

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK VERİMLİ VE ISIL DAYANIMLI PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ
İÇİN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVİ BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Zeynep DALKILIÇ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

EKİM 2020

**YÜKSEK VERİMLİ VE ISIL DAYANIMLI PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ
İÇİN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVİ BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Zeynep DALKILIÇ
(509142014)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT

EKİM 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509142014 numaralı Doktora Öğrencisi Zeynep DALKILIÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “YÜKSEK VERİMLİ VE ISIL DAYANIMLI PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVİ BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayfer KALKAN BURAT**
~~İstanbul Teknik Üniversitesi~~

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün Karatepe YAVUZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. M. Kasım ŞENER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 21 Ağustos 2020
Savunma Tarihi : 05 Ekim 2020



ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince bana yol gösteren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayfer Kalkan Burat'a, çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz, Güney Kore Hanyang Üniversitesinden Sayın Prof. Hyosung Choi ve öğrencilerine, tezimin tamamlanması için araştırma burs desteği aldığım TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı (Proje no: 1059B141800004), İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje no: 41357) kapsamında hazırlanan bu Doktora tezi için İstanbul Teknik Üniversitesi'ne ve desteklerinden dolayı halen çalışmakta olduğum kurum olan TÜRK STANDARDLARI ENSTİTÜSÜ'ne içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca gösterdikleri özveri ve desteklerinden dolayı aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim 2020

Zeynep DALKILIÇ
(Yüksek Kimyager)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Enerji Kaynakları	5
2.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	6
2.3 Güneş Enerjisi	8
2.3.1 Çalışma prensibi	8
2.3.2 Güneş hücrelerinin yapısı ve çeşitleri	9
2.4 Perovskit Güneş Hücreleri	12
2.4.1 Perovskit yapısı ve tarihçesi	12
2.4.2 Perovskitin optik ve elektronik özellikleri	15
2.4.3 Perovskitin uygulama alanları.....	19
2.4.4 Perovskit güneş hücresi yapısı	21
2.4.5 Perovskit güneş hücresi genel terimleri ve ölçüm parametreleri	23
2.5 Perovskit Güneş Hücreleri Literatür Çalışmaları	27
2.5.1 Perovskit aktif tabakası çalışmaları.....	28
2.5.2 Perovskit HTL tabakası çalışmaları	39
2.5.3 Perovskit ETL tabakası çalışmaları.....	49
2.5.4 Perovskit bozunma mekanizması çalışmaları	53
2.6 Ftalosiyaninler.....	58
2.6.1 Ftalosiyanin yapısı ve tarihçesi	58
2.6.2 Ftalosiyanin kullanım alanları.....	61
2.6.3 Ftalosiyanin perovskit güneş hücrelerinde kullanımı	63
3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI	73
4. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER.....	75
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	77
5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi.....	77
5.1.1 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril	77
5.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato	
çinko (II) sentezi (O-ZnPc).....	78
5.1.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyaninato	
bakır (II) (O-CuPc).....	78

5.1.4 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril sentezi.....	79
5.1.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((2,4-diklorofenil)tiyo) ftalosiyanimato çinko (II) (T-ZnPc)	80
5.1.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((2,4-diklorofenil)tiyo) ftalosiyanimato bakır (II) (T-CuPc)	80
5.1.7 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril	81
5.1.8 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril	82
5.1.9 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo) ftalosiyanimato bakır (II) (NO-CuPc)	82
5.2 Elektrokimyasal Ölçümler.....	83
5.3 Perovskit Güneş Hücresinin Üretimi.....	83
5.3.1 Konvansiyonel (n-i-p) tip perovskit güneş pili üretimi	83
5.3.2 Tersine çevrilmiş (p-i-n) tipi perovskit güneş pili üretimi	84
6. SONUÇLAR	87
6.1 Sentez ve Karakterizasyon	87
6.2 Elektrokimyasal ölçümler	91
6.3 Ftalosiyanimato Bazlı HTM İnce Film Çalışmaları	93
6.3.1 SEM ölçümü sonuçları	94
6.3.2 AFM ölçümü sonuçları.....	96
6.3.3 Temas açısı ölçümü sonuçları	97
6.4 Perovskit Güneş Hücresi Ölçüm Sonuçları	99
6.4.1 Optimizasyon çalışmaları ve “n-i-p” tipi PSC hücre performansları	99
6.4.2 Optimizasyon çalışmaları ve “p-i-n” tipi PSC hücre performansları	101
KAYNAKLAR	109
EKLER	129
ÖZGEÇMİŞ	143

