi fotovoltaiik performans üzerinde oldukça negatif bir etkiye sahiptir. DSSC'lerin performans kayıplarının temel kaynağı iki yolla oluşabilmektedir:

Elektronların, elektrolitte yükseltgenmiş (oxidized) redoks türleri ile yeniden birleşimi ve daha az olasılıkla yükseltgenmiş boya molekülü ile yeniden birleşimidir. Yüksek performans sergileyen pil hücrelerinde (~%10) yarıiletkenin iletim bandına kolaylıkla transfer edilen elektronların elektrolit malzemesi ile yeniden birleştiği bilinmektedir. Bu durum, pil hücresinde çıkış geriliminin düşmesine neden olmaktadır. Çünkü yarıiletkenin tuzak seviyelerindeki ve iletim bandındaki elektron popülasyonu tarafından belirlenen yarı-Fermi seviyesi düşürülür.

DSSC'lerde meydana gelen elektron transfer dinamiklerini ortaya koymak için literatürde yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

J. Am. Chem. Soc. (JACS) dergisinde 2009 yılında yayınlanan bir makalede, en çok çalışılan DSSC materyali N719 kaplı TiO_2 için elektron aktarım kinetiğinin pil performansını etkileyen anahtar sınırlama olduğu ortaya konmuştur (Koops vd. 2009). Elektron aktarım hızının boyanın uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş hızından daha hızlı olması gerekmektedir. Çünkü uyarılmış seviye elektronlarının yarıiletkenin iletim bandına aktarılmadan taban seviyesine geri dönmesi fotoakım üretimine dolayısıyla pil performansına bir katkı sağlamayacaktır. Örneğin N719 boyası için singlet uyarılmış durum seviyesinin ömrü (100 fs), triplet uyarılmış seviyesinin ömründen (10 ns) daha kısa olduğu için yarı iletkenin iletim bandına en uygun elektron aktarım geçişi triplet seviyesindedir. Elektron aktarım kinetikleri boyanın uyarılmış enerjiseviyesi ile TiO_2 'nin boş alıcı seviyeleri arasındaki enerji farkına ve bu nedenle elektrolite eklenen 'potansiyel belirleyici' katkılamaya bağlıdır. Öyle ki

elektron aktarımı maksimum olurken elektron deşik birleşmesinin (recombination) minimum olması gerekmektedir. Bu da hücre voltajını maksimum yapmaktadır. Bu çalışmada göz önüne alınan pil için en iyi performans, elektron aktarım hızının 200 ± 60 ps olacak şekilde elektrota eklenen konsantrasyonun ayarlanması ile sağlanmıştır ve %84 kuantum verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmanın hemen arkasından Mori vd. (2010) tarafından MPc boyaları ile kaplanmış TiO_2 tabanlı DSSC'ler üzerine yapılan bir çalışmada da elde edilen düşük açık devre potansiyel farkının (V_{oc}) kısa elektron ömründen kaynaklandığı, bu nedenle boya yapılarına bloklayıcı fonksiyon kazandıracak şekilde değiştirilmesi gerekliliği ortaya konmuştur.

Pandit vd. (2013), Ru/ TiO_2 tabanlı DSSC'lerde boya ile TiO_2 arasına farklı iki bağlayıcı molekül yerleştirerek elektron aktarım dinamiklerini incelemişlerdir. Bağlayıcı moleküllerin elektron aktarımını yavaşlattığı halde aktarımının hala elektron deşik birlemesinden daha hızlı olduğu bulunmuştur. Boyanın TiO_2 üzerine tek tabaka kaplanmamasının yani topaklanmanın da elektron aktarım hızını arttırdığı görülmüştür. Bu makalede, kimyasal olarak fonksiyonlaştırılmış foto anot (boya ve yarıiletken) çalışmalarının oldukça popüler çalışma konuları olduğu vurgulanmıştır.

Juozapavicius vd. (2013) tarafından aynı yıl içerisinde yapılan bir çalışmada en iyi güç dönüşüm etkinliği göstermek için optimize edilmiş DSSC'ler ile yapılan görünür pompa-orta IR gözlem çalışmalarında geniş ve farklı eksponansiyel düşüslere sahip elektron aktarım kinetikleri ölçülmüştür. Bu kinetiklerin örnek ortamına çok bağlı olduğu görülmüştür. Şöyle ki, asit özelliği fazla olan boyalar veya baz özelliği fazla olan elektrolitler daha hızlı elektron aktarımına sebep olmaktadır. Yine aynı grubun bir başka çalışmasında boyanın uyarılmış durum ömrünün çalışılması ve optimize edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır (Juozapavicius vd. 2013).

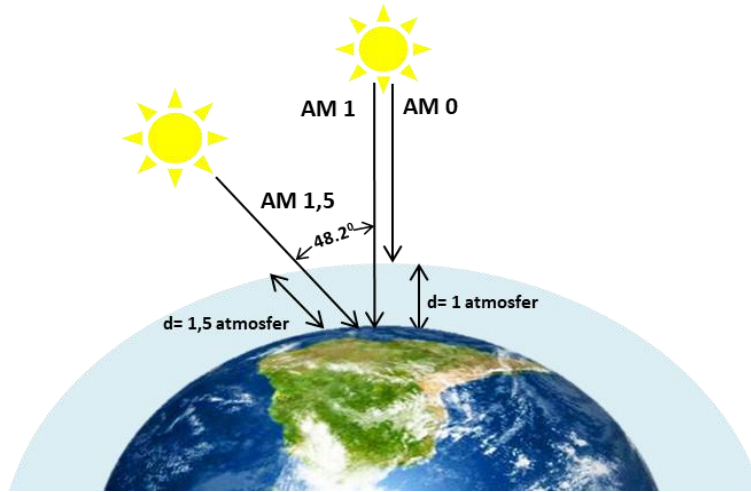
Hsu vd. (2014), TiO₂ üzerine kaplanmış Benzimidazol tabanlı bazı Rutenyum komplekslerinin femtosaniye elektron aktarım dinamikleri 519 nm pompa, 4.3 µm gözlem spektroskopisi ile araştırmıştır. Benzimidazol ligandlarının elektron aktarım sürecini hızlandırdığı bu nedenle de DSSC'nin performansını düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Buna ek olarak, flor ve/veya tiyofen içeren komplekslerde ise yan grupların elektron çekme özelliklerinin elektron aktarım dinamiklerini geciktirdiği bulunmuştur.

2015 yılında yapılan bir çalışmada Ru boya ve Co redoks materyali kullanılarak oluşturulan DSSC'nin performansının neden düşük olduğu pompa gözlem spektroskopisi deneyleri ile araştırılmıştır (Omata vd. 2015). Sonuçlar, düşük performansın sebebinin Ru boyası ile Co redoks materyali arasındaki etkileşmeden dolayı Ru boyasının triplet durumundan elektron aktarımının olmaması ve Co redoks materyalinden dolayı elektronun deşik ile birleşmesi olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada moleküler dizayn yapılarak Co redoks materyali ve Ru boya arasındaki mesafenin ayarlanmasının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Yine 2015 yılında yayınlanan bir başka çalışmada TiO₂ nano-tüplerin pompa gözlem spektroskopisi tekniği ile araştırılan elektron aktarım özelliklerini arttırmak için tavlama koşulları ayarlanmıştır (Mohammadpour vd. 2015). Bu çalışmanın sonuçlarına göre foto anodun kristallendirme sürecinde ısıtma hızı nanotüplerin yapısal özelliklerini ve taşıyıcı iletim özelliklerini değiştirmiştir. Taşıyıcı iletim özellikleri ise DSSC'nin güneş ışınını dönüştürme etkinliğini büyük ölçüde etkilemiştir.

Literatür özetinden görüldüğü üzere, pompa gözlem spektroskopisi tekniği ile elektron iletim özelliklerinin incelenerek DSSC bileşenlerinin optimize edilmesi araştırmaları oldukça yeni ve güncel bir konudur. Bu konuda literatürde son derece az çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların neredeyse tamamı Rutenyum tabanlı boyalar üzerine yapılmıştır. Literatürde, elektron aktarım dinamiklerinin, sistematik BODIPY moleküllerinin dizayn edilip sentezlendiği, elektron aktarım dinamiklerinin ölçülerek DSSC'lerde kullanıldığı bir çalışma henüz mevcut değildir.

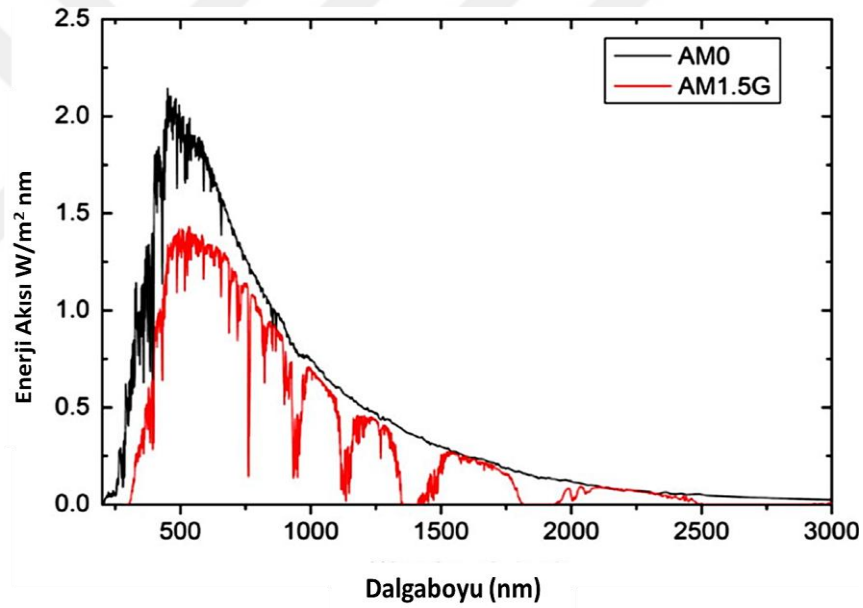
2.6 Boya Duyarlı Güneş Pillerinde Verim

Güneş pillerinin verimlilikleri, kullanılan ışık kaynağına büyük ölçüde bağlıdır. Güneş ışığının yoğunluğu ve spektral dağılımı, pil veriminin ölçüldüğü yerin konumuna ve yılın zamanına gibi birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu faktörleri ortadan kaldırmak için araştırma toplulukları tarafından standart bir ışık kaynağının spektrumları kabul edilmiştir. Dolayısıyla güneş pillerinin verimliliklerinin ölçümü için bu standart koşullar altında yapılan gelen fotonun yük taşıyıcısına dönüşüm verimliliği (IPCE) ve güç dönüşüm verimliliği (PCE) ölçümlerinin karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Güneş pillerini ölçmek için standart bir koşul kümesi sağlamak için araştırmacılar, Hava Kütleli0ve Hava Kütleli 1.5 (Air Mass-AM0, AM1.5) olarak bilinen iki ortak ışınlama spektrumunu benimsemiştir. Bu spektrumlar, bir güneş pilinin kullanılabilceği tipik koşulları yansıtır. AM0 ve AM1.5, güneş ışığının geçtiği atmosfer miktarını gösterir: AM0, sıfır atmosferden geçen ve AM1.5, yaklaşık bir buçuk Dünya atmosferinden geçen güneş ışığını temsil eder (Şekil 2.6). Bu iki spektrumun ilki, AM0 olarak adlandırılır ve Dünya atmosferinin dışında görülen ışımayı temsil eder. Uzay uygulamaları için geliştirilen güneş pilleri bu referansı kullanır. İkinci ve en yaygın referans spektrumu AM1.5'tir.



Şekil 2.6 AM0, AM1 ve AM1.5'in geçtikleri atmosfer miktarına göre farklılaşması

AM0 ve AM1.5 referans ışınlarının enerji akısının dalga boyuna göre değişim grafikleri Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Eğriler, artan bir dalga boyu aralığında alınan birim alandaki toplam gücü temsil etmektedir. Toplam enerji miktarı frekans aralığında toplanırsa, Dünya atmosferinin dışındaki ışığın yoğunluğu yaklaşık 1350 W / m^2 ’dir. Dünya’nın yüzeyinde alınan AM1.5 radyasyonu için benzer bir miktar yaklaşık 890 W / m^2 ile sonuçlanmaktadır. Bu, Amerika Birleşik Devletleri’nde açık ve güneşli bir günde alınan tipik radyasyon miktarıdır ve hem doğrudan güneş ışığından hem de dağınık ışıktan gelen katkıları içerir. Florida’da güneşli bir günde, güneşin toplam gücü genellikle $\sim 1000 \text{ W / m}^2$ ’dir (100 mW / cm^2). Bu, güneş pillerinin verimliliğinin rapor edildiği ve çoğu zaman 1 Güneş (1 Sun) koşulu olarak adlandırıldığı standart yoğunluk olmuştur.



Şekil 2.7 AM0 ve AM1.5 ışınım spektrumları (Heston 2009)

Şekil 2.7’de gösterilen enerji spektrumu, $\sim 500 \text{ nm}$ ’de meydana gelen maksimum enerji yoğunluğunu göstermektedir. Bununla birlikte, en gelişmiş tasarımların hepsinde, bir güneş pili tarafından soğurulan her foton, fotonun frekansından bağımsız olarak sadece aynı enerjiyi sağlayan bir elektron üretebilir ($E_e = eV$). Bu durum bizlere, güneş pillerinde kullanılmak üzere bir malzemenin soğurma spektrumunu dikkate alırken göz

önünde bulundurulması gereken enerji değil foton sayısı olduğunu söylemektedir. Bu nedenle, artan bir dalga boyu aralığında alınan birim zamanda birim alan başına düşen foton sayısını söyleyen foton akı yoğunluğunu çizmek daha yaygındır.

Güneş pili hücrelerinin foto akım üretimi ve güç dönüşüm verimliliğini hesaplayabilmek için aşağıda anlatılan, gelen fotonun yük taşıyıcısına dönüşüm verimliliği (IPCE) ve akım-potansiyel farkı (I-V) karakterizasyonlarının yapılması gerekmektedir.

2.6.1 Gelen fotonun yük taşıyıcısına dönüşüm verimliliği (IPCE)

Belirli bir dalgaboyunda IPCE değeri, FTO cam üzerinde ışık toplama verimliliğinin (Light harvesting efficiency-LHE(λ)), boya molekülünün uyarılmış seviyesinden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron enjeksiyonunun kuantum verimliliğinin (ϕ_{enj}) ve injekte edilen elektronların toplanma kapasitesinin (η_{top}) bir fonksiyonu olarak:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{enj} \eta_{top} \quad (2.9)$$

İfade edilmektedir. Bu nedenle pil hücresinin monokromatik aydınlatma altında IPCE, TiO_2 yüzeyinde tutunan boyaların miktarı, TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron injeksiyon etkinliği ve elektron toplama etkinliği ile doğrudan ilişkilidir. IPCE sistemi, standart güneş spektrumunu hem dalgaboyu, hem de şiddet ($AM\ 1.5G-100\ mW/cm^2$) olarak simüle eden bir ışık kaynağı, monokromatör, filtreler, gürültü-sinyal ayırt edici bir algılayıcıdan oluşmaktadır. IPCE deney sisteminin ayrıntıları materyal ve yöntem bölümünde anlatılmıştır.

2.6.2 Güç dönüşüm verimliliği (η)

Bir hücrenin I-V eğrisinin analizi, hücrenin maksimum güç çıkışını belirlemek için yapılabilir ve böylece güç dönüşüm verimi (Power Conversion Efficiency-PCE) hesaplanabilir. Basit bir DSSC yapısı, üzerine ışık düşürüldüğünde akım üretmektedir.

Bu akım, gelen ışık şiddetine olduğu kadar pil hücrenin potansiyeline de oldukça bağlıdır. Bu nedenle akım-potansiyel farkı eğrileri (I-V eğrileri) pil verimi ile ilgili önemli bilgiler taşımaktadır.

Güç dönüşüm verimliliği hesabı için gerekli parametreler, pil hücrenin I-V eğrilerinden elde edilmektedir. Kısa devre akımı (I_{sc}), pil hücrenin ürettiği en yüksek akım değerini gösterir. Başka bir ifadeyle kısa devre yapıldığında veya başka bir deyişle yük direnci sıfır olduğunda hücreden elde edilen akımdır. Akımın bu değerinde potansiyel fark sıfırdır, dolayısıyla üretilen güç sıfırdır. I_{sc} , artan ışık şiddetiyle artmaktadır.

$$I_{sc} = I_{maks} = I(V = 0) \quad (2.10)$$

Güneş pili akımı normal olarak akım yoğunluğu (J_{sc}):

$$J_{sc} = I_{sc} / A(mA/cm^2) \quad (2.11)$$

ile ifade edilir ve A pil hücrenin etkin alanıdır. Akım yoğunluğu, güneş ışığı altında pil hücrenin optik özelliklerinin ve yük aktarma olasılığının bir fonksiyonudur.

Açık devre potansiyeli (V_{oc}), belirli bir ışık şiddeti altında pil hücrenin maksimum potansiyelidir. Aynı zamanda pil akımının sıfıra eşit olduğu yerdeki potansiyel değeridir.

$$V_{oc} = V_{oc} = V(I = 0) \quad (2.12)$$

Dolum faktörü (FF) güneş pilinin maksimum güç çıkışının bir ölçüsüdür. I-V eğrisinin kare şeklini temsil eder ve güneş enerjisinin maksimum gücünün V_{oc} ve I_{sc} değerlerine oranı olarak tanımlanır:

$$FF = \frac{V_{maks} \times I_{maks}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2.13)$$

Eşitlikte I_{maks} ve V_{maks} maksimum güç noktasına karşılık gelen akım ve voltaj değerleridir. Dolum faktörü, aynı türdeki fiziksel parametrelerin birbirine oranı olduğu için birimsizdir. Dolum faktörü, DSSC'nin çalışması esnasında elektriksel ve elektrokimyasal kayıpları yansıtır.

Genellikle AM1.5G filtresi ile 100 mW/cm^2 aydınlanma altında bir güneş pilinde ışığın elektrik gücüne dönüşüm verimliliği V_{oc} , J_{sc} , FF ve I_0 cinsinden (η),

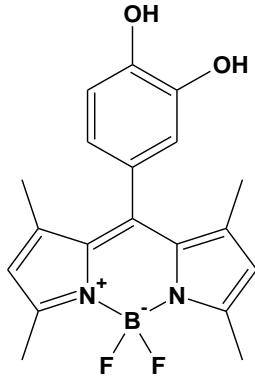
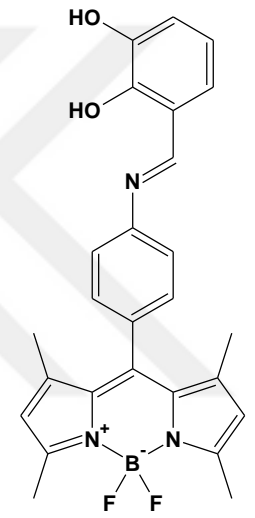
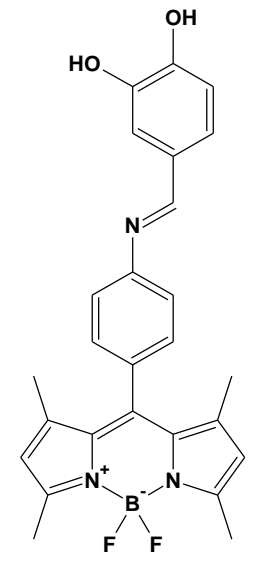
$$\eta(\%) = \frac{J_{sc}(\text{mA cm}^{-2}) \times V_{oc}(\text{V}) \times FF}{I_0(\text{mW cm}^{-2})} \quad (2.14)$$

eşitliği ile elde edilmektedir. Yüksek verimlilik değerleri için, hücrenin V_{oc} , J_{sc} ve FF parametrelerinin optimizasyonu gerekmektedir. Bu zamana kadar η değerleri, çoğu etkili organik duyarlı boyaların geliştirilmesiyle kademeli olarak artırılması sağlanmıştır.

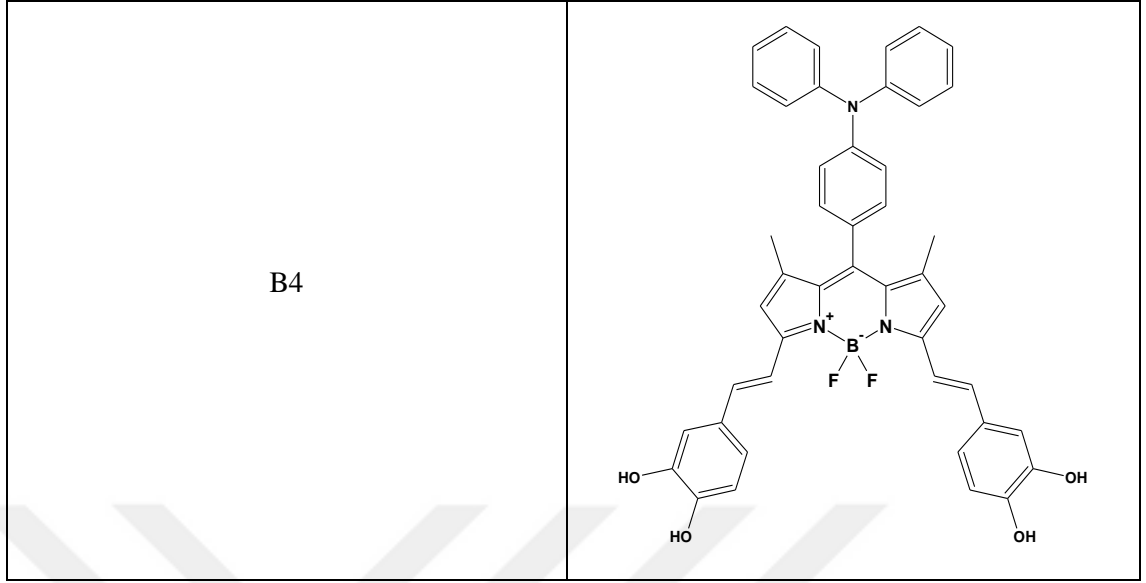
3. MATERYAL YÖNTEM

Bu bölümde Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve araştırma grubu tarafından dizayn edilen ve sentezlenen BODIPY boyalarının elektron ve/veya enerji aktarım dinamiklerinin pil verimine etkilerinin incelenmesi sürecinde kullanılan deneysel ölçüm yöntemleri açıklanacaktır. Güneş hücrelerinde kullanılan BODIPY foto duyarlı boya moleküllerinin dizaynında yarıiletken oksit tabakaya bağlanmayı sağlayacak bağlayıcı grup olarak şimdiye kadar çalışılmamış katekol gruplar kullanılmıştır. Bağlayıcı grupların BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna bağlanmasıyla boya moleküllerinin soğurma bantları ile güneş ışığı spektrumunun en yüksek şiddetle ışınım yaptığı bölgesinin üst üste getirilmesi planlanmıştır. Birinci grup boya moleküllerinden A1 boyası için OH- molekülleri fenil halkasının 3,4 konumlarına bağlanmıştır. A2 ve A3 boya moleküllerinde ise mezo konumundaki fenil halkası üzerinden Schiff bazı ile konjugasyon uzatılarak OH- molekülleri fenil halkasının sırasıyla 2,3 ve 3,4 pozisyonlarına bağlanmıştır. Bu boya grubu içerisinde en iyi fotovoltaik performans sergileyen etkili bağlayıcı grubun belirlenmesinin ardından ikinci grup boya molekülleri sentezlenmiştir. İkinci grup boya moleküllerinde güneş ışığı spektrumunun kırmızı bölgesinde de soğurma yapabilen boya dizaynı için BODIPY çekirdeğinin C3 pozisyonuna bağlayıcı grup bağlanarak elde edilen asimetric boya molekülü ile spektrumun 75 nm kırmızıya kaydırılması sağlanmıştır. Ayrıca etkili yük transferi için BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna farklı elektron verici özelliğe sahip metoksifenil ve trifenilamin (TFA)yan grupları bağlanmıştır. Spektrumun daha uzun bölgesinde soğurma yapabilmek amacıyla asimetric moleküllerin C5 pozisyonuna bir bağlayıcı grup daha eklenerek yapı simetric forma dönüştürülmüş ve soğurma bantlarının yaklaşık 75 nm daha kırmızı bölgeye kaydırılması sağlanmıştır. Tez çalışması kapsamında dizayn edilen ve sentezlenen boyaların moleküler yapılarının şematik gösterimi çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY boyalarının molekül şekilleri

Bileşik Adı	Molekül Yapısı
A1	
A2	
A3	

Çizelge 3.1 Sentezlenen BODIPY boyalarının molekül şekilleri (devamı)



3.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Tez kapsamında, farklı pozisyonlarda bağlayıcı gruplar ve farklı özellikte elektron verici gruplar içeren BODIPY boyalarının hem uygun çözücü ortamında hem de yarıiletken oksit tabaka yüzeyinde doğrusal soğurma spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Soğurma spektrometresi, 190-1100 nm arasındaki spektral bölgeyi tarayarak doğrusal soğurma spektrumunu alabilmektedir. Birinci grup boya moleküllerinin kloroform (CHCl_3) ve ikinci grup boya moleküllerinin tetrahidrofur (THF) çözücü ortamında hazırlanan çözeltilerinin doğrusal soğurma spektrumları 10 mm genişliğe sahip kuartz hücreler içerisinde alınmıştır. Anot elektrot materyalinin doğrusal soğurma spektrumu 2.2 mm FTO kaplı cam alttaş yüzey üzerinde alınmıştır.



Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi

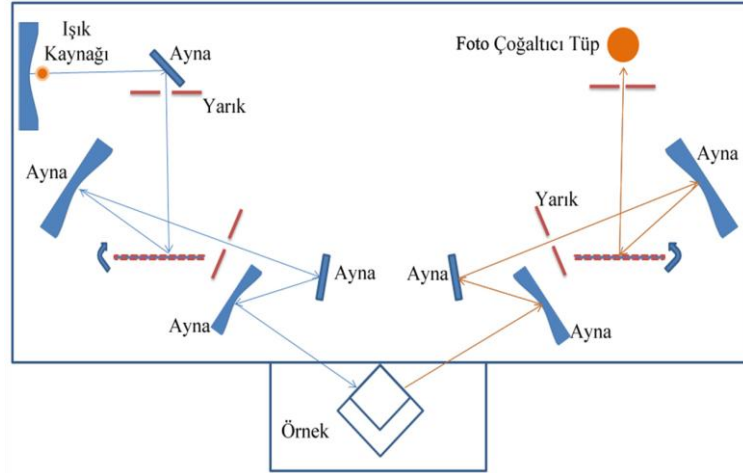
Foto duyarlı boya malzemelerinin doğrusal soğurma spektrumlarını almadan önce referans spektrumunu (baseline) almak gerekmektedir. Bu işlem için, malzemenin çözüldüğü çözücü 10 mm kuartz hücrelere konularak her iki örnek tutucu haznesine yerleştirilir ve cihaz 190-1100 nm spektral aralığı tarar. Daha sonra, çözücünün bulunduğu hücrelerden biri alınarak yerine 5×10^{-5} M derişime sahip boya çözeltisi ile doldurulmuş hücre yerleştirilir. Spektrometre tekrar belirtilen spektral aralığı tararken referans olarak belirlenmiş kuartz hücrenin ve çözücünün soğurma etkisini çıkarır. Böylece hücreden ve çözücünden gelebilecek soğurma etkilerini temizleyerek sadece boya malzemesinin soğurma verileri elde edilir. Benzer şekilde anot elektrotların soğurma spektrumu alınırken her iki örnek tutucu haznesine FTO kaplı cam alttaşlar yerleştirilmiş ve referans spektrumları alınmıştır. Bir alttaş alınarak yerine TiO_2 yüzeyine tutunmuş boya malzemesinden oluşan anot elektrot yerleştirilmiştir. Spektrometre 190-1100 nm aralığı tararken referans malzemenin etkisini çıkararak sadece TiO_2 ve boyanın etkisini kaydeder.

3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi

Floresans, soğurma spektrumu bilinen bir malzemenin, maksimum soğurma değerine karşılık gelen dalgaboyunda veya daha küçük bir dalgaboyu değerinde uyarılmasıyla daha uzun dalgaboyunda emisyon yayma olayıdır. Bu nedenle, bir malzemenin floresans spektrumunu almadan önce soğurma spektrumu hakkında bilgi sahibi olmamız

gerekmektedir. Boya malzemelerinin 5×10^{-5} M derişime sahip boya çözeltileri 10 mm kalınlığındaki kuartz hücre içerisine konularak ve TiO_2 üzerine kaplanmış boya malzemeleri ile oluşturulan anot elektrot materyalleri direkt olarak numune haznesine yerleştirilerek floresans spektrumları alınmıştır.

Floresans spektrometresi şekil 3.2’de gösterildiği gibi uyarma ve algılama işlemlerini yapan iki ayrı düzenekten oluşmaktadır. Uyarıcı kısım, malzemeyi istenilen dalgaboyunda uyarmak için gerekli optik düzeneğe sahip olan kısımdır. Spektrometrenin bu kısmında, geniş spektral aralığa sahip bir ışık kaynağı, bu kaynaktan çıkan ışığı dalgaboylarına ayırabilen bir kırınım ağı ve istenilen dalgaboyunu seçmek için uygun filtreler ve yarıklar bulunmaktadır. Dalgaboyu belirlenmiş ışık malzemeye gönderilir ve malzeme uyarılır. Spektrometrenin algılama işlemi yapan kısmı ise malzemedan yayılan ışığın dalgaboyu analizi için tasarlanmıştır. Spektrometrenin algılayıcı kısmında, malzemedan saçılmaya uğrayan uyarma dalgaboyları için kesici filtreler ve yarık sistemi, dalgaboyunu çözümlmek için kırınım ağı, düşük floresans sinyalini yükseltecek foto çoğaltıcı tüp ve bu sinyali algılayacak olan bir dedektör bulunmaktadır. Floresans spektrometresinde malzemenin soğurduğu ışınların sonrasında yaptığı emisyonun analizi için dedektör numune haznesine 90° açıyla yerleştirilir. Böylece ışık kaynağından çıkan ve numune tarafından soğurulmayan ışınlar detektöre ulaşmaz, sadece numune tarafından yayılan emisyon ölçülür. Floresans ölçümü süresince malzeme sürekli olarak istenilen dalga boyunda uyarılırken, dönen kırınım ağı (grating) ile hangi dalga boyunda ışımının olduğu taranmaktadır.



Şekil 3.2 Floresans spektrometresinin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında kullanılan boya çözeltilerinin ve anot elektrot materyallerinin floresans ölçümleri şekil 3.3'te gösterilen Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresiyle alınmıştır. Bu spektrometre ile malzemeler 200-800 nm arasındaki spektral bölgede uyarılabilmekte ve 200-900 nm aralığındaki floresans değerleri ölçülebilmektedir.



Şekil 3.3 Floresans spektrometresi

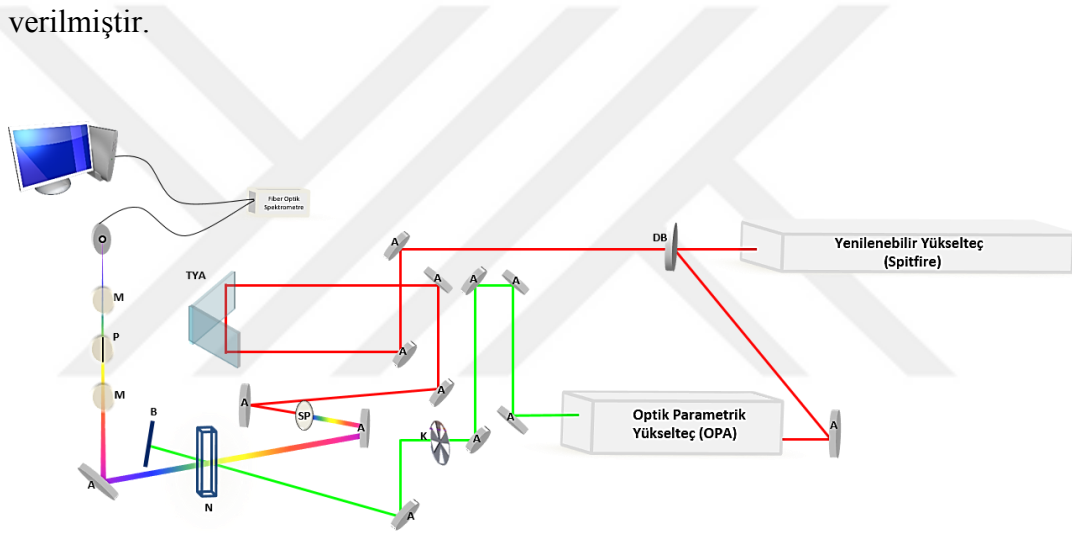
3.3 Elektron Transfer Mekanizmalarının Belirlenmesi

Tez kapsamında, farklı pozisyonlarda, farklı konjuge uzunluğunda bağlayıcı gruplar ve farklı özellikte elektron verici gruplar içeren BODIPY boyalarının hem uygun çözücü

ortamında hem de yarıiletken oksit tabaka yüzeyinde elektron aktarım dinamiklerini ortaya koymak için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır.

3.3.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopisi)

Pompa-gözlem spektroskopisi tekniği molekülde meydana gelebilecek izinli seviyeler arasında elektronik geçişleri gözlemlememizi sağlayan yüksek çözünürlüklü ve hassas spektroskopisi tekniklerinden biridir. Ayrıca bu teknik, molekülde elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürleri ve elektronların bu seviyelerden başka izinli seviyelere geçiş hızlarını belirlememizi sağlar. Deney düzeneğinin şematik gösterimi şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

OPA: Optik parametrik yükselteç, A: Ayna, SP: Safir plaka, M: mercek, DB: Demet bölücü, TYA: Ters yansıtıcı ayna, K: Kesici (chopper), P: Polarizör, N: Numune, B: Bloklayıcı

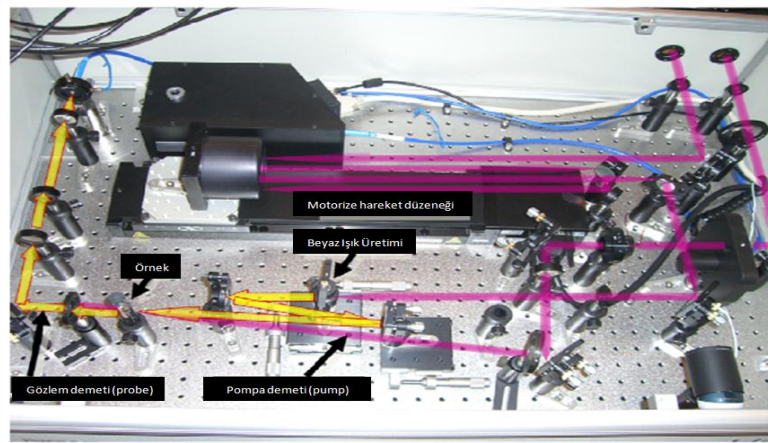
Pompa-gözlem spektroskopisi deneyi için pompa ve gözlem ışığı olarak adlandırılan iki farklı ışık kullanılmaktadır. Pompa ışığının dalgaboyu genel olarak malzemenin doğrusal soğurma spektrumunda izinli enerji seviyelerine karşılık gelen dalgaboyu olarak seçilir. Pompa ışığının istenilen dalga boyu için, çıkış dalgaboyunu geniş bir spektral aralıkta (250 nm-2800nm) ayarlayabilen Optik Parametrik Yükselteç (Optical Parametric Amplifier-OPA) kullanılmaktadır. Gözlem ışığı, yenilenebilir tityum safir

lazer yükselticinin ürettiği 800 nm dalgaboylu ışığın safir kristal üzerine odaklanmasıyla elde edilen beyaz ışıktır. Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniğinde doğrusal olmayan etkilerin gözlemlenebilmesi için pompa ve gözlem ışığının hem uzaysal hem de zamansal olarak üst üste gelmesi gerekir. Üst üste getirme işlemi, pompa ışığını malzemeye yansıtan aynanın pozisyonu ve gözlem ışığını motorize düzeneğin üzerindeki geri yansıtıcı aynanın konumunu ayarlayarak yapılmaktadır. Gözlem ışığında meydana gelecek değişiklikler analiz edileceğinden, pompa ışığı malzemeyle etkileştikten sonra bloke edilir ve gözlem ışığı bir takım filtre, polarizör ve mercek düzeneğinden geçerek fiber optik spektrometreye iletilir. Gözlem ışığı, pompa ışığına göre motorize düzeneğin üzerinde sabitlenmiş geri yansıtıcı ayna ile zamanla geciktirilerek uyarılmış seviyede meydana gelen fiziksel olayları analiz etme imkânı sunmaktadır.

Pompa-gözlem spektroskopi tekniğinde malzeme çok kısa darbe süresine sahip şiddetli pompa lazer ışığıyla uyarılır. Pompa ışığının dalgaboyu molekülün uyarılmış seviye bandına karşılık gelmelidir. Böylece taban seviyesinde bulunan elektronlar molekülün birinci uyarılmış seviyesine çıkmaktadır. Şiddetli pompa ışığına göre zayıf olan gözlem ışığı zamanda sıfır noktası ($t=0$) anında pompa ışığı ile malzemeye aynı anda gönderilir. Beyaz ışık spektrumu geniş spektral bant aralığına sahip (350 nm -830 nm) olduğu için gözlem ışığı olarak kullanılmaktadır. Gözlem ışığı ile molekülün uyarılmış seviyesinden başka izinli seviyelere geçişler gözlemlenmektedir ve bu geçişlerin hızları ile birlikte uyarılmış seviye ömürleri ölçülmektedir. Yenilenebilir yükselteç lazerin tekrarlama frekansı (1 kHz) gözlem ışığının tekrarlama frekansına eşittir. Ancak pompa ışığı dönen bir kesici yardımıyla periyodik olarak bloke edilir ve frekansı 500 Hz'e ayarlanmıştır. Bunun nedeni, fiber optik spektrometreye ardışık gelen iki gözlem ışığından bir tanesinde pompa ışığının etkisi varken diğerinde bu etkinin olmamasıdır. Pompa ışığının varlığında hem doğrusal hem de doğrusal olmayan etkiler gözlenirken, pompa ışığı yokken spektrometrede algılanan gözlem ışığı ile algılanan sadece malzemenin doğrusal soğurma etkisidir. Ardışık iki gözlem ışığı sinyali için pompa ışığının olduğu durumdan pompa ışığının olmadığı durum çıkarılırsa sadece doğrusal olmayan etkiler elde edilir. Gözlem ışığı ile pompa ışığının uzaysal olarak malzemenin üzerine aynı anda düşmesine zamanda sıfır noktası denir. Hem pompa hem de gözlem ışığının

zamanda sıfır noktasında moleküler uyarımı ile uyarılmış seviye elektronlarının büyük çoğunluğu beyaz ışığın uygun dalgalıboylarını soğurarak daha üst izinli enerji seviyelerine geçiş yaparlar. Gözlem ışığının uzaysal olarak motorize düzenek üzerine sabitlenmiş ters yansıtıcı ayna ile yavaş yavaş geciktirilerek pompa ışığına göre daha fazla yol alması sağlanır. Bu geciktirmelerle, beyaz ışıkla karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayılarında artış olacağından, uyarılmış seviyeden daha üst seviyelere uyarılabilecek elektronların sayılarında üstel olarak azalma meydana gelir. Gözlem ışığı olan beyaz ışık spektrumunun belirli bir dalga boyunda gözlemlenen doğrusal olmayan etkinin zamanla azalışı üstel düşüş ifadesi ile artıldığında gözlemlenen o etkinin ömrü elde edilmiş olur.

Tez çalışması kapsamında boya malzemelerinin elektron transfer mekanizmaları ve uyarılmış seviye ömürleri ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Deney düzeneği (Spectra Physics, Helios) şekil 3.5'te gösterilmektedir.

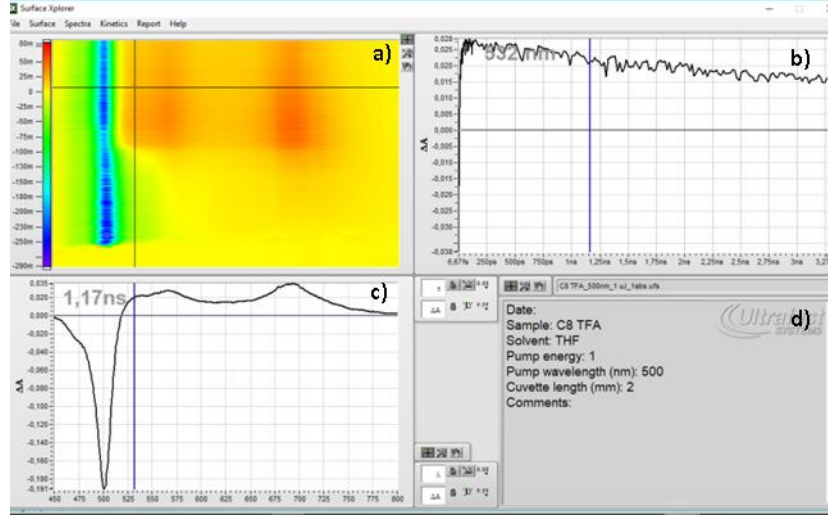


Şekil 3.5 Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneği

Pompa-gözlem spektroskopisi deneylerinde pompa ışığı olarak Ti:safir lazer yükselteci-optik parametrik yükselteç ve OPA sisteminden elde edilen 500nm-650 nm dalgalıboyu aralığında, 1 kHz frekanslı ve 100 fs darbe süreli lazer ışınları kullanılmıştır. Gözlem ışını olarak, 800 nm dalga boylu lazer ışığı safir plaka üzerine odaklanarak üretilen beyaz ışık kullanılmıştır.

3.3.1.1 Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi

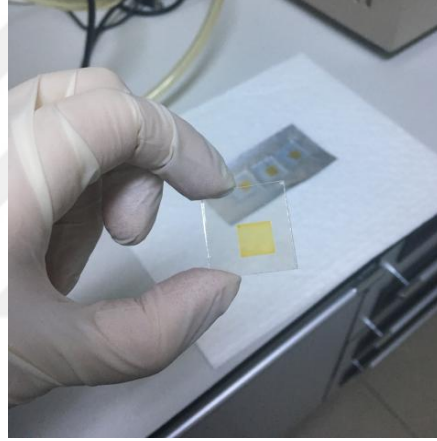
Tez kapsamında çalışılan malzemelerin ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri, Ultrafast Systems firması tarafından üretilen Helios sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem LabVIEW programlama dili ile yazılmış otomasyon programı ile kontrol edilmektedir. Deney verilerinin arıtımı için yine sisteme uygun olan Surface Xplorer programı kullanılmıştır. Surface Xplorer programında analiz edilen bir deneysel verinin ekran görüntüsü şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6.a'da dalga boyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan etkilerin şiddet değişimini gösteren üç boyutlu grafik, şekil 3.6.b zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma, şekil 3.6.c dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği ve şekil 3.6.d deneyi yapılan malzeme hakkında bilgileri gösterir bölmedir. Zamana ve dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumunda uyarılmış durum soğurmasını şiddete bağlı olarak kırmızı, turuncu ve sarı renkler temsil ediyorken, yeşil ve mavi renkler uyarılmış seviyenin doyuma ulaştığını göstermektedir. Doyuma ulaşan malzeme, üzerine düşürülen ışığı soğuramayacağından $\Delta T/T_0$ değeri negatif olur ve spektrumda negatif sinyal olarak gözlemlenir. Malzemenin uyarılmış seviyeden daha üst izinli seviyelere geçiş için soğurduğu sinyaller ise pozitif sinyallerdir.



Şekil 3.6 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü

3.4 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Hazırlanması

Boya duyarlı güneş pilleri şekil 2.1’de gösterilen katmanları içerecek şekilde üretilmiştir. FTO kaplı alttaşlar sırasıyla aseton, etanol ve su içerisinde 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda yıkanmıştır. Ardından alttaşlar 50°C’de sıcak plaka üzerinde kurutulmuştur. 2,5 cm x 2,5 cm boyutlarındaki FTO kaplı camın iletken tarafının üç tarafı bantlanarak 1 cm x 1 cm’lik kare alanı oluşturulmuştur. Yarı iletken oksit malzeme (TiO₂- Dyesol 18-NRT) 1 cm²’lik alana Dr. Blade yöntemiyle kaplanmıştır. FTO cam alttaş üzerinde ince film olarak hazırlanan TiO₂ yapısı şekil 3.7’de verilmiştir.

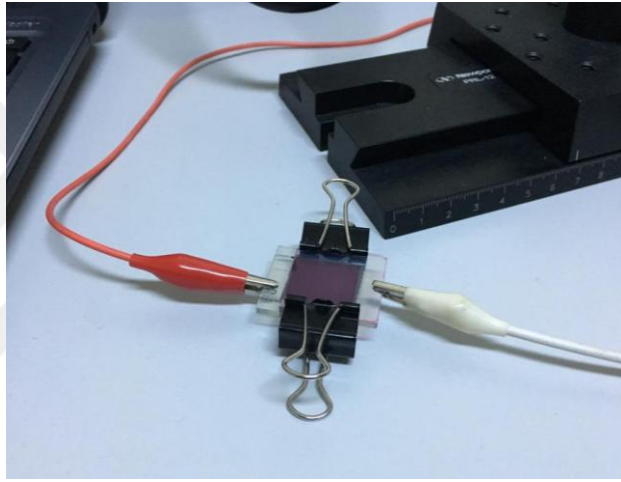


Şekil 3.7 FTO cam üzerine Dr. Blade yöntemiyle hazırlanan tavlama öncesi TiO₂ yapısı

Elde edilen filmin transparan form kazanması ve alttaşa iyice tutunabilmesi için öncelikle 125 °C’de vakumlu etüvde kurutma ardından sıcaklığı kademeli olarak 500 °C’ye çıkarılarak tavlama işlemi yapılmıştır. Filmin sıcaklığı 80°C’ye geldiğinde, transparan TiO₂ kaplı FTO cam alttaşlar, daha önceden hazırlanmış boya çözeltileri (3x10⁻⁴ M) içerisinde 18 saat bekletilmiştir. Bekleme süresince boya moleküllerinin yarıiletken TiO₂ parçacıklarına tutunmaları beklenmektedir. TiO₂ yüzeyine tutunmayan boya moleküllerinin, boya malzemesinin çözündüğü uygun

çözücü ile yıkanarak ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu elektrot güneş pilinin anot elektrotunu oluşturmaktadır.

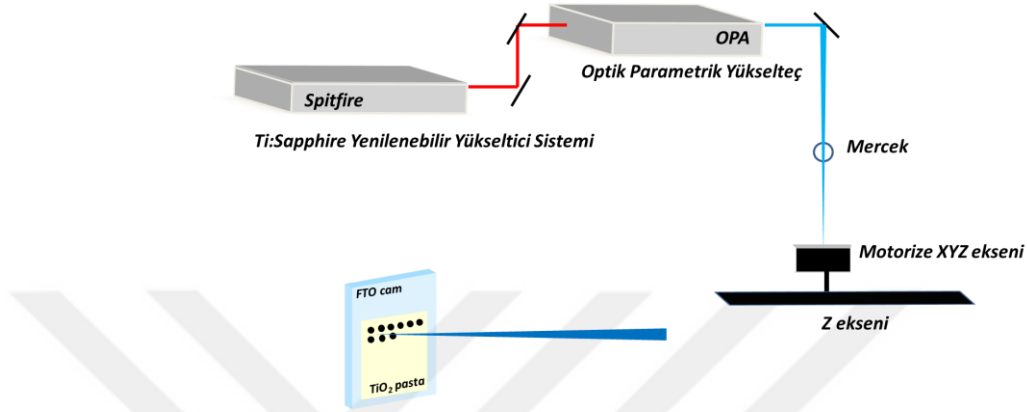
Sentezlenen BODIPY boya molekülleri ile DSSC yapısını oluşturmak için karşı elektrot olarak FTO alttaşı üzerine kaplı Pt elektrot ve elektrolit ortam olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. Her iki elektrotun kaplı kısımları birbirine bakacak şekilde birleştirilmiştir. Pt elektrotun arka kısmında bulunan delikten redoks çifti enjekte edilmiş ve elektrolitin tüm yüzey boyunca dağılımı sağlanmıştır. Oluşturulan pil yapısı Şekil 3.8'de verilmiştir. Böylece güneş pili ölçüm almaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.8 DSSC pil yapısı

Pil hücresinde kullanılan boya molekülünün yarıiletken materyale bağlanma kapasitesinin fotovoltaik performansa etkilerini araştırmak için femtosaniye lazer ablasyon tekniği ile TiO_2 yüzeyin pürüzlülüğü artırılmıştır. Ablasyon işlemi için 400 nm dalgaboyu, 52 fs darbe süresi ve 1kHz tekrarlama frekansına sahip lazer ışığı kullanılmıştır. Yarıiletken tabakayı aşındıracak ışık demetinin gücü 3,75 mW olarak ayarlanmıştır. Tek eksenli motorize zeminin hızı 20 mm/sn olarak ayarlanmıştır. Aynı tarama parametreleri ile sadece ardışık iki tarama çizgi arasındaki mesafe değiştirilerek farklı morfolojide üç anot elektrot oluşturulmuştur. Anot elektrotlar, odaklanmış lazer ışığına dik yerleştirilerek bilgisayar kontrollü motorize xyz cihazı ile her bir lazer

darbesi yüzey üzerinde tek bir spot oluşturacak şekilde tarama işlemi yapılmıştır (Şekil 3.9). Yarıiletken oksit tabakanın bir tanesine hiçbir tarama işlemi uygulanmamışken, diğer üç yüzey için iki tarama çizgisi arası mesafe sırasıyla 60 µm, 40 µm ve 20 µm boşluk olacak şekilde taranmıştır.