KISALTMALAR

1H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
2-AET	: 2-aminoetantiyol
4-tBP	: 4-Tert-Butilpridin
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
c-TiO₂	: Kompakt TiO ₂
CuPc	: Bakır Ftalosiyanın
CV	: Döngüsel Voltametri
DBU	: 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-Ene
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DSSC	: Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
ETM	: Elektron Taşıyıcı Malzeme
ETL	: Elektron Taşıyıcı Tabaka
F2HCNQ	: 3,6-Difloro-2,5,7,7,8,8-Hekzasiyanokuinodimetan
F4TCNQ	: 2,3,5,6-Tetrafloro-7,7,8,8-Tetrasiyanokuinodimetan
FA	: Formamidinyum
FF	: Dolum Faktörü
FT-IR	: Fourier Transform Kızıl Ötesi
GBL	: γ -Butilrolakton
GO	: Grafen Oksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HTM	: Boşluk Taşıyıcı Malzeme
HTL	: Boşluk Taşıyıcı Tabaka
GS-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektroskopisi
IR	: Kızılötesi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
J_{sc}	: Kısa Devre Akımı
KNT	: Karbon Nanotüp
LARP	: Ligand Destekli Çöktürme
Li-TFSI	: Lityum Bis(triflorometilsulfonil) İmid
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital
m-TiO₂	: Mezoporlu TiO ₂
MA	: Metilamonyum
MAPbI₃	: Metil Amonyum İyodür (CH ₃ NH ₃ PbI ₃)
NIR	: Yakın-Kızılötesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OSC	: Organik Güneş Hücreleri
P3HT	: Poli(3-hekziltiyofen)
PbCl₂	: Kurşun (II) Klorit
PbI₂	: Kurşun (II) İyodür
Pc	: Ftalosiyanın

PCBM	: [6,6]-Fenil-C61-Butirik Asit Metil Ester
PCE	: Güç Dönüşüm Verimi
PDT	: Fotodinamik Kanser Tedavisi
PEDOT:PSS	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen):Polistiren Sülfonat
PSCs	: Perovskit Güneş Pilleri
PTAA	: Politriarilamin
PV	: Fotovoltaik
RH	: Relatif Nem
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Spiro-OMeTAD	: 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-Spirobifloren
SVA	: Çözücü Buhar Tavlama Yöntemi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür
V_{oc}	: Açık Devre Gerilimi
ZnPc	: Çinko Ftalosiyenin



SEMBOLLER

α	: Alfa
A	: Amper
β	: Beta
$^{\circ}\text{C}$	: Celsius derecesi
γ	: Gama
η	: Güç Dönüşüm Verimi
μm	: Mikrometre
μl	: Mikrolitre
nm	: Nanometre
ns	: Nanosaniye
<i>o</i> -	: Orto
<i>p</i> -	: Para
V	: Voltaj



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli HTM malzemelerinin özellikleri.....	45
Çizelge 2.2 : Farklı büyüklükte ve verimde perovskit modüllerin üretildiği araştırma merkezleri ve şirketler.	53
Çizelge 6.1 : 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyanınların elektrokimyasal parametreleri	92
Çizelge 6.2 : Referans HTL (Spiro-OMeTAD) için hücre performansı.....	100
Çizelge 6.3 : Sübstitüentsiz ZnPc için hücre performansı	100
Çizelge 6.4 : Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı	100
Çizelge 6.5 : Referans HTL (PEDOT:PSS) için hücre performansı	101
Çizelge 6.6 : Sübstitüentsiz ZnPc için hücre performansı	102
Çizelge 6.7 : Artan miktarda sübstitüentsiz ZnPc için hücre performansı	102
Çizelge 6.8 : Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı	102
Çizelge 6.9 : Sübstitüentsiz ZnPc (değişen miktarda doplu) için hücre performansı	102
Çizelge 6.10 : Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için farklı dönüş hızlarında hücre performansı	103
Çizelge 6.11 : Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için farklı kalsinasyon sürelerinde hücre performansı.....	103
Çizelge 6.12 : Değişen miktarda sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı	103
Çizelge 6.13 : Okta sübstitüe ZnPc (3) için hücre performansı.....	105
Çizelge 6.14 : Değişen miktarda sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı	105
Çizelge 6.15 : Tetra sübstitüe ZnPc (7) için hücre performansı	105
Çizelge 6.16 : Tetra sübstitüe CuPc (8) için hücre performansı.....	106
Çizelge 6.17 : Üretilen pillerin ölçüm sonuçları.....	107