Şekil 3.9 Lazer ablasyon tekniğinin şematik gösterimi

Farklı yarıiletken oksit tabaka yüzeyi alanına sahip filmler 80°C’de ısıtılarak boya çözeltilerinde 18 saat bekletilmiştir. Hazırlanan elektrotlarındağrusal soğurma özellikleri incelenmiş ve pompa-gözlem spektroskopi deneylerinin ardından pil için diğer devre elemanlarıyla birleştirilerek verim ölçümlerine hazır hale getirilmişlerdir.

3.5 Boya Duyarlı Güneş Pillerinin Karakterizasyonları

Tez kapsamında üretilen güneş pillerinin IPCE karakterizasyonları için Newport-Oriel QEPVSI-b kuantum verimliliği ölçüm sistemi kullanılmıştır. DSSC’lerin AM 1.5G güneş simülatörü altında dalgaboyuna ve uygulanan potansiyel farka bağlı fotoakım üretme verimlilikleri IPCE sistemi ve Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.5.1 Pil hücrelerinin IPCE ölçümleri

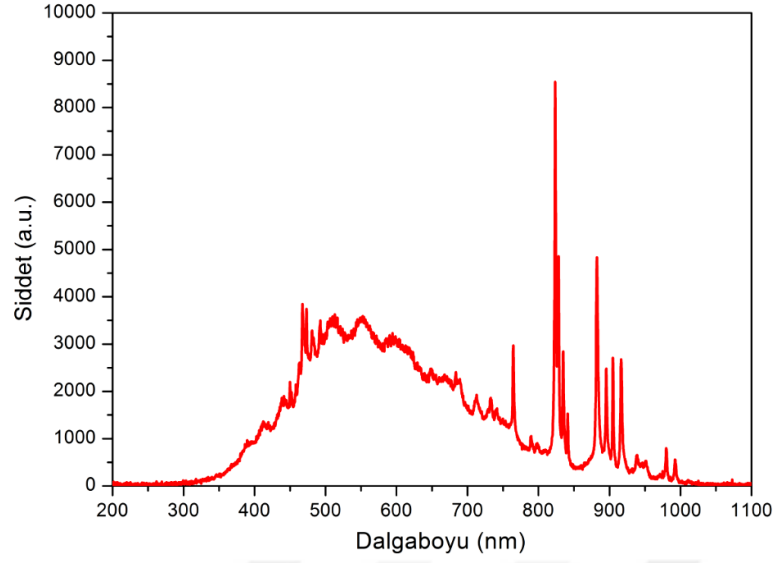
Bir güneş pilinin IPCE değerlerini doğru bir şekilde belirlemek için güneş piline gelen monokromatik ışığın yoğunluğunu ve pil hücresinin ne kadar akım ürettiğini ölçmek gerekmektedir. IPCE, farklı dalga boylarında gelen fotonları fotoakıma dönüştürmek için güneş pilinin verimliliğinin bir ölçüsüdür. Bu verim, güneş pilinin tek renkli ışıkla aydınlatıldığında güneş pilinin ürettiği yük taşıyıcı sayısının gelen foton sayısına oranı olarak hesaplanmaktadır. IPCE sistemi, standart güneş spektrumunu hem dalga boyu, hem de şiddet (AM 1.5G-100 mW/cm²) olarak simüle eden bir ışık kaynağı, monokromatör, filtreler, ışık kesici (shutter), silikon dedektör ve sinyal-gürültü ayırt edebilen kilitlemeli yükselteçten oluşmaktadır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 IPCE cihazı

300 W Xe ışık kaynağı, filtreler, monokromatör, gürültü-sinyal ayırt edici (lock-in amplifier) ve kalibre edilmiş referans dedektör

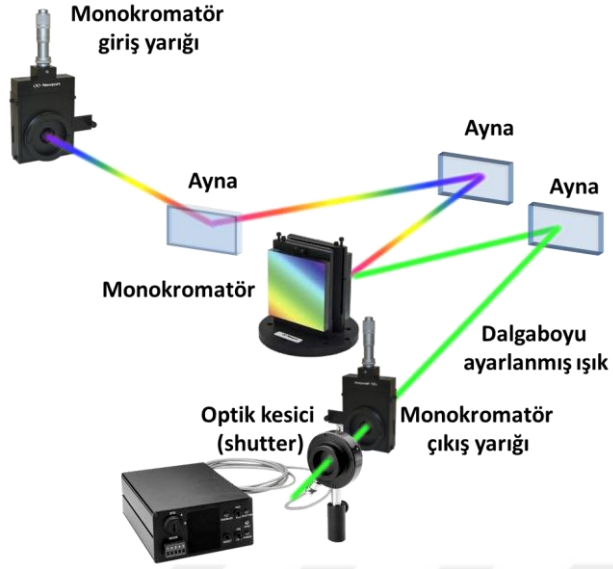
IPCE sisteminde, güneş spektrumunu simüle edebilmek için çoğu güneş simülatörlerinde Xe ark lambası kullanılır ve lamba çıkışı filtrelerle optimize edilir. Bir Xe ark lambasında ışık, yüksek enerjili elektronların küçük bir plazma bulutu oluşturan Xe gazından geçmesiyle üretilir. Bu plazmadan yayılan ışık, güneş ışığına çok benzer bir ışımaya spektrumuna sahiptir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Xe ark lambasının spektrumu

Lambanın gücü 150 Watt olup elipsoit yansıtıcı sayesinde çıkış gücü 300 Watt'a yükseltilir. Xe ark lambasının spektral uyumsuzluğu, filtre kullanılarak düzeltilmiştir. Filtre, AM1.5G filtresi olarak bilinen 2"x 2" kare filtredir.

Pil hücresinin kuantum verimi için karakterize olan ışık ilk olarak altı adet farklı konumdan oluşan ve motorize bir sistemle kontrol edilebilen filtre çarkına gelir. Her konuma entegre edilmiş filtreler sayesinde güneş simülatöründen istenmeyen dalgaboyları engellenebilir ve nötral yoğunluklu filtre seçimi ile ışık şiddeti ayarlanabilir. Motorize filtre çarkından geçen ışık mikrometre ile ayarlanmış yarıktan geçerek monokromatöre ulaşır. Pil hücrelerinin kuantum verim ölçümleri için NewportCornerstone 260 monokromatör kullanılmıştır ve şematik gösterimi şekil 3.12'de verildiği gibidir.



Şekil 3.12 Monokromatör sisteminde dalgaboyu belirlenmiş ışık

Kırınım ağı, üzerine düşürülen ışığın içerdiği dalgaboylarını uzaysal olarak ayırabilen optik sistemlerdir. NewportCornerstone 260 monokromatör mm başına 1200 çizgisi olan iki tane kırınım ağı içermektedir. Kırınım ağları monokromatör içinde dönen bir tabla üzerine montelidir. Kırınım ağının belirli bir açıda dönmesi, ışığın farklı dalgaboylarında dağılımına neden olur. Ağda oluşturulan kırınımın daha yüksek mertebelerini bloke etmek için filtreler kullanılmaktadır. Monokromatör çıkışında 1 Hz tekrarlama frekansına sahip motorize optik kesici bulunmaktadır. Bu kesici kilitlemeli yükselteci dışarıdan yönlendiren senkronize kaynaktır ve dalgaboyuna bağlı foton sayısının ölçümü için gereklidir.

Monokromatör, yazılım programında belirtilen dalga boyu aralığını tarar ve tararken oluşturduğu her bir dalgaboylu ışık, kilitlemeli yükselteç ile kalibre edilmiş bir silikonreferans detektörüne odaklanır. Referans dedektör 200nm-1100 nm aralığındaki spektral bölgeyi algılama gücüne sahiptir ve arka plan gürültüsünden çok küçük şiddetlerdeki sinyalin alınmasını sağlar. Dedektör, dahili düşük gürültülü transimpedans yükselticisine (Transimpedance Amplificator-TIA) sahiptir. TIA, dedektörde yükseltilmemiş akım çıkışını bir voltaj sinyaline dönüştürür. Sonuç olarak dedektör

üzerine düşürülen monokromatik ışığın dalgaboyunun voltaja karşılık grafiği elde edilir. Tarama sonucu dalgaboyuna bağlı voltaj verilerini içeren spektrum referans spektrumu olarak kaydedilir. Monokromatör çıkışında referans dedektör kaldırılarak yerine yarıiletken tabanlı referans pil hücresi yerleştirilir. Referans pil, monokromatör çıkışından elde edilen 300 nm-1100 nm dalgaboyu aralığında taranır. Referans pil hücresinin artı ve eksi uçlarından alınan sinyaller, fotovoltaik modda çalışan fotoçoğaltıcı tüpler veya fotodiyotlar için tasarlanmış düşük gürültülü bir akım-voltaj amplifikatörüne gönderilir. Bu önyükselteç sistemi güneş pilinden gelen düşük akım çıkışını bir voltaj sinyaline dönüştürür. Referans güneş pilinin dalgaboyuna bağlı kuantum verimliliği doğrulandıktan sonra, pil hücresi kaldırılarak oluşturulan boya duyarlı güneş pillerinin IPCE ölçümleri alınır. Bu işlem için monokromatörden üretilen 300nm-1100 nm aralığı pil tarafından taranarak tepkisi, akım-voltaj yükselticiye gönderilir. Akım-voltaj yükselticisi, gelen düşük şiddetlerdeki çıkış sinyallerini arka plan gürültüsünden ayırabilen kilitlemeli bir dijital yükseltici tarafından okunabilmektedir. Hassas optik ölçümler için ideal olan kilitlemeli yükselteç, ışığın modülasyonu için optik kesiciyi kontrol eder ve silikon referans dedektörünün dalgaboyuna bağlı üretilen foton sayısını ölçer. Kilitlemeli yükselteç birkaç nanovolt mertebelerine kadar çok küçük AC sinyallerini tespit etmek ve ölçmek için kullanılır. Bu küçük sinyaller çok büyük gürültü kaynakları tarafından gizlendiğinde bile doğru ölçümler yapılabilir. Kilitlemeli yükselteç, sinyal bileşenlerini, belirli bir referans frekansında ve fazda ayırmak için faza duyarlı algılama olarak bilinen bir teknik kullanır. Referans frekansının dışındaki frekanslarda gürültü sinyalleri reddedilir ve ölçümü etkilemez.

3.5.2 Akım- potansiyel farkı (I-V) ölçümleri

Güneş pilinin I-V karakteristikleri, AM 1.5G güneş simülatörü altında, anot ve katot elektrotları arasına dışardan bir potansiyel fark uygulanarak belirlenmektedir. I-V karakterizasyonu için, bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak güneş piline uygulanacak başlangıç ve bitiş potansiyel farkı değerleri belirlenir. Ölçüm esnasında, güneş similatöründen çıkan ışık şiddeti 100 mW/cm^2 'ye ayarlanır ve pil hücresinin üzerine

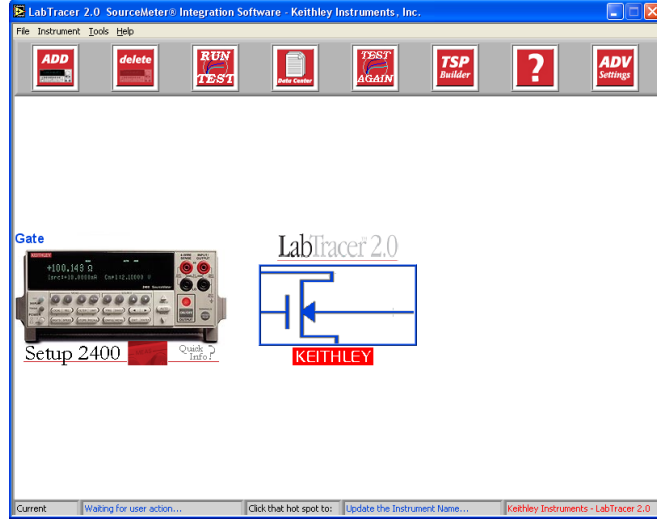
düşürülür. Sonrasında uygulanan potansiyel farka karşılık hücrenin ürettiği akım ölçülür. Düşük potansiyel farkı değerlerinde akım yoğunluğu neredeyse sabittir. Akım yoğunluğu, potansiyel fark sıfır olduğunda maksimum değerine ulaşır ve üretilen bu akım artan potansiyel farkı değerinde düşmeye başlar. Açık devre potansiyel farkı değerinde bu akım değeri sıfıra eşit olur. Işık kaynağının olmadığı karanlık ortamda, pil hücresi bir diyot gibi davranır ve hiçbir akım üretmez. Güneş pilinin tamamen karanlık ortamda ölçülmesiyle elde edilen I-V eğrisi, oksitlenmiş redoks ortam materyalinin elektron-deşik bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Karanlık ortamda oksitlenmiş boya bulunmadığından, karanlık akımı, TiO_2 'den redoks ortam materyalinin oksitlenmiş türlerine kadar ters yönde giden bir elektron akımının ölçüsüdür.

Oluşturulan DSSC'lerin akım-gerilim ölçümlerini almak için Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.13). Keithley 2400 akım-gerilim ölçüm cihazı, hem akım kaynaklı gerilim ölçümü, hem de gerilim kaynaklı akım ölçümü yapabilmektedir. $\pm 1 \mu V$ 'dan $\pm 200 V$ 'a gerilim ölçümü ve $\pm 10 pA$ 'den $\pm 1 A$ 'e kadar akım ölçümü yapabilmektedir. $\pm \% 0.15$ hassasiyetle ölçüm yapabilen cihaz IEEE-488 arayüze veri yoluna sahiptir.



Şekil 3.13 Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı

Güneş simülatörü ve akım-gerilim kaynağı altında pil hücresinin ürettiği foto akımı ve foto voltaj değerleri LabTrace arayüzü ile okunarak güç dönüşüm verimliliği hesaplanır. Program arayüzünün ekran görüntüsü şekil 3.14'de verilmiştir. Cihaz ayarları üzerinden taramanın yapılacağı parametre değerleri girilerek pil test edilir.



Şekil 3.14 LabTrace programının ekran görüntüsü

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

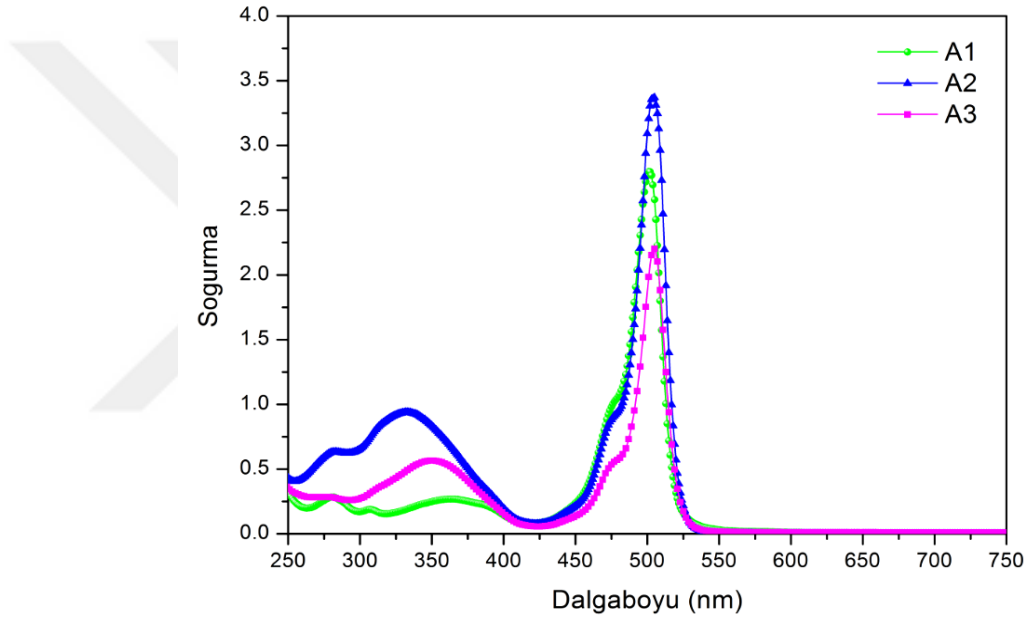
Bu tez çalışmasında, iki farklı BODIPY boya grubu kullanılarak elektron transfer mekanizmalarının BODIPY boyaları ile duyarlı hale getirilen pil hücrelerinin verimliliklerine etkilerinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Birinci grup boya moleküllerinde, BODIPY çekirdeğinin mezo konumunda katekol bağlayıcı grubun pozisyonu ve konjugasyon uzunluğu değiştirilmiştir. İkinci grup boya moleküllerinde ise katekol bağlayıcı grupları BODIPY çekirdeğinin hem C3 hem de C3 ve C5 pozisyonlarının her ikisine birden bağlanarak molekül simetrisi değiştirilmiştir. Ayrıca bu boya grubunda BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna farklı elektron verici özelliğe sahip yan gruplar bağlanmıştır. Foto duyarlı boya moleküllerinde bağlayıcı grup pozisyonunun, moleküler konjuge bağın, elektron verici yan grubun ve molekül simetrisinin hem çözücü hem de yarıiletken oksit tabaka üzerinde doğrusal soğurma ve floresans özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçları desteklemek için molekülde meydana gelen yük aktarım dinamikleri ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri ile incelenmiştir. Her iki ortamda incelenen boya malzemelerinin elektron aktarım dinamiklerinin pil verimliliğine etkilerini ortaya koymak için, anot elektrotlar karşıt elektrotlarla birleştirilerek pil yapıları oluşturulmuştur. Pil hücrelerinin IPCE ve I-V ölçümlerinin sonuçları ile yük aktarım dinamikleri arasındaki ilişki açıklanmıştır.

Tezin bu bölümünde, tez kapsamında çalışılan katekol BODIPY bileşiklerinin hem çözücü hem de yarıiletken oksit tabaka üzerinde doğrusal soğurma, floresans, ultrahızlı pompa-gözlem spektrumları ve pil hücrelerinin fotovoltaj karakterizasyonlarının yer aldığı tüm deneysel veriler ve bu verilerin sonuçları sunulmaktadır.

4.1 BODIPY Boyalarının Fotofiziksel Özellikleri

4.1.1 BODIPY boyalarının doğrusal soğurma spektrumları

BODIPY çekirdeğinin mezo konumundaki bağlayıcı yan grubun pozisyonunun ve bu yan grubun konjuge bağ uzunluğunun değiştirilmesiyle sentezlenen BODIPY bileşiklerinin (A1, A2 ve A3) 5×10^{-5} M konsantrasyonda CHCl_3 çözücü ortamında doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.1’de verilmiştir.

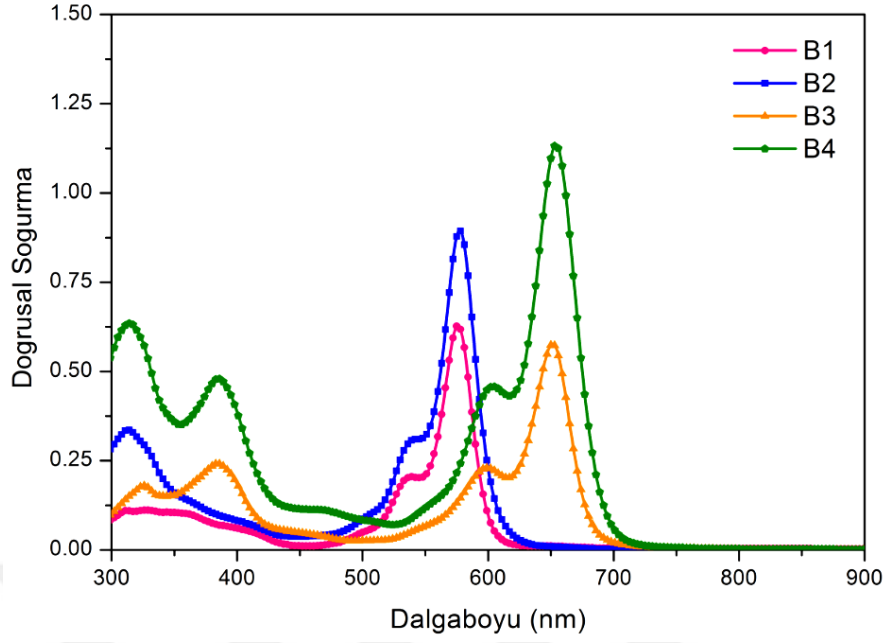


Şekil 4.1 A1, A2 ve A3 bileşiklerinin CHCl_3 çözücü içerisindeki doğrusal soğurma spektrumları

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 450 nm-550 nm aralığında gözlemlenen şiddetli soğurma bandı BODIPY çekirdeğinin karakteristik taban seviyesinden birinci uyarılmış singlet seviyesi ($S_0 \rightarrow S_1$) geçişine karşılık gelmektedir. Spektrumun daha kısa dalgaboylu bölgesinde yer alan (250 nm ile 420 nm aralığı) ve 500 nm soğurma bandına göre daha düşük şiddetli soğurma bandı $S_0 \rightarrow S_2$ geçişine karşılık gelmektedir (Cho vd. 2012). BODIPY çekirdeğinin mezo pozisyonunda, farklı konjugasyon uzunluğunda ve farklı

pozisyonlarda bağlayıcı grupları içeren boya moleküllerinin hepsi maksimum soğurma bandına ek olarak spektrumun mavi bölgesinde omuz içermektedir. Spektrumun 475 nm bölgesine karşılık gelen olan bu omuz aromatik iskeletin düzlemsel titreşim seviyelerine atfedilmektedir. BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna azastril bağları ile 2,3-dihidroksifenil ve 3,4-dihidroksifenil bağlayıcı katekol gruplarının eklenmesiyle sırasıyla A2 ve A3 bileşikleri sentezlenerek moleküler konjugasyon uzatılmıştır. Literatürden bilindiği üzere, uzun konjugasyona sahip yan grupların BODIPY çekirdeğine bağlanması ile bileşiğin soğurma spektrumu kırmızıya kaymaktadır (Loudet ve Burgess 2007, Yılmaz vd. 2013). Molekülde yan grubun konjugasyonunun artmasıyla spektrum çok az da olsa kırmızıya kaymış ve spektrumun yüksek enerjili bölgesinde bulunan soğurma bantlarının şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Spektrumun 350 nm bölgesinde meydana gelen bu artış $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

Spektrumun UV bölgesinde meydana gelen soğurma artışından dolayı, uzun konjugasyona sahip bağlayıcı gruplar seçilerek güneş spektrumunun 500 nm üzeri bölgesinde soğurum yapabilen boya molekülleri dizayn edilip sentezlenmiştir. Bu amaçla BODIPY çekirdeğinin aktif C3 ve C5 pozisyonlarına uzun konjuge bağına sahip katekol bağlayıcı gruplar bağlanarak molekülün soğurma bandının kırmızıya kaydırılması sağlanmıştır. Ayrıca BODIPY çekirdeğinin mezo (C8) konumuna metoksifenil ve trifenilamin (TFA) elektron verici gruplar bağlanarak moleküle fonksiyonel yapı kazandırılmıştır. BODIPY çekirdeğinin mezo konumuna metoksifenil verici grubu ile C3 pozisyonuna katekol grubunun bağlanmasıyla B1 numaralı boya molekülü ve mezo konumuna trifenilamin grubu ile C3 konumuna katekol grubunun bağlanmasıyla B2 boya molekülü sentezlenmiştir. B1 ve B2 boya moleküllerinin C3 pozisyonuna ek olarak C5 pozisyonuna bir katekol grubunun daha bağlanmasıyla moleküle simetriklik kazandırılarak B3 ve B4 numaralı bileşikler elde edilmiştir. İkinci grup boya molekülleri olarak sentezlenen bu simetrik-asimetrik BODIPY boya malzemelerinin THF çözücü ortamında 5×10^{-5} M konsantrasyona sahip çözeltilerinin doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.2’de verilmiştir.