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynakları çeşitleri.....	5
Şekil 2.2 : Dünya enerji talebinin yıllara göre sektörel, bölgesel ve kaynak bazlı dağılımı.....	6
Şekil 2.3 : Yenilenebilir enerji kaynaklarının türlerine ve bölgelere göre payları	7
Şekil 2.4 : Türkiyede kurulu gücün enerji kaynaklarının türlerine göre payları	7
Şekil 2.5 : Güneş hücresi, modül ve panel şematik gösterimi	8
Şekil 2.6 : Güneş panellerinin uzay çalışmalarında ve santrallerde uygulamaları	9
Şekil 2.7 : Monokristal ve polikristal güneş modülleri.....	9
Şekil 2.8 : 1975 yılından günümüze kadar üretilmiş güneş hücrelerinin verimlilikleri.....	10
Şekil 2.9 : a) Tek tabaka b) heteroeklem organik hücre yapıları c) hücrelerde ışığın akımına dönüştürülme işlemi d) hücrenin enerji diyagramı.....	11
Şekil 2.10 : Ftalosiyanın boya malzemesi kullanılan DSSC hücrenin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.11 : Perovskitlerin ABX_3 formundaki yapısı	13
Şekil 2.12 : Tolerans faktörüne göre perovskit kristal yapısının değişimi	13
Şekil 2.13 : Fotoğraflar-Kont Lev A. Perovski, Gustav Rose, perovskit minerali.	14
Şekil 2.14 : Perovskit yapısının tolerans faktörüne uygun iyonlarının ve 3D yapısının gösterimi	15
Şekil 2.15 : a) $MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y$ ($0 \leq x \leq 1$) yapısının gözenekli TiO_2 altlık üzerinde farklı Br/I oranlarında uygulanmış ince filmleri b) perovskit filmlerin absorpsiyon spektrumu c) Br içeriğine göre değişen enerji bant aralıkları d) $FAPbBr_{1-y}I_y$ yapısının artan I miktarına göre oluşturulan filmleri e) d'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumu	16
Şekil 2.16 : a) Organo metal halid perovskit kristal yapısı b) bant aralığı ve enerji seviyesi c) GW yaklaşımıyla oluşturulan elektronik yapı, yeşil çizgiler I 5p, kırmızı çizgiler Pb 6p ve gri çizgiler Pb 6s bantlarıdır. M ve R noktaları sınır bölgeleridir	17
Şekil 2.17 : a) Si b) GaAs c) $MAPbI_3$ optik absorpsiyonlarının şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.18 : Perovskitin farklı formları ve potansiyel uygulamaları.....	19
Şekil 2.19 : $CsPbX_3$ kuantum nokta numunlerinin görüntüsü.....	19
Şekil 2.20 : Perovskitin ile TiO_2 tabakası arasında elektron geçişi gösterimi ve perovskitlerin IPCE spektrumları.....	20
Şekil 2.21 : a) Perovskit hücresi b) hücrenin şematik gösterimi c-d) SEM görüntüleri	21
Şekil 2.22 : a) Perovskit hücresi yapısı, dalga boyuna göre b) hücrenin ve camın yansıtma verimliliği c) hücre tabakalarının absorpsiyon verimlilikleri.....	22

Şekil 2.23 : Mezoporlu (normal), düzlemsel (normal) ve düzlemsel (tersine çevrilmiş) perovskit hücre tipleri	23
Şekil 2.24 : Perovskitin roll-to-roll yöntemiyle esnek altlıklarla üretimi ve ayna görüntüsü veren bir perovskit hücre	23
Şekil 2.25 : Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bantları	24
Şekil 2.26 : Perovskit yapısında oluşan Açık ve Kısa Devre durumlarındaki pozitif ve negatif yüklerin elektronik bant diagramı	25
Şekil 2.27 : Akım-voltaj (J-V) grafikleri a) lineer b) eksponensiyel	26
Şekil 2.28 : Spektral ışınımın dalgaboyuna göre gösterimi ve hava kütlesi faktörü (AM 0, AM 1, AM 1,5, AM 2)	26
Şekil 2.29 : IPCE spektrumu.....	27
Şekil 2.30 : Perovskit güneş hücreleri üzerine yapılan çalışma sayısının yıllara göre değişimi.....	28
Şekil 2.31 : n-i-p (sol) ve p-i-n (sağ) tiplerinde perovskit güneş hücre yapısı üzerinde kullanılan malzemelerin enerji bantlarının gösterimi.....	28
Şekil 2.32 : Perovskit ABX ₃ yapısında herbir komponent için kullanılabilecek elementlerin periyodik tablo üzerinde renklerle gösterimi	29
Şekil 2.33 : Fotoğraflar a) metilamonyumbromür ve kurşun(II) bromür başlangıç malzemeleri ve sentezlenmiş MABr ₃ b) metilamonyumiyodür ve kurşun(II) iyodür başlangıç malzemeleri ve sentezlenmiş MAI ₃ c) MABr ₃ kâğıt üzerinde d) MABr ₃ kâğıt üzerinde UV ışığı altında e) a-maddelerinin DMF çözeltisi f) b-maddelerinin GLB çözeltisi	29
Şekil 2.34 : Dönel kaplama yöntemi: perovskit çözeltisinin mikropipet yardımıyla altlığa damlatılması ve ardından hızla döndürülürken antiçözücü eklenmesi, glove box içerisinde bulunan dönel kaplama kaplama cihazı	31
Şekil 2.35 : Perovskitin 1 ve 2 basamaklı kaplama yöntemleri	31
Şekil 2.36 : Perovskitin düşük, uygun ve yüksek sıcaklarda tavlanması sonucu oluşan film morfolojisinin gösterimi.....	32
Şekil 2.37 : Sprey, daldırma kaplama ve termal buharlaştırma yöntemlerinin gösterimi.....	33
Şekil 2.38 : Çeşitli kaplama yöntemleriyle üretilen pillerin verimlilikleri a) yıllara b) cihaz alanına göre	33
Şekil 2.39 : Çözücü polariteleri ve artan polariteye göre çözücü muamelesinin PbI ₂ kristal oluşuma etkisi	34
Şekil 2.40 : Perovskit tabakası kaplanırken antiçözücü yönteminin iki farklı yöntemle uygulaması: damlana ve spreyleme.....	35
Şekil 2.41 : Farklı antiçözücülerle hazırlanan hücrelerin ölçüm sonuçları ve pürüzlülük grafiği	35
Şekil 2.42 : MAPbI ₃ tabakası kalınlıklarda (1) 230 nm, 2) 320 nm ve 3) 440 nm) göre J-V grafikleri ve farklı güneş hücresi malzemelerinin kalınlığa göre verimlilikleri	36
Şekil 2.43 : Farklı kombinasyonlarda üretilen perovskit hücrelerin verimlilikleri ve perovskitlerin bant aralıkları	36
Şekil 2.44 : Nanokristallerin üretimi a) sıcak enjeksiyon metodu b) LARP metodu c) farklı kristal morfolojileri ve CsPbI ₃ nanokristallerinin halid değişiminin bant aralığına etkisi	38
Şekil 2.45 : CH ₃ CONH ₂ katılmış ve katılmamış perovskit hücreleri ve CH ₃ CONH ₂ FT-IR spektrumu.....	38