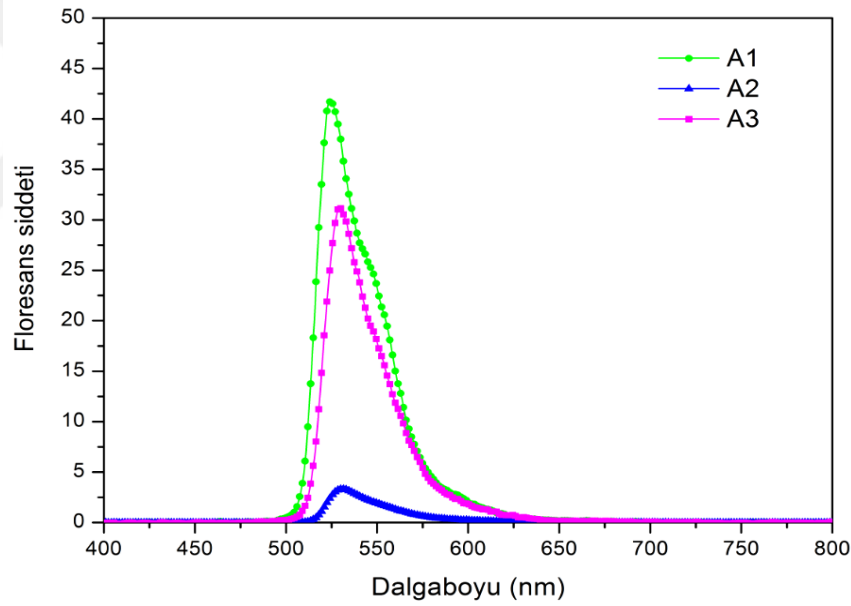
Şekil 4.2 B1, B2, B3 ve B4 bileşiklerinin CHCl_3 çözücü içerisindeki doğrusal soğurma spektrumları

Boya moleküllerinden asimetrik yapıdaki metoksifenil yan grubuna sahip B1 bileşiği 574 nm, TFA yan grubuna sahip B2 bileşiği 576 nm soğurma dalgaboyuna sahiptir. Ölçülen soğurma dalgaboylarına göre çekirdek molekülün (BODIPY) ve mezo konumunda yer alan yan grupların uzaysal olarak birbirlerine göre dik olarak pozisyonlanması, spektral bölgede belirgin bir kaymaya sebep olmadığını göstermektedir. Gözlemlenen küçük kayma elektron verici yan grupların farklı fiziksel özellikte elektron vericiliğinden kaynaklanmaktadır. Boya molekülleri simetrik hale getirildiğinde (C5 pozisyonuna katekol grubun bağlanması) boya solüsyonunun pembeden mavi renge dönüştüğü gözlenmiştir. Simetrik boya moleküllerinin soğurma spektrumları asimetrik boya moleküllerinin soğurma spektrumlarıyla karşılaştırıldığında soğurma bantlarının yaklaşık 75 nm kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Çalışılan boya moleküllerinde 575 nm ve 650 nm dalgaboylarına karşılık gelen güçlü soğurma bantları $S_0 \rightarrow S_1$ geçişine, daha kısa dalgaboyu bölgesinde yer alan soğurma bantları $S_0 \rightarrow S_2$ geçişine atfedilmektedir (Cho vd. 2012). Elde edilen deneysel sonuçların, araştırma grubumuzun daha önceden yapmış olduğu çalışmalarda Aza-

BODIPY ve BODIPY bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerine benzer olduğu görülmektedir (Küçüköz vd. 2012, Tekin vd. 2013, Yılmaz vd. 2013).

4.1.2 BODIPY boyalarının floresans spektrumları

Tez kapsamında çalışılan boya malzemelerinin 5×10^{-5} M derişimdeki boya çözeltileri kullanılarak 10 mm kalınlığındaki kuartz hücrelerde floresans spektrumları alınmıştır. Floresans ölçümleri için uyarma dalga boyu olarak, malzemelerin doğrusal soğurma spektrumlarının maksimum ($\lambda_{\text{soğ(max)}}$) soğurma değerlerine karşılık gelen dalga boyu değeri seçilmiştir. Birinci grup boya malzemelerinin CHCl_3 ortamında floresans spektrumları şekil 4.3’de verilmektedir.

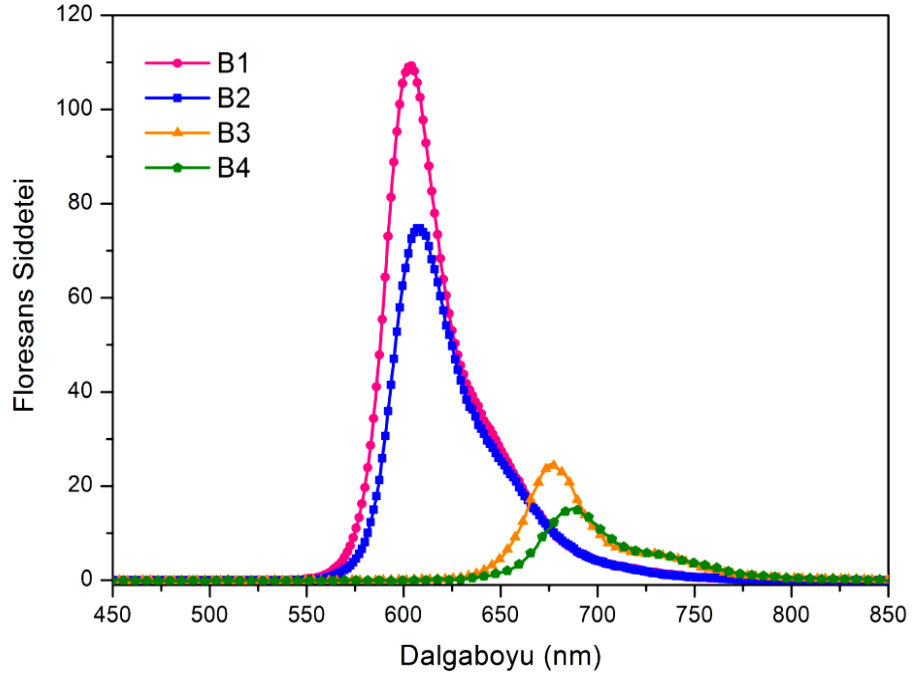


Şekil 4.3 A1, A2 ve A3 BODIPY boyalarının CHCl_3 çözücü ortamında floresans spektrumu

A1 ve A3 fotoduyarlı boyalarının A2’ye göre daha yüksek floresans şiddetlerine sahip olduğu görülmektedir. A1 boyası A2 ve A3 boya moleküllerine göre daha kısa konjugasyon uzunluğuna sahiptir. A2 ve A3 boyaları aynı konjugasyon uzunluğuna sahip olmalarına rağmen A2 boyasında floresans sinyalinin kısmen sönümlendiği

görülmektedir. Floresans şiddetinde meydana gelen azalma BODIPY çekirdeği ile uzun konjugeli yan grup arasında ışıkla indüklenmiş elektron transferinden (Photoinduced electron transfer-PET) kaynaklanabilmektedir. A2 molekülünde bu mekanizmanın görülmesinin nedeni olarak molekül içi hidrojen bağından dolayı azometin gruplarının enerji seviyelerinin azalması öne sürülebilir (Sevinç vd. 2014). PET mekanizmasının polar çözücü ortamında boya molekülünde floresans sinyalini azaltıcı bir mekanizma olduğu bilinmektedir. Polar çözücü ortamında, uyarılmış seviyenin yük transfer karakteristiği polardır ve dipol-dipol etkileşimine son derece duyarlıdır. Bu durum boya molekülünün uyarılmış seviyesinden taban seviyesine geçişin ışımsız geçişle sonuçlandığını göstermektedir (Yeh vd. 2017).

İkinci grup boya moleküllerinin THF çözücü ortamında alınan floresans spektrumu şekil 4.4'de gösterilmiştir. Floresans şiddetinin molekülün simetrisine bağlı olduğu açıkça görülmektedir. B1 ve B2 boya moleküllerinin floresans pikleri 610 nm civarında iken B3 ve B4 boya moleküllerinin pik değeri 680 nm olarak gözlenmiştir. Asimetrik boya moleküllerinin floresans şiddetleri karşılaştırıldığında, B2 boya molekülünün B1 boya molekülünden düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak TFA yan grubun metoksifenil gruba göre daha yüksek elektron verici özelliğe sahip olması gösterilebilir. Bu nedenle TFA yan grubu içeren moleküllerde, artan molekül içi yük transferinden dolayı floresans şiddetinin azaldığı görülmektedir (Misra vd. 2014). Molekül yapısı simetrik forma dönüştürüldüğünde asimetrik moleküllere göre floresans şiddetinin belirgin biçimde azaldığı gözlenmiştir. BODIPY çekirdeğinin C5 pozisyonuna ekstra bir bağlayıcı grubun bağlanması sonucu, molekülün konjugasyonu artırıldığından molekül içi yük transferi artmaktadır. Floresans sinyallerinde meydana gelen azalma molekül içindeki yük transferlerinden kaynaklandığından bu mekanizma, ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçları ile yorumlanacaktır.



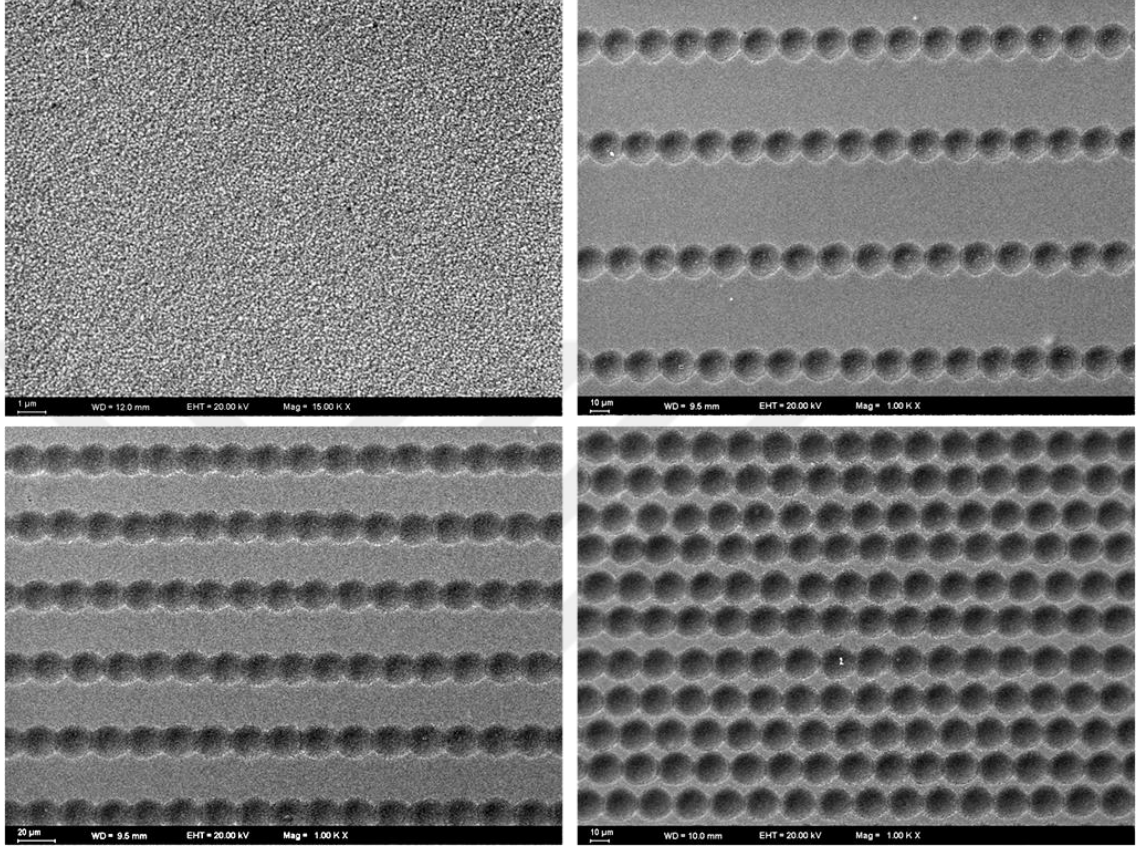
Şekil 4.4 B1, B2, B3 ve B4 BODIPY boyaalarının THF çözücü ortamında floresans spektrumu

TiO₂ yüzeyine tutunan tüm boya ile oluşturulan anot elektrotların hiç birinde floresans sinyali gözlenmemiştir. Bu bulgu, molekülden TiO₂'ye elektron transferinin olduğu şeklinde yorumlanabilir.

4.2 BODIPY Boyaları ile Hazırlanan Anot Elektrotların Fotofiziksel Özellikleri

Boya malzemelerinin yarıiletken oksit tabaka yüzeyindeki fotofiziksel özelliklerini açıklamak amacıyla anot elektrotlar oluşturulmuştur. FTO kaplı altaş yüzeyler üzerine kaplanan TiO₂ filmleri sırasıyla 125°C ve 500°C tavlansak boya malzemesinin tutunması için hazır hale getirilmiştir. TiO₂ filminin tavlama işlemleri sonrasında FTO cam üzerine kaplanmış TiO₂'nin oda sıcaklığındaki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü şekil 4.5.a'da verilmiştir. TiO₂ yüzeyinde boyanın tutunabileceği aktif alanın artırılması ve dolayısıyla ışık toplama kapasitesinin artırılması için, tez kapsamında lazer ablasyon tekniği ile farklı tarama aralıklarına sahip TiO₂ filmleri de

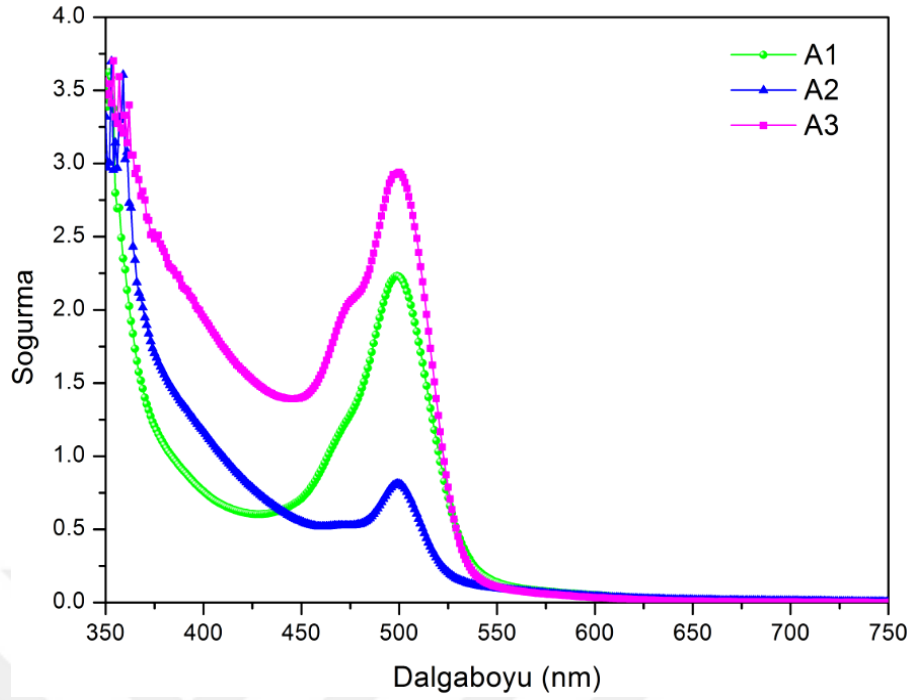
hazırlanmıştır. Belirli tarama aralıklarına sahip filmlerin yüzey morfoloji görüntüleri şekil 4.5.b-d'de gösterilmektedir. Hazırlanan filmler boya çözeltilerinde 18 saat bekletildikten sonra anot elektrotlar hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.5.a Tarama yapılmamış b. 60 μm c. 40 μm ve d. 20 μm aralıklarla tarama yapılmış TiO_2 yüzeylerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri

4.2.1 BODIPY boya ile hazırlanan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları

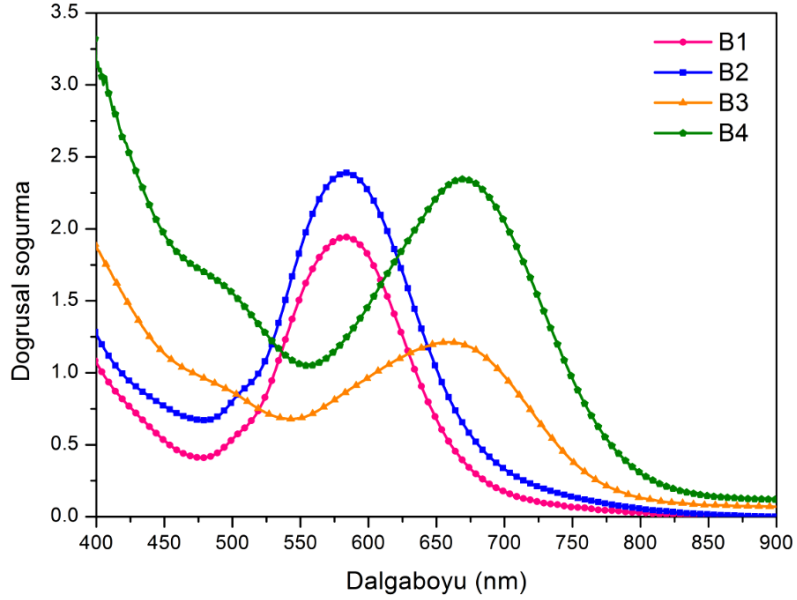
Boya çözeltilerinden çıkarılan anot elektrotlardan TiO_2 ile bağ yapmayan boya moleküllerini uzaklaştırmak için elektrotlar uygun çözücülerle yıkanmıştır. Birinci grup boya molekülleri ile kaplanmış anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 A1, A2 ve A3 boyları ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, yarıiletken oksit tabakaya tutunan boya moleküllerinin soğurma bantlarının çözelti formundaki soğurma bantlarına göre genişlediği görülmektedir. Soğurma bandında meydana gelen bu genişleme, boya moleküllerinin yüzeydetopaklanma (agregasyon) oluşturması veya yarıiletken malzemeyle bağ yapmasından kaynaklandığı söylenebilir (Hattori vd. 2005, Kolemen vd. 2011). Literatürden bilindiği üzere, iki OH- molekülü katekol grubu oluşturacak şekilde birbirlerine yeterince yakın pozisyonlarda ise pozitif yüklü titanyum atomu bu OH- molekülleri ile bağ yapmaktadır (Oprea vd. 2013). Bu nedenle yarıiletken oksit yüzey üzerinde boyların soğurma değerleri boya molekülünün yüzeye tutunma kabiliyetinin bir göstergesi olabilir. A1, A2 ve A3 boyları eşit sayıda OH- bağlayıcı grubu içermesine rağmen A1 ve A3 boya molekülleri TiO_2 yüzeyine daha iyi tutunma ve dolayısıyla daha yüksek soğurma değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu deneysel sonuçlar fenil halkasında bağlayıcı katekol grubu için 3,4 pozisyonunun daha etkili olduğunu göstermiştir.

İkinci grup boya molekülleri ile kaplanmış anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.7’de verilmiştir.



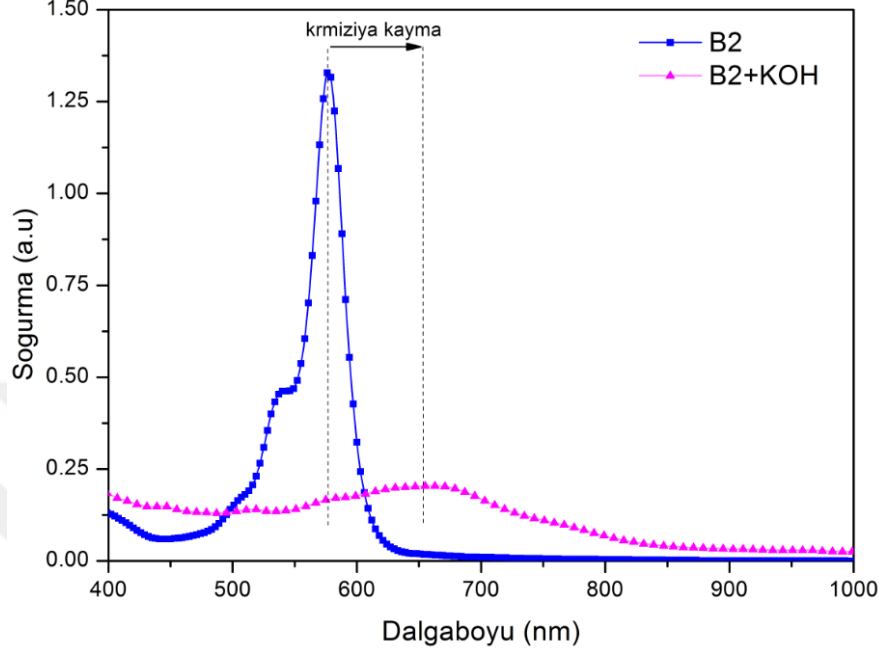
Şekil 4.7 B1, B2, B3 ve B4 boya ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları

Birinci grup boya moleküllerinde de gördüğü gibi, ikinci grup boyalarının yarıiletken oksit tabakaya tutunma sonucu soğurma spektrumunun THF’li çözelti formuna göre genişlediği gözlenmiştir. Bu genişleme etkisi topaklanma veya boya ile TiO_2 arasında gerçekleşen kimyasal bağdan kaynaklanmaktadır (Hattori vd. 2005, Singh vd. 2014, Liao vd. 2017). Spektral genişlemeye ek olarak, soğurma bantlarının az miktarda spektrumun kırmızı bölgesine kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç, boya molekülünün LUMO seviyesi ile yarıiletkenin iletkenlik bandı arasında güçlü elektronik etkileşimlerin olduğunu kanıtlamaktadır. Doğrusal soğurma spektrumları, BODIPY çekirdeğinin mezo konumunda TFA elektron verici grubu içeren moleküllerin metoksifenil yan grubu içerenlere göre daha yüksek soğurma şiddetlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, TFA elektron verici gruba sahip moleküllerin daha yüksek soğurma katsayısı değerlerine sahip olduğu ile ilişkilendirilebilir.

Katekol bağlayıcı grubu içeren foto duyarlı boya moleküllerinin TiO_2 yüzeyine şelatlaşma veya köprüleme ile bağlandığı bilinmektedir (Ooyama vd. 2014). Katekol bağlayıcı grup içeren boya molekülleri ile oluşturulan DSSC yapıları tip-II DSSC olarak sınıflandırılmaktadır (Ooyama vd. 2016). Tip-II DSSC'ler boyanın HOMO seviyesinden yarıiletkenin iletkenlik bandına yük transfer bandı aracılığı ile direkt geçiş gösterirler. Bu mekanizma için, bağlayıcı grubun yarıiletkene bağlanmasıyla spektrumun uzun dalgaboyu bölgesinde güçlü soğurma bantları meydana gelir. Şekil 4.7'de TiO_2 yüzeyine tutunan asimetric ve simetric boyalar, çözelti formunda boya molekülünün soğurma bantlarına karşılık gelen 580 nm ve 660 nm civarında baskın soğurma bantları göstermektedir. Simetric boyalarla oluşturulan anot elektrotlarda bu soğurma bantlarına ek olarak spektrumun yakın kızılötesi bölgesinde sürekli ve düşük şiddetli soğurma sinyallerinin olduğu görülmektedir. Bu zayıf soğurma sinyalleri boyanın HOMO seviyesinden yarıiletkenin iletkenlik bandına direkt geçişine atfedilebilir. Bu tez çalışmasında, foto duyarlı boyalarla oluşturulan anot elektrotlarda yarıiletkene yük aktarımı boyanın HOMO seviyesinden LUMO seviyesine ve buradan yarıiletkenin iletkenlik bandına geçişi ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle, TiO_2 yüzeyi üzerine tutunan boya molekülleri için direkt olmayan geçiş baskındır.

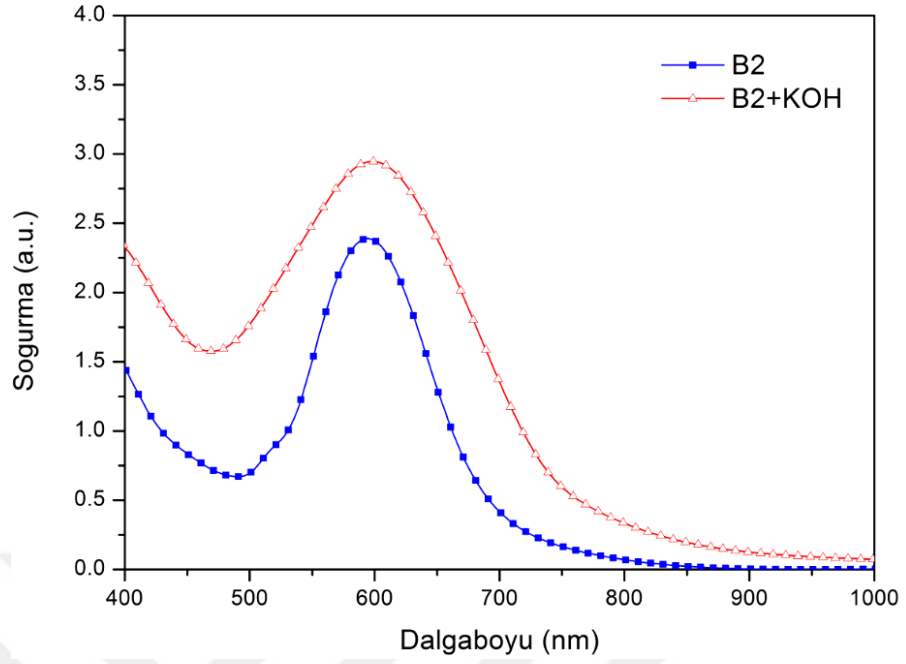
TiO_2 tabakası üzerinde bağlayıcı grupların tutunmasını anlayabilmek için simetric ve asimetric boya moleküllerinin THF çözücü ortamında ve TiO_2 yüzeyi üzerinde soğurma spektrumları kaydedilmiştir. BODIPY boyalarında özellikle C3 ve C5 pozisyonlarında bulunan bağlayıcı grupların, bazik ortamlarda oksijen anyonu oluşturarak BODIPY çekirdeğine olan elektron transferinden etkilendiği bilinmektedir. Böylelikle, bazik ortamlarda soğurma spektrumunda kırmızıya kaymalar gözlenmektedir. Eğer bağlayıcı grup TiO_2 ile kovalent bağ yaparsa, oksijen anyonu oluşmayacak ve anot elektrot materyali için soğurma spektrumunda kırmızıya kaymalar gözlenmeyecektir. TiO_2 'ye tek veya iki bağlayıcı grubun bağlanıp bağlanmadığını anlayabilmek için potasyum hidroksil (KOH) içeren ve içermeyen THF içerisinde ve TiO_2 yüzeyi üzerinde boya molekülleri için soğurma deneyleri yapılmıştır. İlk olarak, B2 boyası KOH içeren THF ortamında çözünerek oluşan çözeltinin soğurma spektrumu kaydedilmiş ve sadece THF

çözücü ortamındaki spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Beklendiği gibi soğurma spektrumunda genişleme ve kırmızı bölgeye kayma gözlenmiştir (Şekil 4.8).



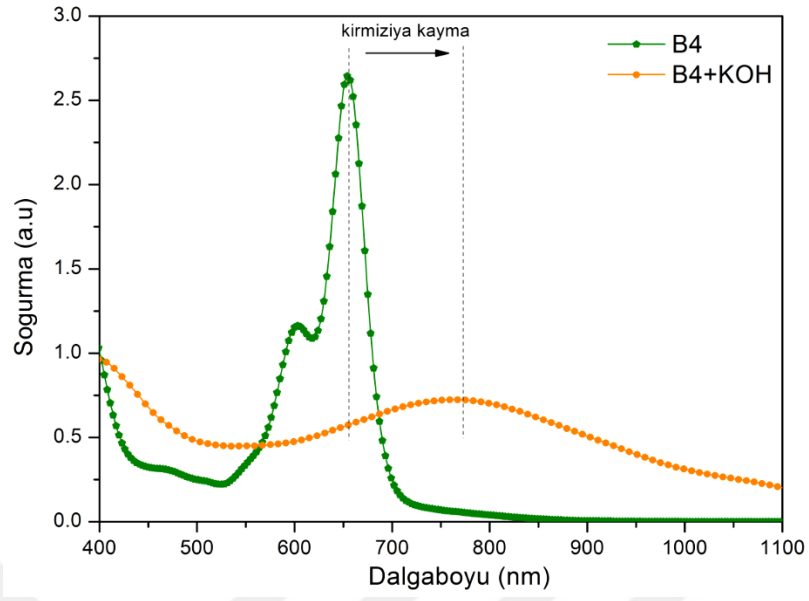
Şekil 4.8 B2 boyasının KOH içeren ve içermeyen THF çözeltilerinin soğurma spektrumu

Bu işlemin ardından B2 boyası ile oluşturulan anot elektrot THF ortamında bulunan KOH çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Sonrasında anot elektrodun soğurma spektrumu kaydedilmiş ve B2 boyası ile oluşturulan anot elektrotun soğurma spektrumu ile karşılaştırılmıştır. Eğer ortamda TiO_2 'ye bağlanmayan boya molekülü olsaydı soğurma spektrumunda kırmızıya kayma görülecekti. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi spektrumda herhangi bir kayma meydana gelmemiştir.

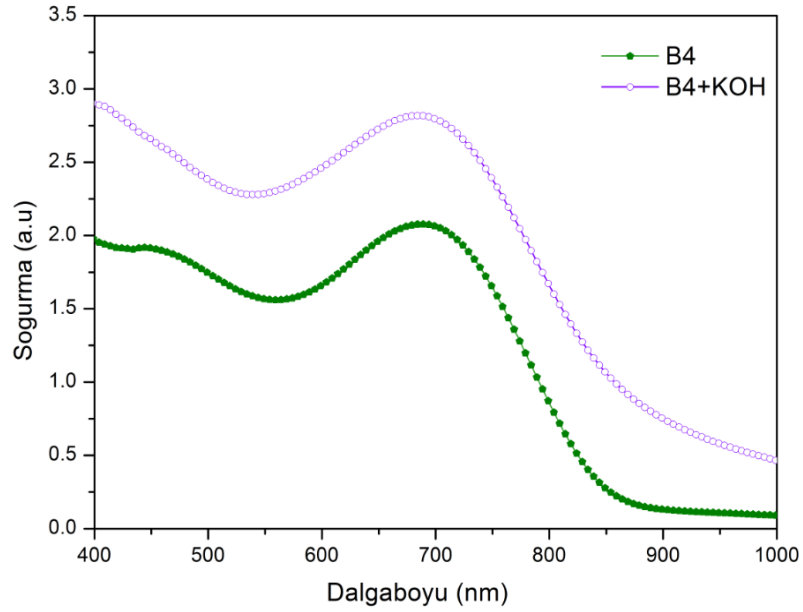


Şekil 4.9 B2 boyası ile oluşturulan anot elektrotun ve elektrot üzerine KOH çözeltisi eklenmesi sonucu soğurma spektrumu

Aynı işlemler simetrik B4 boya molekülü için de tekrarlanmıştır (Şekil 4.10) ve simetrik boya ile oluşturulan anot elektrot materyalinin soğurma spektrumunda herhangi bir spektral kayma gözlenmemiştir (Şekil 4.11). Deneysel sonuçlar hem tek hem de iki adet bağlayıcı grupları içeren simetrik ve asimetrik boya türlerinin TiO_2 'ye tutunduğunu desteklemektedir.

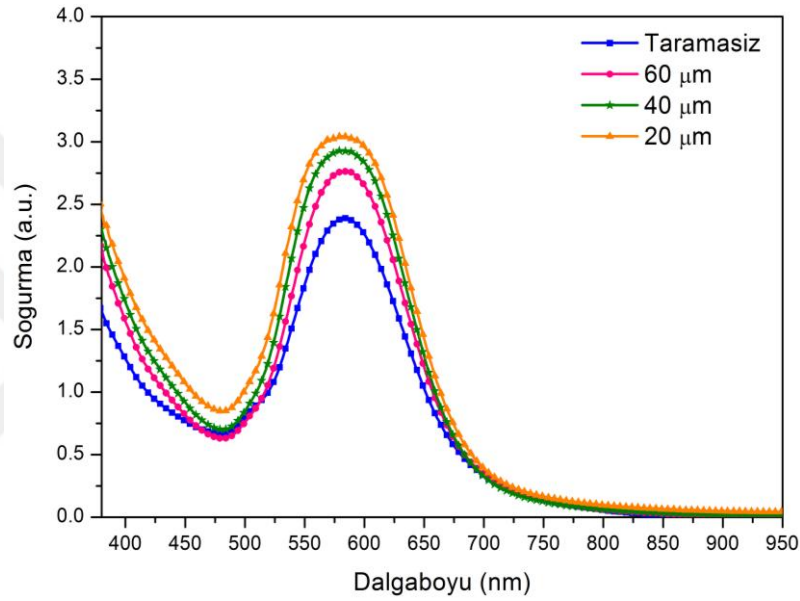


Şekil 4.10 B4 boyasının KOH içeren ve içermeyen THF çözeltilerinin soğurma spektrumu



Şekil 4.11 B2 boyası ile oluşturulan anot elektrotun ve elektrot üzerine KOH çözeltisi eklenmesi sonucu soğurma spektrumu

Anot elektrotlarda ışık toplama kapasitesinin artırılması için TiO_2 yüzeyleri lazer ablasyon tekniği ile belirli aralıklarla taranmıştır. Taralı olmayan ve taranan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumları ölçüldüğünde yüzey alanının artmasıyla soğurma şiddetlerinde artış ve soğurma bantlarında genişleme gözlenmektedir. Lazer demeti ile yüzeyde oluşturulan pürüzlülük sonucu TiO_2 yüzey alanı artırıldığından daha fazla boya molekülünün yüzeye tutunması sağlanmıştır. Foto anotların doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Lazer ablasyon öncesi ve sonrasında taramasız, 20 µm, 40 µm ve 60 µm aralıklarla taranan foto anotların doğrusal soğurma spektrumları

Hem çözücü hem de yarıiletken oksit tabaka yüzeyinde boya malzemelerinin fotofiziksel özelliklerde meydana gelen bu değişiklikleri açıklayabilmek için elektron aktarım dinamiklerini ortaya koymak gerekmektedir.

4.3 BODIPY Boyalarının Elektron Aktarım Dinamiklerinin Belirlenmesi

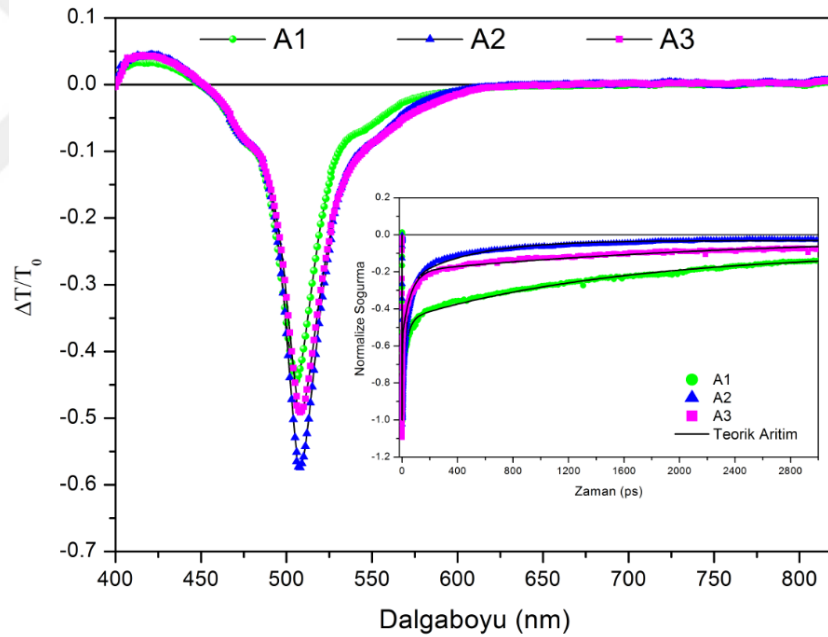
4.3.1 Boya malzemelerinin çözücü ortamında ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçları

Boya molekülünde bağlayıcı grup pozisyonunun ve konjugasyon uzunluğunun, elektron verici grubun ve molekül simetrisinin elektron transfer mekanizmalarına etkilerini açıklayabilmek için boya moleküllerinin hem çözücü ortamı hem de TiO₂ ile oluşturulan anot elektrotlar üzerinde ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri 1 kHz tekrarlama frekansı ve 100 fs darbe süresine sahip lazer sisteminde (SpectraPhysics, Spitfire Pro XP, TOPAS) beyaz gözlem ışını ile yapılmıştır (Ultrafast System, Helios). Pompa ışığının dalgaboyu değeri, moleküllerin doğrusal soğurma spektrumlarında her bir boya molekülünün maksimum soğurma yaptığı dalgaboyu olarak seçilmiştir.

Ultrahızlı pompa-gözlem deneyleri sonucunda dalga boyu ve zamana bağlı doğrusal olmayan etkilerin şiddetini gösteren grafikler elde edilmiştir. Bu grafiklerden, pompa ışını ile uyarılan molekülün gözlem ışını sayesinde yaptığı izinli geçişleri ve bu geçişlerin gözlem ışınının geciktirilme zamanına bağlı değişimi gözlenebilmektedir. Temel seviye elektronları şiddetli pompa ışığı varlığında uyarılmakta ve uyarılmış seviye elektronlar tarafından doyuma ulaştırılmaktadır. Bu nedenle, doğrusal olmayan soğurma grafiğinde gözlenen negatif sinyaller, uyarılmış seviyenin doyuma uğramasına (satürasyonuna) karşılık gelmektedir. Pozitif sinyaller ise uyarılmış seviyede bulunan elektronların daha üst izinli seviyelere geçiş için soğurduğu dalgaboylarını göstermektedir.

Bu tez kapsamında çalışılan A1, A2 ve A3 bileşiklerinde OH- grubunun pozisyonunun ve konjugasyon uzunluğunun değiştirilmesinin elektron aktarım dinamiklerine etkilerini açıklamak için yapılan ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçlarını gösteren doğrusal olmayan soğurma grafiği şekil 4.13'de verilmiştir. Sentezlenen üç

boya molekülünde de birbirine oldukça benzer doğrusal olmayan etkiler gözlenmiştir. Güçlü lazer ışığının uyarımı ile spektrumun 450 nm-650 nm bölgesinde şiddetli saturasyon sinyalleri gözlenmiştir ve bu sinyaller moleküllerin doğrusal soğurma spektrumu ile uyumludur. Ölçülen bunegatif sinyallerin zamanla değişimi (sönümü) uyarılmış seviyeden elektron/enerji aktarımları hakkında bilgi verir. Diğer taraftan, bu sinyal ile iç içe geçmiş 540 nm-630 nm aralığında ortaya çıkan ekstra sinyaller yük transfer seviyesinin saturasyonuna ve/veya uyarılmış durum ışımaya karşılık gelmektedir. Uzun konjugasyon içeren boya moleküllerinde bu seviyenin saturasyonunun daha baskın olduğu gözlenmiştir. Doğrusal olmayan spektrumda saturasyon bandınının daha üst enerjili bölgesinde pozitif sinyaller görülmektedir. Bu sinyaller uyarılmış seviye elektronlarının daha üst izinli enerjili seviyelere geçiş için soğurduğu dalgaboylarını temsil etmektedir.



Şekil 4.13 A1, A2 ve A3 BODIPY bileşiklerinin CHCl_3 çözücü ortamında $t=0$ anında doğrusal olmayan soğurma grafiği ve 506 nm gözlem ışığında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma verilerinin değişim grafiği

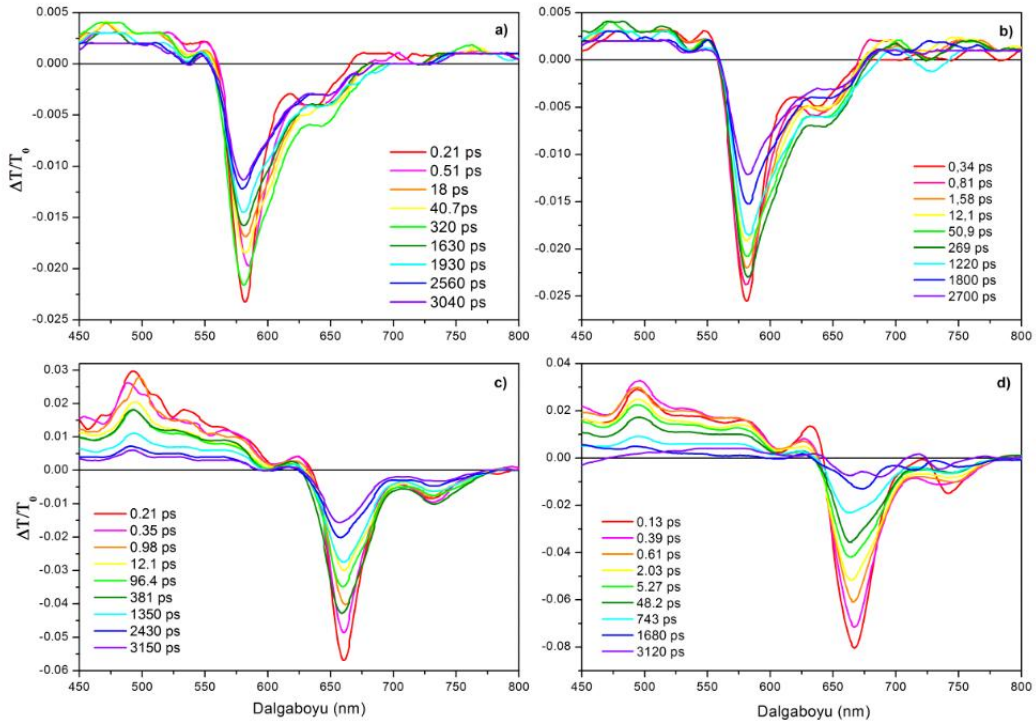
Yapılan ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçlarına göre en uzun uyarılmış durumda kalma ömrünün A1 molekülüne ait olduğu görülmüştür. A2 ve A3

moleküllerinin konjuge bağ uzunluğunun A1 molekülüne göre daha fazla olması nedeniyle bu bileşiklerde ömürlerin daha kısa olduğu görülmüştür. Gurubumuz tarafından daha önceki yapılan çalışmalardan konjuge bağ uzunluğunun artırılması ile molekül içi yük transferinin arttırıldığı bilinmektedir. Dolayısıyla A2 ve A3 moleküllerinde Schiff bazı ile molekül içi yük transferinin kolaylaştırılması sonucu uyarılmış seviye ömürlerinin kısa olduğu görülmüştür.

Benzer şekilde ikinci grup boya moleküllerinde elektron verici yan grupların ve molekül simetrisinin elektron aktarım dinamiklerine etkilerini ortaya koyabilmek için tüm boya molekülleri THF çözücü ortamında, maksimum soğurmalarına karşılık gelen dalgaboylarında uyarılmıştır. Bileşiklerin dalgaboyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları Şekil 4.14.a, b, c, d'de verilmiştir. Asimetrik boya moleküllerinin dalgaboyuna bağlı soğurma spektrumunda 555 nm ve 670 nm aralığında iç içe geçmiş negatif soğurma sinyalleri gözlenmiştir. Maksimum şiddete sahip olan ana pik (585 nm) uyarılmış seviyenin saturasyonuna, omuz olarak beliren diğer pik ise yük transfer seviyesinin saturasyonuna ve uyarılmış seviye ışımaya atfedilebilir. Buna ek olarak spektrumda 555 nm altında ve 670 nm üzerinde gözlemlenen ve uyarılmış durum soğurmasına (Excited state absorption-ESA) atfedilen pozitif soğurma sinyalleriyer almaktadır. Diğer taraftan ESA sinyali içerisinde gömülü ve bu ESA sinyalinin şiddetinde düşmeye neden olan bir negatif sinyal (535 nm) gözlenmiştir. Bu sinyal pozitif olarak görünüyorsa bile negatiftir ve ESA sinyaline baskın gelmektedir. Bu sinyal boya molekülünün doğrusal soğurma spektrumunda yer alan ana soğurma bandının omuzuna karşılık gelmektedir.

Simetrik boya molekülleri için (B3 ve B4) ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri 650 nm dalgaboyuna sahip pompa ışığı kullanılarak yapılmıştır. Doğrusal olmayan soğurma spektrumunda 660 nm ve 730 nm dalgaboylarına karşılık gelen birbirinden ayrı olarak yerleşmiş iki adet negatif sinyal gözlenmiştir. 660 nm dalgaboyu, uyarılmış seviyenin saturasyonuna ve 730 nm civarı ise yük transfer seviyesinin saturasyonuna karşılık gelmektedir. Uzun dalgaboyu bölgesinde meydana gelen bu saturasyon sinyali simetrik boya moleküllerinde floresans şiddetindeki

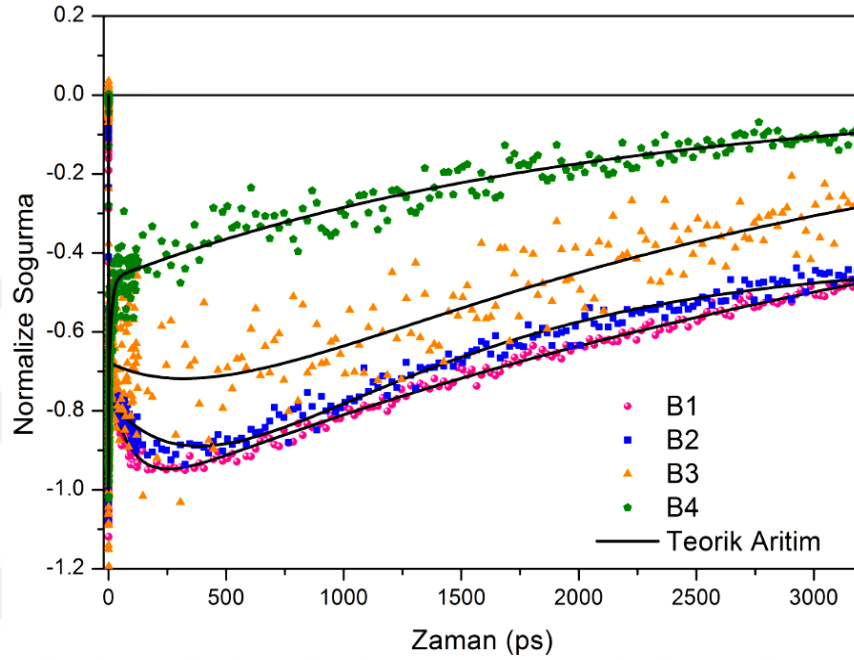
azalmayı da açıklamaktadır. Diğer taraftan, 485 nm civarında oldukça geniş ESA sinyali ve bu ESA sinyali içerisinde gömülü 600 nm dalgaboyunda beliren negatif sinyal gözlenmiştir. Simetrik boya moleküllerinde olduğu gibi bu negatif sinyal, moleküllerin doğrusal soğurma spektrumunda yer alan ana soğurma bandının omzuna karşılık gelmektedir. İkinci grup boya moleküllerinin dalgaboyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumları şekil 4.14.a-d’de verildiği gibidir.



Şekil 4.14 a.B1, b.B2, c.B3 ve d.B4 boya moleküllerinin THF çözücü ortamında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Uyarılmış seviye ömürlerinin tayini için doğrusal olmayan negatif soğurma sinyallerinin zamanla değişimi incelenerek uyarılmış seviye ömürleri bu seviyeden başka izinli seviyelere geçiş hızları belirlenmiştir (Şekil 4.15). Boya molekülünün THF çözücü ortam içerisinde, LUMO enerji seviyelerinin sönümlenme süreçleri; uyarılmış seviyeden titreşim seviyeleri ile yük transfer seviyesine elektron aktarımı ve taban seviyesine sönümlenme olarak söylenebilir. Bu nedenle boya moleküllerinin uyarılmış seviyesinin sönümlenme dinamikleri üç zamanlı fonksiyonla eksponansiyel olarak fit

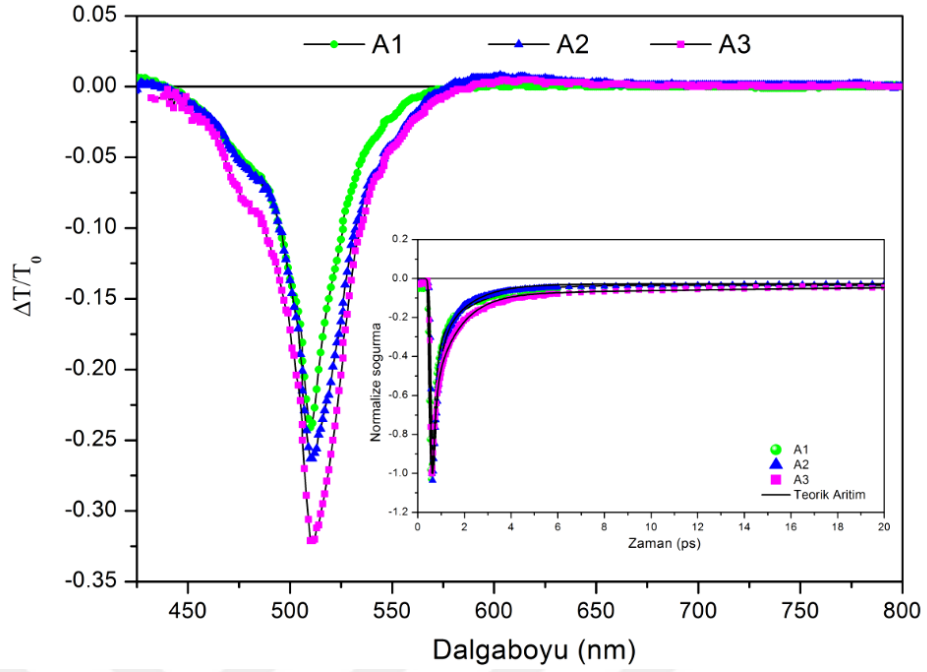
edilmiştir. Yapılan ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçlarına göre en uzun uyarılmış durumda kalma ömrünün asimetrik B1 molekülüne ait olduğu görülmüştür. Uyarılmış seviye ömürleri sırasıyla B2, B3 ve en kısa ömürle B4 olarak sıralanmaktadır.



Şekil 4.15 Boya moleküllerinin THF çözücü ortamında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

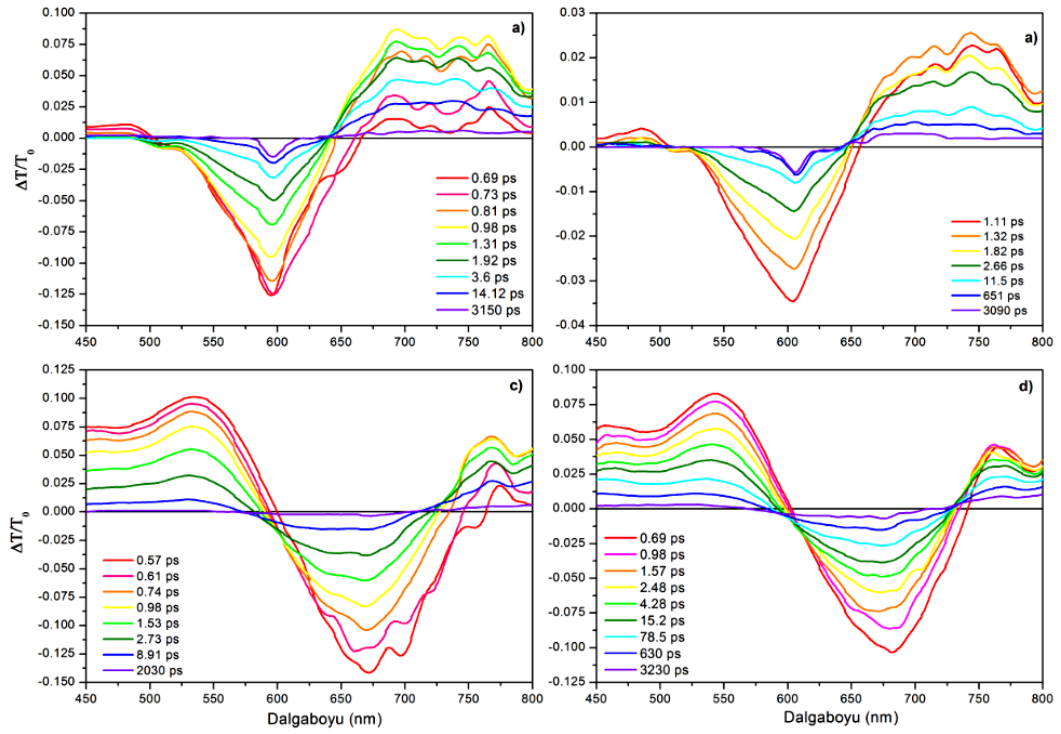
4.3.2 Boya malzemelerinin yarıiletken oksit tabaka üzerinde ultrahızlı pompa-gözlem deneyi sonuçları

Boya molekülleri ile TiO_2 arasında yük aktarım dinamiklerini anlayabilmek için ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Pompa ışını olarak boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal soğurma spektrumunda maksimum soğurma yaptığı dalgaboyu seçilmiştir. Birinci grup boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların dalgaboyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri şekil 4.16'da verilmiştir.



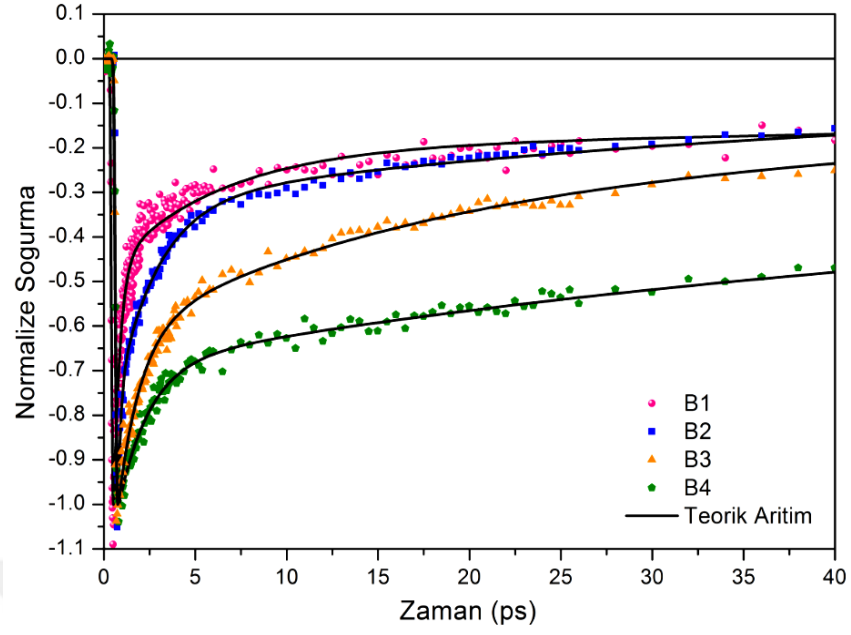
Şekil 4.16 A1, A2 ve A3 BODIPY bileşiklerinin TiO₂ ile oluşturulan anot elektrotlarının $t=0$ anında doğrusal olmayan soğurma grafiği ve 512 nm gözlem ışığında zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma verilerinin değişim grafiği

İkinci grup boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların dalgaboyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri şekil 4.17’de verilmiştir.



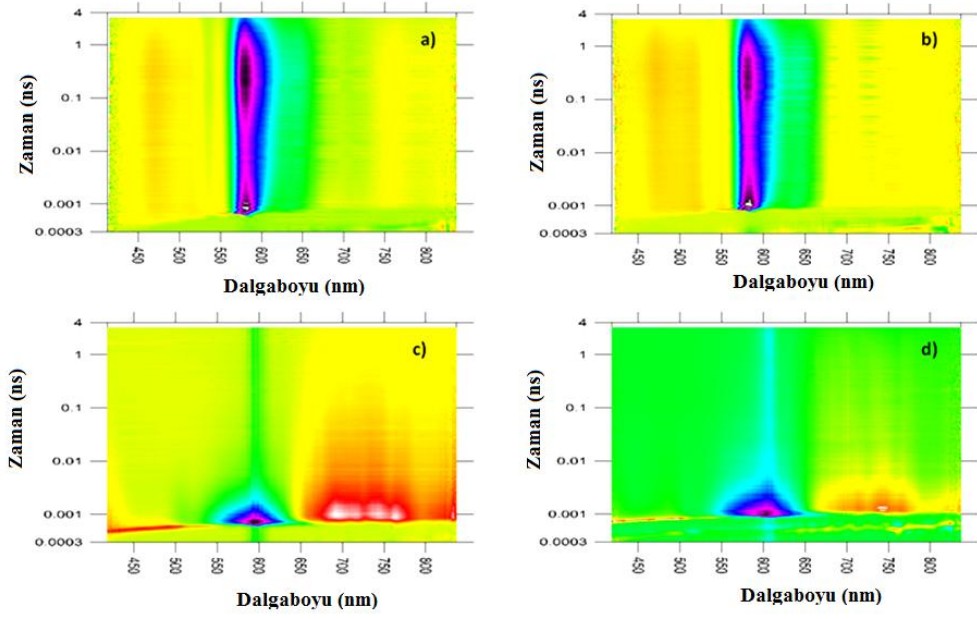
Şekil 4.17 a. B1, b. B2, c. B3 ve d. B4boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Asimetrik boya molekülleri ile yapılan fotoanotlar için 520 nm ve 650 nm aralığında negatif soğurma sinyali ve 520 nm altında ve 650 nm üzerinde pozitif ESA sinyalleri yer almaktadır. Benzer şekilde B3 ve B4 boya molekülleri ile yapılan fotoanotlarda 650 nm civarında yerleşmiş bir negatif soğurma sinyali ile 600 nm üzerinde ve 720 nm altında yer alan pozitif ESA sinyalleri gözlenmiştir. Çözücü ortamında belirgin olarak gözlenen yük aktarım seviyeleri boya moleküllerinin TiO_2 yüzey üzerine tutunması sonucu yok olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, katekol bağlayıcı grupların TiO_2 'ye bağlanması gösterilebilir ve yarıiletkenin iletkenlik bandına hızlı yük transferi olduğu söylenebilir. Negatif sinyallerin sönümlenme kinetikleri (Şekil 4.18) üç zamanlı olarak fit edilmiştir.

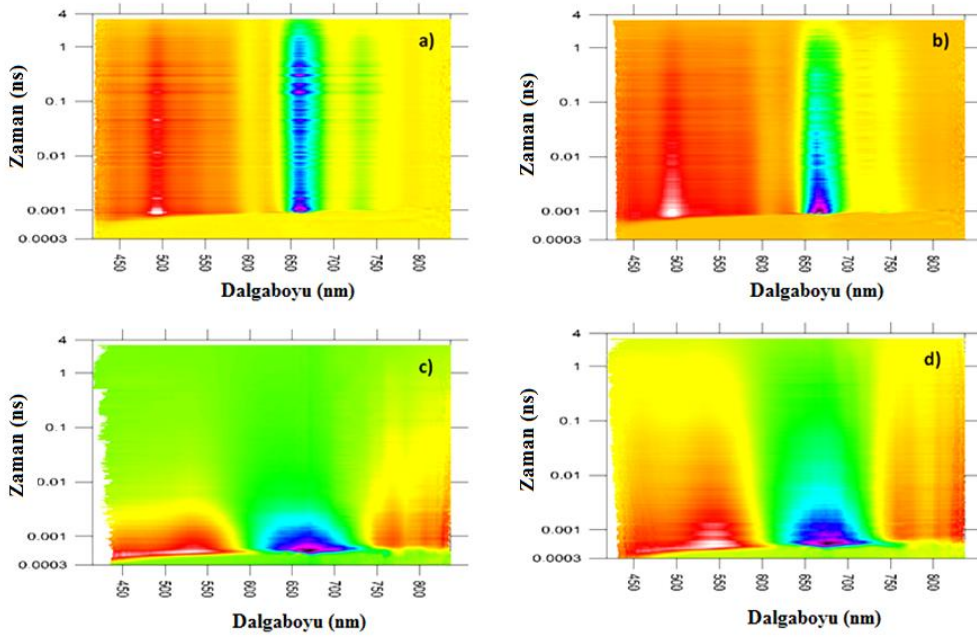


Şekil 4.18 Boya moleküllerinin TiO_2 üzerinde dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Boya moleküllerinin yarıiletken oksit tabaka yüzeyinde uyarılmış seviye ömürlerinin çözelti ortamına kıyasla oldukça kısaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi boya moleküllerinin uyarılmış duruma (LUMO) göre daha aşağıda lokalize olmuş TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron transferi olarak yorumlanabilir. Bu ömür kısaltmaları üç boyutlu doğrusal olmayan soğurma grafiklerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.19-4.20). Bu grafiklerde kırmızı renkli sinyaller uyarılmış durum soğurmasına, mavi renkli sinyaller ise satürasyona karşılık gelmektedir.

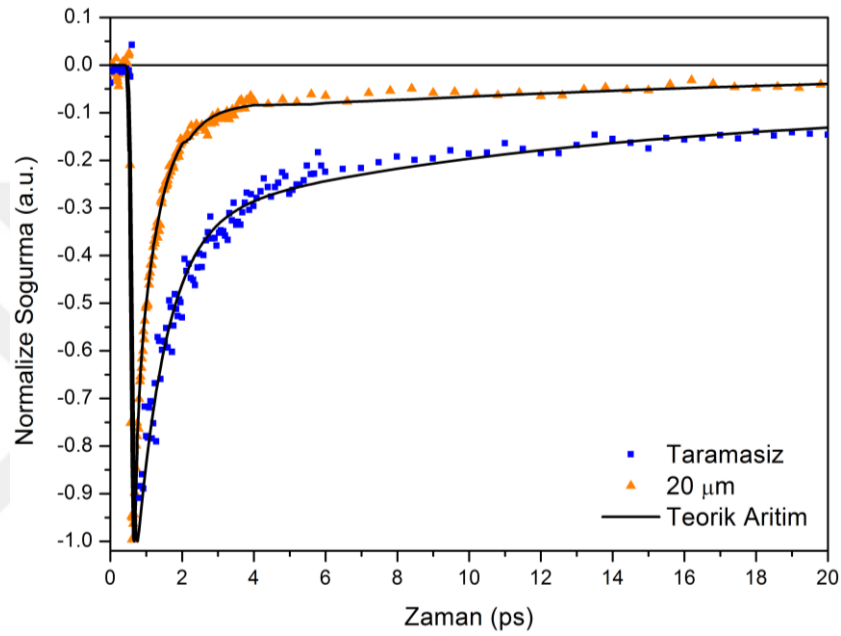


Şekil 4.19 580 nm’de uyarılmış boya moleküllerinin: a. B1 (THF’de), b.B2 (THF’de) ve c.B1 (TiO₂üzerinde), d.B2 (TiO₂ üzerinde) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri



Şekil 4.20 660 nm’de uyarılmış boya moleküllerinin a. B3(THF’de), b.B4 (THF’de) ve c.B3 (TiO₂üzerinde), d.B4 (TiO₂ üzerinde) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Yüzey taraması yapılmayan ve 20 μm çizgi aralığı ile tarama yapılan foto anotlarda, ışıkla uyarım ile meydana gelen elektron aktarım dinamiklerinde herhangi bir farklılık olup olmadığını anlayabilmek için bu iki elektrotun ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlardan uyarılmış seviye ömürlerinin belirlenmesi ile taralı olan elektrotta TiO_2 'nin iletkenlik bandına daha hızlı yük transferinin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 Taramasız ve tarama yapılan TiO_2 ve B1 boyası ile oluşturulan anot elektrotların dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan normalize soğurma spektrumu

Bu ömür farklarının DSSC'lerin kuantum verimlerine ve güç dönüşüm verimliliklerine etkilerini araştırmak için, anot elektrotlarla güneş pili devresi tamamlanarak IPCE ölçümleri ve I-V karakterizasyonları yapılmıştır.

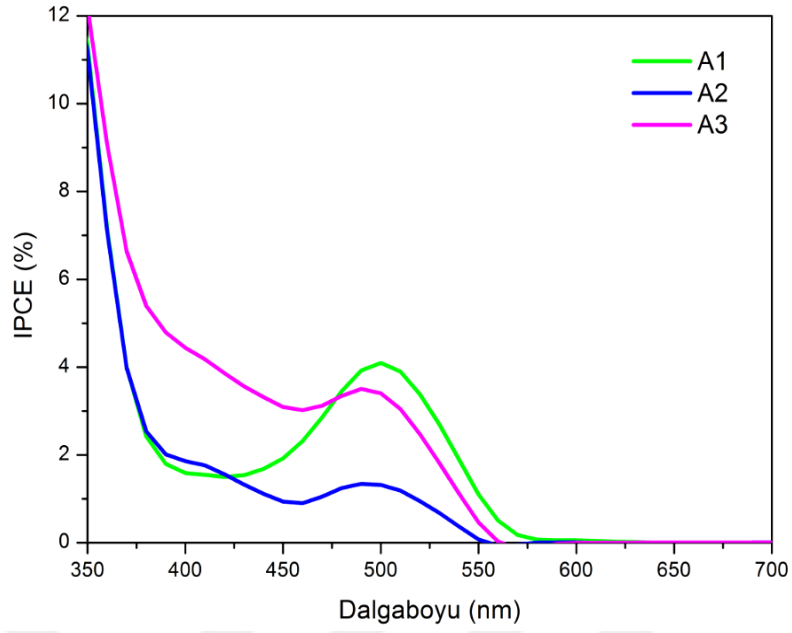
4.4 BODIPY Boyaları ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Fotovoltaik Performanslarının Karakterizasyonu

Sentezlenen BODIPY boya molekülleri ile DDSC yapısını oluşturmak için karşıt elektrot olarak FTO alttaş üzerine kaplı Pt elektrot ve elektrolit ortam olarak I^-/I_3^- redoks çifti kullanılmıştır. Her iki elektrodun kaplı kısımları iç içe gelecek şekilde birbirlerine tutturulmuştur. Platin elektrotun deliğinden I^-/I_3^- redoks çifti enjekte edilmiş ve elektrolitin tüm yüzey boyunca dağılımı sağlanmıştır.

4.4.1 Pil hücrelerinin IPCE ölçümleri

Elde edilen DSSC yapısının kuantum verimliliğini ölçmek için IPCE cihazı kullanılmıştır. IPCE, farklı dalga boylarında pil hücresinin ürettiği yük taşıyıcı sayısının foton sayısına oranıdır. Bu ölçümü yapmak için standart güneş spektrumunu hem dalgaboyu, hem de şiddet ($AM\ 1.5G-100mW/cm^2$) olarak simüle eden bir ışın kaynağı, monokromatör, filtreler, algılayıcı sistemi olan foton-yük taşıyıcı etkinliği ölçüm cihazı'na (IPCE) ihtiyaç vardır.

A1, A2 ve A3 boya molekülleri ile oluşturulan DSSC yapılarının kuantum verimliliği ölçümü sonrası elde edilen grafik şekil 4.22'de verilmiştir.

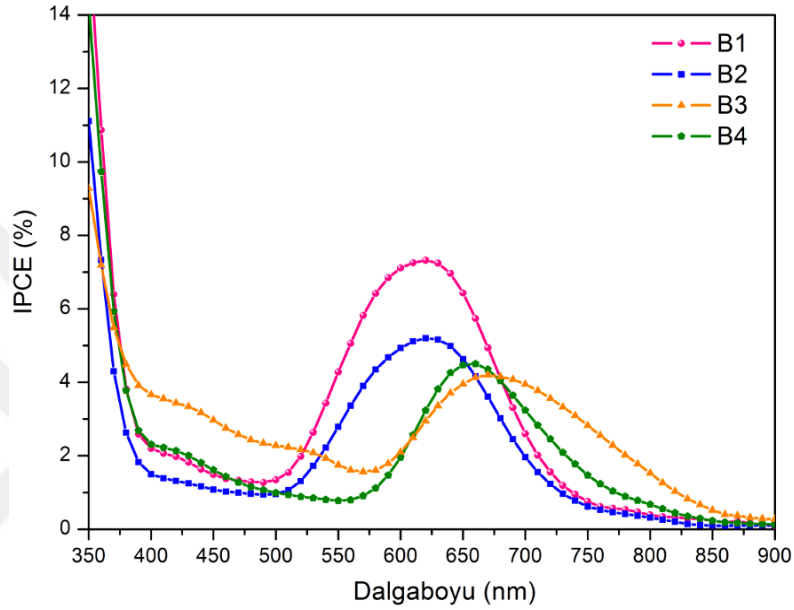


Şekil 4.22 A1, A2 ve A3 boya ile oluşturulan DSSC'lerin dalgaboyuna bağlı kuantum verimliliği grafiği

Dalgaboyuna bağlı kuantum verimliliği grafiği boya molekülleri ile oluşturulan anot elektrotların doğrusal spektrumuna benzerdir. A3 boyası ile oluşturulan pil hücresi, A1 boyası ile oluşturulan pil hücresine göre daha geniş IPCE spektrumu göstermiştir. Bu durum A3 boyası ile oluşturulan elektrotun, spektrumun 350 nm-420 nm aralığını da soğurması ile açıklanabilir. Tüm boya molekülleri eşit sayıda OH- grubu içermesine rağmen, A2 ve A3 boya A1'e göre uzun konjugeli yan gruba sahiptir. Ayrıca bağlayıcı grup pozisyonunun önemi kuantum verim grafiğinden görülmektedir. A2 boyasının azometin bağına yakın OH- molekülü ile hidrojen atomları arasında meydana gelen bağ sonucu molekülde floresansın oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bu durum aynı zamanda molekülde tek bir OH- molekülün kalması sonucu TiO₂'ye yeterli miktarda bağlanamamaya ve dolayısıyla daha az ışık toplamaya neden olmaktadır. Bu nedenle A2 boyası ile oluşturulan pil hücrelerinde kuantum verimlilik oldukça düşüktür. Benzer sonuç aynı pil hücresinin I-V karakteristiğinde de beklenmektedir. Hem uyarılmış seviye ömrünün düşük olması hem de daha az miktarda boya molekülünün tutunması sonucu en az kuantum verimlilik A2 boyası ile oluşturulan pil hücresinde görülmüştür. A2 boyasına benzer molekül şekline sahip A3 boyasının kuantum verimliliği A1'e göre

daha fazladır. Çünkü A3 boyası 400 nm-450 nm spektrumunu da çok etkili bir şekilde soğurarak bu aralıkta fotoakım üretimine katkı sağlamaktadır.

B1, B2, B3 ve B4 boya molekülleri ile oluşturulan DDSC yapılarının kuantum verimliliği ölçümü sonrası elde edilen grafik şekil 4.23'de verilmiştir.



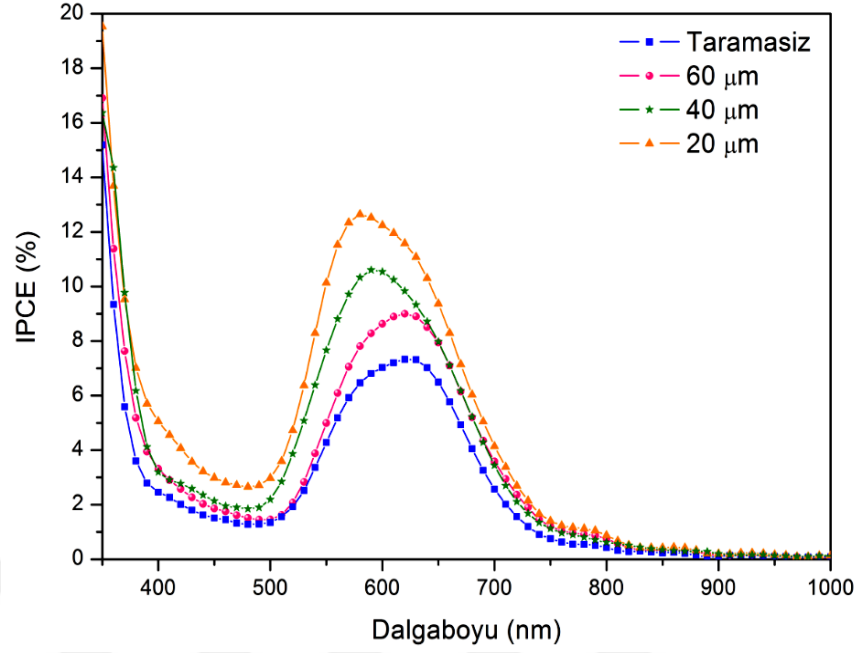
Şekil 4.23 B1, B2, B3 ve B4 boya molekülleri ile oluşturulan DDSC yapılarının kuantum verim grafiği

Farklı elektron verici yan gruba sahip asimetric boya molekülleri (B1 ve B2) spektrumun 500nm ve 750 nm aralığında kuantum verimlilik sergilemiştir. Asimetric BODIPY boya molekülleri arasında metoksifenil yan grubuna sahip B1 boyası için 610 nm'de % 7,5 IPCE değeri ölçülüyorken, TFA yan gruplu boya molekülünün (B2) 610 nm'de IPCE değeri %5,2 olarak ölçülmüştür. Bunun nedeni, metoksifenil yan gruba sahip B1 boya molekülü, THF çözücü ortamında en uzun uyarılmış seviye ömrüne sahip olması ve TiO₂ ile oluşturulan fotoanot film üzerinde iletkenlik bandına en hızlı yük transferini gerçekleştirmesidir. TFA yan gruba sahip B2 boyası daha yüksek molar soğurma katsayısı ve dolayısıyla yüksek ışık toplama kapasitesine sahip olmasına rağmen IPCE değeri, metoksifenil yan gruplu pil hücresine göre düşük ölçülmüştür. Asimetric boya

molekülleri arasında IPCE değerindeki farklılık, çalışılan boya moleküllerinin farklı elektron verici gruplara sahip olmasından dolayı oluşmaktadır.

Simetrik boyaların (B3 ve B4) IPCE spektrumları, şekil 4.23'de görüldüğü gibi 580 nm ve 830 nm aralığında birbirine benzer spektrum sergilediği görülmektedir. İlginç olarak, B3 ve B4 boyaları farklı elektron verici yan gruplara sahip olmalarına rağmen neredeyse aynı IPCE değerine sahiptir. B3 ve B4 boyaları, B1 ve B2 boyalarından farklı olarak iki adet bağlayıcı gruba sahiptir. Aynı TFA yan gruba sahip simetrik ve asimetric boyalar karşılaştırıldığında, B2 ve B4 boyaları TiO₂ üzerinde aynı şiddette soğurma değerine sahip olmasına rağmen B4 boyasının daha düşük fotovoltaj performans sergilediği gözlenmiştir. Bunun nedeni, B4 boyasının uyarılmış seviye ömrünün kısa olması ve B2'ye göre yarıiletkenin iletkenlik bandına daha hızlı yük transferi gerçekleştirememesidir. Çalışılan boya malzemeleri arasında en uzun uyarılmış seviye ömrüne ve yarıiletkenin iletkenlik bandına en hızlı elektron transferi gerçekleştiren B1 boyasıyla oluşturulan pil hücresinde en yüksek IPCE değeri elde edilmiştir.

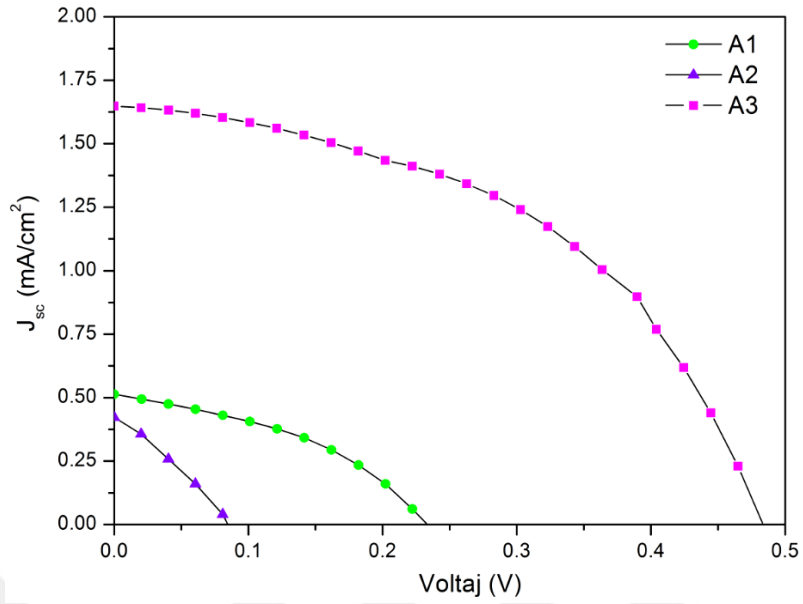
Işık toplama kapasitesinin artırılması için lazer ablasyon tekniğiyle aşındırılan elektrotların B1 boyası kullanılarak oluşturulan pil hücrelerinin IPCE spektrumu şekil 4.24'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.24 Taramasız ve tarama yapılan TiO₂ ve B1 boyası ile oluşturulan DSSC'lerin IPCE grafiği

4.4.2 Pil hücrelerinin I-V karakterizasyonları

BODIPY boya ile duyarlaştırılmış pil hücrelerinin I-V karakterizasyonları 100 mW/cm² aydınlanma şiddetine ayarlanmış AM 1.5G güneş simülatörü altında yapılmıştır. Çalışılan pil hücrelerinin güç dönüşüm verimleri eşitlik 2.12'ye göre hesaplanmış ve fotovoltaik parametreler çizelge 4.1'de verilmiştir. A1, A2 ve A3 boya ile duyarlı pil hücrelerinin ürettiği foto akım, akım yoğunluğu cinsinden J-V eğrileri şekil 4.25'de görülmektedir.

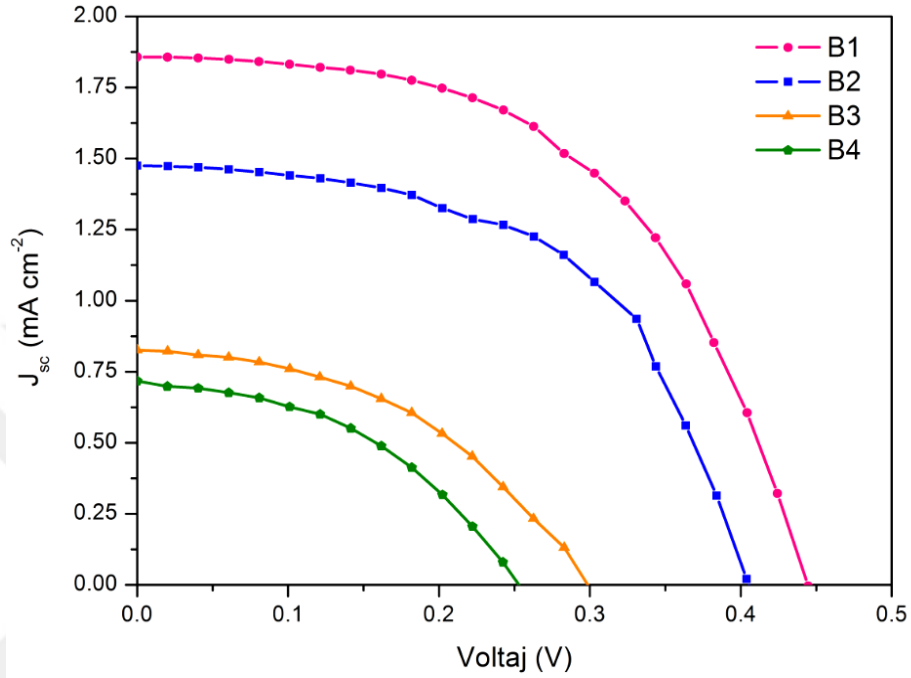


Şekil 4.25 A1, A2 ve A3 boya ile oluşturulan DDSC yapılarının J-V grafiği

Hem uyarılmış seviye ömrünün düşük olması hem de molekül içi hidrojen bağından dolayı katekol bağlayıcı grubunun bozularak daha az miktarda boya molekülünün tutunması sonucu en düşük güç dönüşüm verimi A2 boyası ile oluşturulan pil hücresinde görülmüştür. A2 boyasına benzer molekül şekline sahip A3 boyasının güç dönüşüm verimliliği A1'e göre daha fazladır. A1 boya molekülünde bağlayıcı grup ile BODIPY çekirdek düzlemi birbirlerine dik olarak konumlanmıştır. Dolayısıyla A1 boyasının TiO₂ ile bağ yapabilecek moleküler rotasyonu oldukça sınırlıdır. Bu nedenle TiO₂'ye yetersiz bağlanma ve etkili olmayan yük transferi düşük fotoakım üretimini ile sonuçlanmaktadır. A1 boyası ile oluşturulan pil hücrelerinde düşük fotoakım üretiminin bir diğer nedeni TiO₂ yüzeyi üzerinde topaklanmanın çok fazla olması gösterilebilir. Bu durumda da TiO₂'ye elektron transferi yetersizdir ve oksitlenmiş boyaya geri elektron transferi mümkündür. A1 boyası ile yapılan pil hücresinde potansiyel farkı (V_{oc}) değerinin düşük olmasının nedeni olarak, TiO₂'nin Fermi enerji seviyesinin azalması veya boya molekülünün fotoakım üretimine düşük katkı sağlayan yeniden birleşme (recombination) mekanizmaları öne sürülebilir.

İkinci grup BODIPY boya ile oluşturulmuş güneş pillerinin fotoakım yoğunluğu-fotovoltaaj eğrileri Şekil 4.26'da ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. J-V sonuçları, metoksifenil yan grubu ile oluşturulan boya molekülünün TFA yan grubuna göre daha etkili elektron transfer mekanizmasına sahip olduğunu göstermiştir. Güç dönüşüm verimi asimetrik B1 ve simetrik B3 boya için sırasıyla % 0,44 ve % 0,11 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatürde üçmetoksifenil yan grubu içeren BODIPY boya ile oluşturulan pil hücrelerinin verimi (%0.13) ile uyumludur (Hattori vd. 2005). Benzer şekilde TFA yan grubu içeren B2 ve B4 boya için güç dönüşüm verimleri sırasıyla % 0,35 ve % 0,09 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar yine TFA yan grubu içeren BODIPY boya ile duyarlaştırılmış güneş hücreleri ile uyumludur (Kolemen vd. 2010). Sentezlenen boya molekülleri arasında metoksifenil yan gruba sahip asimetrik B1 boya THF solüsyonu içerisinde en uzun uyarılmış seviye ömrüne sahiptir ve anot elektrot yapısında yarıiletkenin iletkenlik bandına en hızlı yük transferini gerçekleştirmiştir. Diğer taraftan, simetrik boya molekülleri ile oluşturulan pil hücrelerinin düşük güç dönüşüm verimliliği sergilediği görülmektedir. Şekil 4.26'da görülen J-V grafiğinde, simetrik BODIPY boya ile oluşturulan pil hücrelerinin hem kısa devre foto-akım yoğunluğunun (J_{sc}) hem de açık devre voltajının (V_{oc}) daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Düşük foto-akım verim değerleri genellikle boyadan TiO_2 'nin iletkenlik bandınadüşük verimli elektron enjeksiyonundan kaynaklanır (Listorti vd. 2011 ve Koops vd. 2009). Simetrik boya, asimetrik boya ile karşılaştırıldığında anot elektrotunun soğurma spektrumunun kızılötesi (NIR) bölgesine yakın doğrusal soğumaya sahip olduğu görülmektedir. Bu sinyaller, boya molekülünün HOMO seviyesinden TiO_2 'nin tuzak seviyelerine direkt olarak geçişe atfedilebilir. Bu sonuç, yarıiletkenin tuzak seviyelerinden oksitlenmiş boyaya geri elektron transferine ve dolayısıyla J_{sc} 'de azalmaya yol açmaktadır. Diğer taraftan, simetrik boya molekülleri THF çözücü ortamı içerisinde asimetrik boya ile kıyasla daha kısa uyarılmış seviye ömrü ve boyanın LUMO'sundan TiO_2 'nin iletken bandına yavaş elektron enjeksiyon hızı göstermişlerdir. Benzer çalışmalar, daha düşük verimle elektron transferi gösteren boya için elektron enjeksiyon dinamiklerinin çok daha yavaş olduğunu ortaya koymuştur (Haque vd. 2005, Koops vd. 2009). Diğer taraftan, V_{oc} 'in azalması genellikle TiO_2 iletim bant seviyesinin değişimi ile ilgilidir. Boya molekülünde bağlayıcı grubunun

sayısının artırılması, daha fazla protonun TiO_2 'ye geçmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, pozitif olarak yüklü TiO_2 , iletken bant seviyesinin düşürülmesine ve dolayısıyla V_{oc} 'in azalmasına neden olur (Yang vd. 2011 ve Shang vd. 2010).

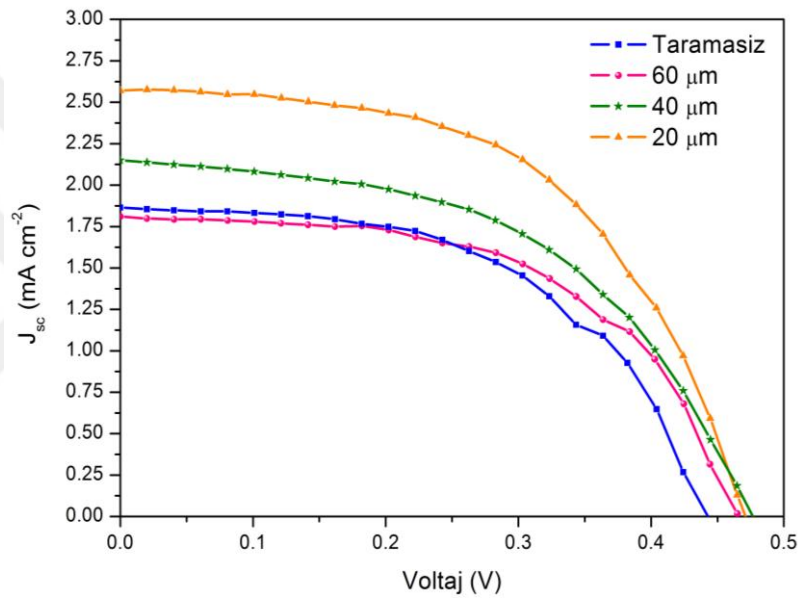


Şekil 4.26 B1, B2, B3 ve B4 boya ile oluşturulan DDSC yapılarının J-V grafiği

Çizelge 4.1 BODIPY boya ile yapılan DSSC'lerin fotovoltajik parametreleri

Boya	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
A1	0,51	0,22	0,43	0,05
A2	0,38	0,08	0,37	0,008
A3	1,66	0,49	0,52	0,42
B1	1,86	0,45	0,59	0,44
B2	1,31	0,41	0,60	0,35
B3	0,82	0,32	0,47	0,11
B4	0,71	0,25	0,52	0,09

Anot elektrot materyallerinde ışık toplama kapasitesini arttırmak için lazer ablasyon tekniği ile TiO₂ yüzeylerine aşındırma işlemi uygulanmıştır. Bu sayede TiO₂ yüzeyinin aktif alanı artırılarak daha çok boya molekülünün tutunması bekleniyordu. Tarama sonrası oluşturulan anot elektrotların hem doğrusal soğurma değerlerinin artması hem de bu anot elektrotlarla hazırlanan pil hücrelerinde IPCE değerlerinin artması beklentilerimizi doğrulamıştır. Farklı yüzey alanlarına sahip anot elektrotlarla oluşturulan pil hücrelerinin J-V eğrileri şekil 4.27’de ve pil parametreleri çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.27 Taramasız ve tarama yapılan TiO₂ ve B1 boyası ile oluşturulan DSSC’lerin J-V grafiği

En dar aralıklarla taranan elektrot ve hiç tarama yapılmamış elektrot ile yapılan güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimlilikleri karşılaştırıldığında, taramanın verimi %47 artırdığı sonucuna varılmıştır. Bu deneysel bulgular için iki açıklama önerisi sunulabilir: Birincisi, ablasyon işlemi ile yarıiletken oksit tabaka yüzey alanı artırılmış ve dolayısıyla literatürden de görüldüğü gibi (Zhang vd. 2015) boya molekülünün bu tabakaya bağlanma kapasitesi artırılmıştır. Diğer yorum ise; femtosaniye lazer darbeleri Ti ve O₂ arasındaki kimyasal bağları kırabilir ve bunun sonucunda Ti⁺ iyonları

oluşabilir. Boya molekülünün bağlayıcı grupları ile oluşturulan Ti^+ iyonları arasında kovalent bağ kurularak, boyanın LUMO seviyesinden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron aktarımı hızlı gerçekleşebilir. IPCE ve J-V ölçümleri, tarama ile yarıiletken oksit yüzey alanının artırılmasının, fotovoltajik performansı artırdığını göstermiştir (Şekil 4.22-4.23, Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Taramasız ve taralı TiO_2 ve B1 boyası ile yapılan güneş pillerinin fotovoltajik parametreleri

	$J_{sc}(mA\ cm^{-2})$	$V_{oc}(V)$	FF	η (%)
Taramasız	1,86	0,44	0,47	0,44
60 μm	1,80	0,46	0,48	0,46
40 μm	2,16	0,48	0,44	0,52
20 μm	2,58	0,47	0,47	0,65

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve grubu tarafından sistematik olarak dizayn edilen ve sentezlenen BODIPY boyaları ve bu boyalar ile duyarlı güneş pillerinde elektron/enerji transfer mekanizmalarının pil verimliliğine etkileri ultra hızlı pompa gözlem spektroskopi deneyleri ile araştırılmıştır. Pil hücrelerinin fotovoltaiik performanslarının belirlenmesinde yük aktarım dinamikleri oldukça önemli rol oynamaktadır. İyi bir pil performansı için boya molekülünün uyarılmış seviye ömrünün uzun olması ve yarıiletken oksit materyale etkili bir yük aktarımı gerçekleştirmesi beklenir. Literatürde bu zamana kadar, BODIPY boyaları ile oluşturulan pil hücrelerinin hiçbirinde katekol bağlayıcı grubunun fotovoltaiik performansa etkileri incelenmediğinden bağlayıcı grup olarak katekol grubu seçilmiştir. DSSC yapılarında fotoduyarlı boya olarak katekol bağlayıcı grubu içeren, farklı konjuge bağ uzunluğuna ve farklı elektron verici özelliğe sahip Bordipirometen (BODIPY) boya molekülleri kullanılmıştır. Tez kapsamında çalışılan birinci grup boya moleküllerinden A1 boyasının çözücü ortamında uzun ömürlü uyarılmış seviye ömrü ve TiO₂ ile oluşturulan anot elektrotta hızlı yük enjeksiyon davranışı göstermesi fotovoltaiik performans açısından ümit verici bir sonuç olarak gözükse de sınırlı moleküler rotasyonu etkin fotoakım üretimi için yetersiz kalmıştır. A3 boyası çözücü ortamında molekül içi yük transferinden dolayı uzun olmayan uyarılmış seviye ömrü, ancak molekülün rotasyonuna engel olmayan bağlayıcı grubun moleküler dizaynı sayesinde bu boya ile üretilen pil hücrelerinde en yüksek pil performansı gözlenmiştir. Bu nedenle ikinci grup boya moleküllerinde konjugasyonu uzun ve fenil halkasının 3,4 pozisyonlarında OH- molekülleri içeren bağlayıcı gruplar seçilerek yeni boyaların dizaynı ve sentezi gerçekleştirilmiştir.

İkinci grup boya molekülleri dizayn edilirken güneş ışığı spektrumunun daha geniş bölgesinin soğurumu için bağlayıcı gruplar BODIPY çekirdeğinin C3 ve C3-C5 pozisyonlarına bağlanarak soğurma bantlarının spektrumun kırmızı bölgesine kaydırılması sağlanmıştır. Ayrıca, boya moleküllerine farklı elektron verici özelliğe sahip yan grupların (metoksifenil ve trifenilamin) bağlanmasıyla moleküle fonksiyonel

yapı kazandırılmıştır. Molekülde elektron verici grubun ve molekül simetrisinin pil performansına etkilerini incelendiğinde daha düşük elektron verici özellikteki metoksifenil yan grubu içeren asimetric BODIPY boyaları ile oluşturulan pil hücrelerinde en yüksek fotovoltaiik performans görölmüştür. Metoksifenil yan grubu ve tek bağlayıcı grup içeren BODIPY bileşiminin düşük ışık toplama kapasitesine sahip olmasına rağmen, daha uzun uyarılmış seviye ömrüne sahip olmasından dolayı incelenen bileşikler içerisinde en iyi fotovoltaiik performans gösterdiği bulunmuştur.Yapılan çalışmalar boya moleküllerinin uyarılmış durumda kalma sürelerindeki artışın verime pozitif etkisini kanıtlamıştır.Gerek solüsyon formda, gerekse TiO₂ üzerinde boya moleküllerinin yapıları ve soğurma bantlarını koruyarak sadece molekülün uyarılmış seviye ömürlerinin kontrollü bir şekilde değiştirilmesi sağlanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, metoksifenil yan grubunun TFA yan grubundan daha iyi fotovoltaiik performans sergilediğini göstermiştir. İlginç bir şekilde bağlayıcı yan grup sayısını artırmanın fotovoltaiik performansı artırmadığı görölmüştür. Bu sonuçlara ek olarak femtosaniye lazer aşındırma yönteminin bağlanma etkisini, ışık toplama kapasitesini ve TiO₂'ye elektron aktarım hızını artırdığı, dolayısı ile DSSC' nin fotovoltaiik performansını artırdığı görölmüştür. En iyi fotovoltaiik performans gösteren boya kullanılarak üretilen DSSC'lerde, en sık tarama yapılan elektrotla oluşturulan pil hücresinin hiç tarama yapılmamış elektrotla oluşturulan pil hücresine göre güç dönüşüm veriminin % 47 civarında artırıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Ultrahızlı pompa gözlem spektroskopisi deneyleri, sentezlenen boya moleküllerinin uyarılmış seviye ömürlerinin aktif bağlayıcı grubun pozisyonunun, molekülün konjugasyon uzunluğunun, elektron verici grubun ve molekül simetrisinin değiştirilmesiyle pil hücrelerinin fotovoltaiik performanslarının kontrol edilebildiğini göstermiştir.

DSSC performansına etki eden faktörlerin araştırılması için foto duyarlı boya molekülleri olarak genellikle Rutenyum (Ru) ve diğer soy metalleri (Ir, Pt) içeren metal kompleks boyaları kullanılmaktadır. Metal kompleks boyaları uzun uyarılmış seviye ömürlerine sahip olmaları sebebiyle iyi fotovoltaiik performans sergilemektedir. Literatürde Ru kompleks boyaları ile yapılan en yüksek güç dönüşüm verimi %11.18 olarak elde edilmiştir (Lu vd. 2007). Ancak, soy metallerin pahalı olması ve zor

saflaştırılması gibi nedenlerle DSSC sistemlerinde kullanılmak üzere metal komplekslere alternatif çevre dostu organik fotoduyarlı boya moleküllerinin dizaynı ve sentezi gerekmektedir. Organik boya molekülleri arasında yer alan ve DSSC uygulamaları için sentezlenen BODIPY foto duyarlı boya moleküllerinin sentezi ile %6,06 değerinde güç dönüşüm verimi elde edilmiştir (Kubo vd. 2014). Bu yapıda kullanılan boya molekülü uzun π konjugasyonuna sahip ve boyanın LUMO seviyesi yeterli elektron injeksiyonu için yarıiletken oksit tabakanın iletkenlik bandından oldukça yüksektir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki güç dönüşüm verimliliği ile karşılaştırıldığında düşük olup tez çalışmasının asıl amacı foto duyarlı boya moleküllerinin elektron aktarım dinamiklerinin pil performansına etkilerini araştırmaktır. Fotovoltaik pil performansının artırılması için yukarıda açıklandığı üzere foto duyarlı boya molekülün uyarılmış seviye ömrünün uzun ve yarıiletkene yük transfer hızının yüksek olması gerekmektedir. Ayrıca güneş ışığı spektrumunun geniş bölgesini soğurabilmesi için farklı elektron alıcı/verici yan gruplarla konjuge bağ uzunluğunun kontrollü olarak artırılması veya farklı boya grupları ile modifikasyonu gerekmektedir.

Bu tez çalışması, grubumuz tarafından DSSC'lerin üretimi üzerine yapılan ilk çalışmaları içermektedir. Elde edilen sonuçlar, foto duyarlı boya moleküllerinde bağlayıcı grup pozisyonunun ve bu grubun konjuge bağ uzunluğunun, elektron verici grubun ve moleküler simetrisinin yük aktarım dinamiklerine dolayısıyla fotovoltaik pil performansına etkilerini ortaya koymaktadır. Tez kapsamında elde edilen bulgular ile DSSC uygulamalarında kullanılması planlanan boya moleküllerinin mühendisliğinde ve dizaynında önemli stratejilerin ortaya konulduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Baraton, I.M. 2011. Nano-TiO₂ for solar cells and photocatalytic water splitting: scientific and technological challenges for commercialization. *The Open Nanoscience Journal*, 5; 64-77.
- Bedja, I., Hotchandani, S. and Kamat, P.V. 1994. Preparation and photoelectrochemical characterization of thin SnO₂ nanocrystalline semiconductor films and their sensitization with bis (2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complex. *Journal of Physical Chemistry*, 98; 4133-4140.
- Bergeron, B.V., Marton, A., Oskam, G. and Meyer, G. J. 2005. Dye-sensitized SnO₂ electrodes with iodide and pseudohalide redox mediators. *Journal of Physical Chemistry B*, 109; 937-943.
- Björkstén, U., Moser, J. and Grätzel, M. 1994. Photoelectrochemical studies on nanocrystalline hematite films. *Chemistry of Materials*, 6; 858-863.
- Cho, D.W., Fujitsuka, M., Ryu, J.H., Lee, M.H., Kim, H.K., Majima, T. and Im, C. 2012. S₂ emission from chemically modified BODIPYs. *Chemical Communications*, 28; 3424-3426.
- Ding, I.K., Zhu, J., Cai, W., Moon, S.J., Cai, N., Wang, P., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M., Brongersma, M.L., Cui, Y. and McGehee, M.D. 2011. *Advanced Energy Materials*, 1; 52-57.
- Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M. and Abe, E. 2004. *Inorganic Chemistry*, 164; 179-182.
- Gao, Y., Chu, L., Wu, M., Wang, L., Guo, W. and Ma, T. 2012. Improvement of adhesion of Pt-free counter electrodes for low-cost dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 245; 66-71.
- Giribabu, L., Singh, V.K., Jella, T., Soujanya, Y., Amat, A. and Angelis, F.D. 2013. Sterically demanded unsymmetrical zinc phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 98; 518-529.
- Gräf, K., Körzdörfer T., Kümmel S. and Thelakkat, M. 2013. Synthesis of donor-substituted meso-phenyl and meso-ethynylphenyl BODIPYs with broad absorption. *New Journal of Chemistry*, 37(5); 1417-1426.
- Hagberg, D. P., Edvinsson, T., Marinado, T., Boschloo, G., Hagfeldt, A. and Sun, L. C. 2006. A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells'. *Chemical Communications*, 21; 2245-2247.

- Hagfeldt, A., Björkstén, U. and Lindquist, S.E. 1992. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂-films: the charge separation process studied by means of action spectra in the UV region. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27; 293-304.
- Han, L., Koide, N., Chiba, Y., Islam, A., Komiya, R., Fuke, N., Fukui, A. and Yamanaka, R. 2005. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells by reduction of internal resistance. *Applied Physics Letters*, 86; 213501–213503.
- Hara, K., Tachibana, Y., Ohga, Y., Shinpo, A., Suga, S. and Sayama, K. 2003. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77; 89-103.
- Hattori, S., Ohkubo, K., Urano, Y., Sunahara, H., Nagano, T., Wada, Y., Tkachenko, N.V., Lemmetyinen, H. and Fukuzumi, S. 2005. Charge separation in a nonfluorescent donor-acceptor dyad derived from boron dipyrromethene dye, leading to photocurrent generation. *Journal of Physical Chemistry B*, 109; 1519042-19042.
- Haque, S.A., Palomares, E., Cho, B.M., Green, A.N.M., Hirata, N., Klug, D.R. and Durrant, J.R. 2005. Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy. *Journal of the American Chemical Society*, 127; 3456-3462.
- Heston, N. C. 2009. *Conjugated Polymers In Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices*. Ph. D. Thesis, University of Florida, 189, Florida.
- Hodes, G., Howell, I. D. J. and Peter, L. M. 1992. Nanocrystalline photoelectrochemical cells: a new concept in photovoltaic cells. *Electrochemical Society*, 139; 3136-3140.
- Horiuchi, T., Miura, H., Sumioka, K. and Uchida, S. 2004. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes. *Journal of the American Chemical Society*, 126; 12218–12219.
- Hoyer, P. and Weller, H. 1995. Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films. *Journal of Physical Chemistry*, 99; 14096-14100.
- Hsu, H.Y., Cheng, C.W., Huang, W.K., Lee, Y.P. and Diao, E.W.G. 2014. Femtosecond infrared transient absorption dynamics of benzimidazole-based ruthenium complexes on TiO₂ films for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (30); 16904–16911.
- Imhori, H., Umeyama, T. and Ito, S. 2009. Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42; 1809-1818.
- Juozapavicius, M., Kaucikas, M., Dimitrov, S.D., Barnes, P.R.F., van Thor, J.J. and O'Regan, B.C. 2013. Evidence for “slow” electron injection in commercially

relevant dye-sensitized solar cells by vis-nir and ir pump-probe spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (48); 25317–25324.

- Juozapavicius, M., Kaucikas, M., van Thor, J. J. and O'Regan, B. C. 2013. Observation of multiexponential pico- to subnanosecond electron injection in optimized dye-sensitized solar cells with visible-pump mid-infrared-probe transient absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 117; 116–123.
- Kawashima, T., Ezure, T., Okada, K., Matsui, H., Goto, K. and Tanabe, N. 2004. FTO/ITO double-layered transparent conductive oxide for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164; 199–202.
- Kay, A. and Grätzel, M. 1996. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44; 99–117.
- Khelashvili, G., Behrens, S., Weidenthaler, C., Vetter, C., Hinsch, A. and Kern, R. 2006. *Inorganic Chemistry*, 512; 342–348.
- Kim, J., Koh, J.K., Kim, B., Kim, J.H. and Kim, E. 2012. Nanopatterning of mesoporous inorganic oxide films for efficient light harvesting of dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 51; 6864–6869.
- Kim, S., Lee, J.K., Kang, S.O., Ko, J., Yum, J.H., Fantacci, S., Angelis, F. D., Censo, D.D., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. 2006. Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 128; 16701–16707.
- Kolemen, S., Bozdemir, O.A., Cakmak, Y., Barin, G., Erten-Ela, S., Marszalek, M., Yum, J.H., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. and Akkaya, E.U. 2011. Optimization of distyryl-Bodipy chromophores for efficient panchromatic sensitization in dye sensitized solar cells. *Chemical Science*, 5; 949–954.
- Kolemen, S., Cakmak, Y., Erten-Ela, S., Altay, Y., Brendel, J., Thelakkat, M. and Akkaya, E.U. 2010. Solid-state dye-sensitized solar cells using red and near-ir absorbing bodipy sensitizers. *Organic Letters*, 12; 3812–3815.
- Koops, S.E., O'Regan, B.C., Barnes, P.R.F. and Durrant, J.R. 2009. Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131; 4808–4818.
- Kubo, Y., Eguchi, D., Matsumoto, A., Nishiyabu, R., Yakushiji, H., Shigaki, K., Kaneko, M., 2014. Boron-dibenzopyrromethene-based organic dyes for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2; 5204–5211.
- Küçüköz, B., Hayvalı, M., Yılmaz, H., Uğuz, B., Kürüm, U., Yaglioglu, H.G. and Elmali, A. 2012. Synthesis, optical properties and ultrafast dynamics of aza-

- boron-dipyrromethene compounds containing methoxy and hydroxy groups and two-photon absorption cross-section. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 247; 24-29.
- Liao, J.X., Zhao, H.B., Xu, Y.J., Zhou, W.N., Peng, F., Wang, Y. and Fang, Y.T. 2017. Novel BODIPY dyes with electron donor variety for dye-sensitized solar cells, *RSC Advances*, 7; 33975-33985.
- Listorti, A., O'Regan, B. and Durrant, J.R. 2011. Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 23; 3381-3399.
- Loudet, A. and Burgess, K. 2007. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties. *Chemical Reviews*, 107; 4891-4932.
- Lu, S., Koeppe, L., Gunes, S. and Sariciftci, N.S. 2007. Quasi- solid state dye- sensitized solar cells with cyanoacrylate as electrolyte matrix. *Journal Solar Energy Materials and Solar Cells*. 9;1081-1086.
- Lu, Z., Liang, M., Dai, P., Miao, K., Zhang, C., Sun, Z. and Xue, S. 2016. A Strategy for Enhancing the Performance of Borondipyrromethene Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 120; 25657-25667.
- Luo, G.G., Lu, H., Zhang, X.L., Dai, J.C., Wu, J.H., Wu, J. . 2015. The relationship between the boron dipyrromethene (BODIPY) structure and the effectiveness of homogeneous and heterogeneous solar hydrogen-generating systems as well as DSSCs. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 17; 9716-29.
- Mao, M., Zhang, X., Cao, L., Tong, Y. and Guahua, W. 2015. Design of Bodipy based organic dyes for high-efficient dye-sensitized solar cells employing double electron acceptors. *Dyes and Pigments*, 117; 28-36.
- Martin, C., Ziolk, M. and Douhal, A. 2015. Ultrafast and fast charge separation processes in real dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 26; 1-30.
- Misra, R., Dhokale, B., Jadhav, T. and Mobin, S.M. 2014. The quenching of fluorescence as an indicator of donor-strength in meso arylethynyl BODIPYs. *Dalton Transactions*, 43; 4854-4861.
- Mohammadpour, F., Moradi, M., Lee, K., Cha, G., So, S., Kahnt, A., Guldi, D.M., Altomare, M. and Schmuki, P. 2015. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube membranes using an optimized annealing profile. *Chemical Communications*, 51; 1631-1634.
- Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M. and Taya, M. 2010. Enhancement of incident photon-to-current conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization. *Journal of the American Chemical Society*, 132; 4054-4055.

- Narayan, M.N. 2012. Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16; 208-215.
- O'Regan, B. and Grätzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353; 737-740.
- Omata, K., Kuwahara, S., Katayama, K., Qing, S., Toyoda, T., Leec, K.M. and Wuc, C.G. 2015. The cause for the low efficiency of dye sensitized solar cells with a combination of ruthenium dyes and cobalt redox. *Physical Chemistry and Chemical Physic*, 17; 10170.
- Ooyama, Y., Yamada, T., Fujita, T., Harima, Y. and Ohshita, J. 2014. Development of D-pi-Cat fluorescent dyes with a catechol group for dye-sensitized solar cells based on dye-to-TiO₂ charge transfer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2; 8500-8511.
- Ooyama, Y., Furue, K., Enoki, T., Kanda, M., Adachi, Y. and Ohshita, J. 2016. Development of type-I/type-II hybrid dye sensitizer with both pyridyl group and catechol unit as anchoring group for type-I/type-II dye-sensitized solar cell. *Physical Chemistry and Chemical Physic*, 18; 30662-30676.
- Oprea, C.I., Panait, P., Lungu, J., Stamate, D., Dumbrava, A., Cimpoesu, F. and Girtu, M.A. 2013. DFT Study of Binding and Electron Transfer from a Metal-Free Dye with Carboxyl, Hydroxyl, and Sulfonic Anchors to a Titanium Dioxide Nanocluster. *International Journal of Photoenergy*, 5; 1016–1030.
- Pandit, B., Luitel, T., Cummins, D.R., Thapa, A.K., Druffel, T., Zamborini, F. and Liu, J. 2013. Spectroscopic Investigation of Photoinduced Charge-Transfer Processes in FTO/TiO₂/N719 Photoanodes with and without Covalent Attachment through Silane-Based Linkers. *The Journal of Physical Chemistry*, 117 (50); 13513–13523.
- Peter, L.M., Wijayantha, K.G.U., Riley, D.J. and Waggett, J.P. 2003. Band-edge tuning in self-assembled layers of bi2s3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107; 8378-8381.
- Rensmo, H., Keis, K., Lindström, H., Södergren, S., Solbrand, A., Lindquist, S.E., Wang, L.N. and Muhammed, M. 1997. High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured zno electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, 101; 2598-2601.
- Sevinc, G., Kucukoz, B., Yilmaz, H., Sirikci, G., Yaglioglu, H.G., Hayvali, M. and Elmali, A. 2014. Explanation of pH probe mechanism in borondipyromethene-benzimidazole compound using ultrafast spectroscopy technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193; 737-744.

- Shang, H.X., Luo, Y.H., Guo, X.Z., Huang, X.M., Zhan, X.W., Jiang, K.J. and Meng, Q.B. 2010. The effect of anchoring group number on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments*, 87; 249-256.
- Singh, S.P. and Gayathri, T. 2014. Evolution of bodipy dyes as potential sensitizers for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 22;4689-4707.
- Suhaimi, S., Shahimin, M.M., Alahmed, Z.A., Chysky, J. and Reshak, A.H. 2015. Materials for enhanced dye-sensitized solar cell performance: Electrochemical application. *International Journal of Electrochemical Science*, 10; 2859-2871.
- Tekin, S., Küçüköz, B., Yılmaz, H., Sevinç, G., Hayvalı, M., Yaglioglu, H.G. and Elmali, A. 2013. Enhancement of two photon absorption properties by charge transfer in newly synthesized aza-boron-dipyrromethene compounds containing triphenylamine, 4-ethynyl-N,N-dimethylaniline and methoxy moieties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 256; 23– 28.
- Treibs, A. and Kreuzer, F.H. 1968. Difluoroboryl- Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 718; 208–223.
- Tsekouras, G., Mozer, A.J. and Wallace, G.G. 2008. *Journal of the Electrochemical Society*, 155; 124-128.
- Ulrich, G., Ziessel, R. and Harriman, A. 2008. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: versatility unsurpassed. *Angewandte Chemie International Edition*, 47; 1184-1201.
- Vlachopoulos, N., Liska, P., Augustynski, J. and Grätzel, M. 1988. Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline Titanium Dioxide films. *Journal of the American Chemical Society*, 110; 1216-1220.
- Wang, Z.S., Sayama, K. and Sugihara, H. 2005. Efficient Eosin Y Dye-Sensitized Solar Cell Containing $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$. *Electrolyte Journal of Physical Chemistry B*, 109; 22449-22455.
- Wei, D. 2010. Dye Sensitized Solar Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 11; 1103-1113.
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J. and Huang, M. 2008. *Pure and Applied Chemistry*, 80; 2241-2258.
- Xie, K., Guob, M. and Huang, H. 2015. Photonic crystals for sensitized solar cells: fabrication, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 41; 10665–10686.

- Yang, Y.S., Kim, H.D., Ryu, J.H., Kim, K.K., Park, S.S., Ahn, K.S. and Kim, J.H. 2011. Effects of anchoring groups in multi-anchoring organic dyes with thiophene bridge for dye-sensitized solar cells. *Synthetic Metals*, 161; 850-855.
- Yeh, S.C., Wang, L.J., Yang, H.M., Dai, Y.H., Lin, C.W., Chen, C.T. and Jeng, R.J. 2017. Structure-property relationship study of donor and acceptor 2,6-disubstituted bodipy derivatives for high performance dye-sensitized solar cells. *Chemistry -A European Journal*, 59; 14747-14759.
- Yılmaz, H., Küçüköz, B., Sevinç, G., Tekin, S., Yaglioglu, H.G., Hayvalı, M. and Elmali, A. 2013. The effect of charge transfer on the ultrafast and two-photon absorption properties of newly synthesized boron-dipyrromethene compounds. *Dyes and Pigments*, 99; 979-985.
- Zhang, X., Liu, H.W., Huang, X.Z. and Jiang, H.R. 2015. One-step femtosecond laser patterning of light-trapping structure on dye-sensitized solar cell photoelectrodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3; 3336-3341

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ElifYILDIZ

Doğum Yeri : Giresun

Doğum Tarihi : 15.02.1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Giresun Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (2013)

Doktora : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2014-...

Yayınlar (SCI)

Akhuseyin Yıldız, Elif; Sevinc, Gokhan; Yaglioglu, H. Gul; Hayvali, Mustafa. “*The Effect of Molecular Structure and Ultrafast Electron Injection Dynamics on the Efficiency of BODIPY Sensitized Solar Cells*” Optical Materials, Accepted, (2019).

AkhuseyinYildiz, Elif; Sevinc, Gokhan; Yaglioglu, H. Gul; Hayvali, Mustafa. “*Strategies towards Enhancing the Efficiency of BODIPY Dyes in Dye Sensitized Solar Cells*” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 375 (2019) 148-157.

Wang, Zhijia; Gao, Yuting; Hussain, Mushraf; Kundu, Sushma; Rane, Vinayak; Hayvali, Mustafa; **Akhseyin Yildiz, Elif**; Zhao, Jianzhang; Yaglioglu, Halime Gul; Das, Ranjan; Luo, Liang; Li, Jianfeng. *“Efficient Radical-Enhanced Intersystem Crossing in an NDI-TEMPO Dyad: A Photophysical Study, Electron Spin Polarization, and Application in Photodynamic Therapy”* Chemistry A European Journal 24 (2018) 18663-18675.

Ulusoy Ghobadi, T. Gamze; **Akhuseyin Yildiz, Elif**; Buyuktemiz, Muhammed; Akbari, Sina Sadigh; Topkaya, Derya; İsci, Ümit; Dede, Yavuz; Yaglioglu, H. Gul; Karadas, Ferdi *“A Noble-Metal-Free Heterogeneous Photosensitizer-Relay Catalyst Triad that Catalyzes Water Oxidation under Visible Light”* Angewandte Chemie 57 (2018) 17173-17177.

Hussain, Mushraf; Zhao, Jianzhang; Yang, Wenbo; Zhong, Fangfang; Karatay, Ahmet; Yaglioglu, H Gul; **Akhuseyin Yildiz, Elif**; Hayvali, Mustafa *“Intersystem crossing and triplet excited state properties of thionated naphthalenediimide derivatives”* Journal Of Luminescence 192 (2017) 211-217.

Wang, Zhijia; Zhao, Jianzhang; Barbon, Antonio; Toffoletti, Antonio; Liu, Yan; An, Yonglin; Xu, Liang; Karatay, Ahmet; Yaglioglu, Halime Gul; **Akhuseyin Yildiz, Elif**; Hayvali, Mustafa *“Radical Enhanced Intersystem Crossing (EISC) in New Bodipy Derivatives and Application for Efficient Triplet-Triplet Annihilation Upconversion”* Journal of the American Chemical Society 139 (2017) 7831–7842.

Kucukoz, Betul; Sevinc, Gokhan; **Yildiz, Elif**; Karatay, Ahmet; Zhong, Fangfang, Yilmaz, Halil; Tutel, Yusuf; Hayvali, Mustafa; Zhao, Jianzhang; Yaglioglu, H. Gul *“Enhancement of Two Photon Absorption Properties and Intersystem Crossing by Charge Transfer in Pentaaryl Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Derivatives”* Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 13546-13553.

Akhuseyin, Elif; Türkmen, Onur;Kucukoz, Betul; Yılmaz, Halil; Karatay, Ahmet; Sevinç, Gökhan; Xu, Kejing; Hayvali, Mustafa; Yaglioglu; H. Gul “*Two Photon Absorption Properties of Four Coordinated Transition Metal Complexes of Tetraaryl-Azadipyrrromethene Compounds*” Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 4451- 4459.

Karatay, Ahmet; Miser, M. Ceren; Cui, Xiaoneng; Kucukoz, Betul; Yılmaz, Halil; Sevinç, Gökhan; **Akhüseyin, Elif;** Wu, Xueyan; Hayvali, Mustafa; Yaglioglu, H. Gul; Zhao, Jianzhang; Elmali, Ayhan“*The effect of heavy atom to two photon absorption properties and intersystem crossing mechanism in aza-boron-dipyrrromethene compounds*” Dyes And Pigments 122 (2015) 286- 294.

Balci, Sinan; Kocabas, Coskun; Kucukoz, Betul; Karatay, Ahmet; **Akhuseyin, Elif;** Yaglioglu, H. Gul; Elmali, Ayhan; “*Probing ultrafast energy transfer between excitons and plasmons in the ultrastrong coupling regime*” Applied Physics Letters105 (2014)051105/5.

Sözlü/Poster Sunum Bilgileri:

Akhuseyin Yıldız, Elif; Sevinc, Gokhan; Hayvali, Yaglioglu, H. Gul; Hayvali, Mustafa. “Strategies towards Enhancing the Efficiency of BODIPY Dyes in Dye Sensitized Solar Cells”, 20. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı, Bilkent Üniversitesi, 2018.

Akhuseyin Yıldız, Elif; Sevinc, Gokhan; Hayvali, Yaglioglu, H. Gul; Hayvali, Mustafa. “Elektron Ve Enerji Aktarım Mekanizmalarının BODIPY Boyaları Ile Duyarlaştırılmış Güneş Pillerinin Verimliliği Üzerine Etkileri”, 19. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı, Koç Üniversitesi, 2017.

Wang, Zhijia; Zhao, Jianzhang; Barbon, Antonio; Toffoletti, Antonio; Liu, Yan; An, Yonglin; Xu, Liang; Karatay, Ahmet; Yaglioglu, Halime Gul; **Akhuseyin Yildiz, Elif**; Hayvali, Mustafa “Radical Enhanced Intersystem Crossing (EISC) in New Bodipy Derivatives and Application for Efficient Triplet-Triplet Annihilation Upconversion”, 18. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştay1, Bilkent Üniversitesi, 2016.

Kucukoz, Betul; Sevinc, Gokhan; **Yildiz, Elif**; Karatay, Ahmet; Zhong, Fangfang, Yılmaz, Halil; Tutel, Yusuf; Hayvali, Mustafa; Zhao, Jizanzhang; Yaglioglu, H. Gul “Enhancement of Two Photon Absorption Properties and Intersystem Crossing by Charge Transfer in Pentaaryl Boron-Dipyrromethene (BODIPY) Derivatives”, 18. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştay1, Bilkent Üniversitesi, 2016.

Ahmet Karatay , M. Ceren Miser , Xiaoneng Cui , Betül Küçüköz , Halil Yılmaz , Gokhan Sevinç , **Elif Akhüseyin** , Xueyan Wu , Mustaf Hayvali, H. Gul Yaglioglu, Jianzhang Zhao, Ayhan Elmali. “The Effect Of Heavy Atom To Two Photon Absorption Properties And Intersystem Crossing Mechanism In Azaboron-Dipyrromethene Compounds”, 17. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştay1, Ankara Üniversitesi, 2015.

Elif Akhüseyin, Sinan Balci, Coşkun Kocabas, Betül Küçüköz, Ahmet Karatay, H. Gul Yaglioglu, ve Ayhan Elmali, “Probing Ultrafast Energy Transfer Between Excitons And Plasmons In The Ultrastrong Coupling Regime”, 16. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştay1, Kocaeli Üniversitesi, 2014. (En İyi 3. Poster Ödülü)

Elif Akhüseyin, Ahmet Karatay, Betül Küçüköz , Halil Yılmaz, Onur Türkmen, Mustafa Hayvalı, H. Gül Yağlıoğlu, Ayhan Elmali, “Tetraarilazadipirometen Bileşiklerinin Metal Komplekslerinin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, 15. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştay1, ASELSAN, 2013.