Şekil 2.46 : Hücrenin şematik gösterimi, MIT ve Newport merkezlerinde yapılan hücre verimi ölçümleri	39
Şekil 2.47 : n-i-p ve p-i-n tipi perovskit tabakaları arasında yük iletiminin gösterimi.....	40
Şekil 2.48 : Spiro-OMeTAD ve PTAA bileşiklerinin gösterimi	40
Şekil 2.49 : tBP–LiTFSI kompleksinin su etkileşimini nasıl engellediğini gösteren mekanizma.....	41
Şekil 2.50 : Spiro-OMeTAD ve F4-TCNQ molülleri, fotoğraflar: F4-TCNQ (1), doplanmamış Spiro-OMeTAD (2), Spiro-OMeTAD+% 1.5 mol F4-TCNQ (3) ve Spiro-OMeTAD+Li-TFSI+tBP (4) klorobenzen çözeltisi içerisinde ve hücrelerin başlangıç ve 1000 saat yaşlandırma sonrası J-V diagramları	42
Şekil 2.51 : Spiro-tabanlı HTM bileşikler ve temas açısı ölçümleri	43
Şekil 2.52 : Doplanmışmamış, su buharı (% 90 RH), kuru oksijen ve hava ortamında doplu (% 50 RH, 25°C) Spiro-OMeTAD boşluk hareketlilikleri	43
Şekil 2.53 : PEDOT:PSS polimeri gösterimi.....	44
Şekil 2.54 : a) PEDOT:PSS/KNT HTL ile üretilen perovskit güneş hücresi b) hücre tabakalarının enerji seviyeleri	45
Şekil 2.55 : CuSCN ile üretilen hücrenin şematik gösterimi ve tabakaların enerji seviyeleri	46
Şekil 2.56 : SEM görüntüleri a) TiO ₂ üzerindeki perovskit b) perovskit üzerindeki CuSCN tabakası c) hücre kesiti.....	46
Şekil 2.57 : TCNQ, F2HCN, F2TCNQ ve F4TCNQ bileşikleri ve bileşiklerin enerji seviyeleri	47
Şekil 2.58 : Çeşitli Cu bazlı HTM'lerin enerji seviyeleri ve hücre verimlilikleri	48
Şekil 2.59 : Çeşitli tiplerde üretilmiş anorganik HTM'ler ve hücre verimleri	49
Şekil 2.60 : KNT bazlı HTL ile hazırlanmış n-i-p tipi hücrenin yük ayrışım ve rekombinasyon mekanizmasının gösterimi.....	49
Şekil 2.61 : Perovskit ETL tabakası için kullanılan farklı TiO ₂ yapıları a) mezoporlu b) düz c) gömülü	50
Şekil 2.62 : Farklı oranlarda Zn ile doplanmış TiO ₂ ile üretilmiş perovskit güneş hücresinin enerji seviyeleri ve SEM görünütüsü	51
Şekil 2.63 : Grafen/TiO ₂ ETL kullanılarak hazırlanan perovskit güneş hücresinin enerji seviyesi ve ETL tabakasının voltaja karşı seri direnci diagramı.....	51
Şekil 2.64 : 3 farklı sentez yoluyla üretilen ZnO ETL, kullanılan farklı perovskit aktif tabakaları ve üretilen hücrelerin performansları	52
Şekil 2.65 : SnO ₂ bazlı ETL kullanılan hücrelerin yıllara göre verimlilik artışı	52
Şekil 2.66 : PCBM:F8TBT hibrit ETL yapısı ile üretilen perovskit hücre gösterimi ve J-V grafiği	53
Şekil 2.67 : Normalize edilmiş hücre verimlerinin zamana karşı değişimi a) 25°C'de b) 85°C'de, XRD ölçümleri c) 25°C'de d) 85°C'de.....	55
Şekil 2.68 : Hava ile işleme yöntemiyle tekrar kristallendirilen perovskit hücresinin gösterimi, hücre J-V diagramı ve sıcaklığa göre verimin değişimi, hava işlemlili ve işlemsiz hücrelerin IPCE ölçümü	55
Şekil 2.69 : Perovskitin su ile reaksiyonunun şematik gösterimi	56
Şekil 2.70 : MAI, MIX, MAI/Spiro ve MAI/P3HT tabakaların nem ortamında (% 90 RH) oda sıcaklığında 1-5 saat arası alınan SEM görüntüleri	56
Şekil 2.71 : Farklı sürelerde MAPbI ₃ (0.5)2-AET ve MAPbI ₃ perovskit güneş	

hücrelerinin suda bekletildikten sonraki halleri ve bozunma mekanizmalarının gösterimi	57
Şekil 2.72 : Kapsülleme yapılmış perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü	57
Şekil 2.73 : a) Karbon elektrotlu ve normal PSC b) PSC modülü J-V diagramı c) modülün zamana göre PCE grafiği	58
Şekil 2.74 : a) Porfirin ve b) ftalosiyanin moleküllerinin gösterimi	58
Şekil 2.75 : Ftalosiyaninlerin pozisyon numaraları ve periferel ve nonperiferel konumları	59
Şekil 2.76 : MPc molekülün UV-VIS’de pikleri (Q ve B)	61
Şekil 2.77 : Ftalosiyanin başlangıç malzemeleri	61
Şekil 2.78 : Mavi renkli CuPc boyar maddesi	62
Şekil 2.79 : Perovskit fotodedektör ve enerji seviyeleri	62
Şekil 2.80 : DNA sarmalına bağlanan Pc moleküllerinin gösterimi ve van’t Hoff grafiği	63
Şekil 2.81 : Ftalosiyanin molekülünün çeşitli çözücülerde çözünmüş hali	64
Şekil 2.82 : CuPc HTL’nin boşluk tuzağı ve yük rekombinasyonunu engelleme mekanizmasının gösterimi	64
Şekil 2.83 : Termal döngünün etkisinin hücre verimine etkisi ve bant testi yapılan hücrelerin fotoğraf ve SEM görüntüleri	64
Şekil 2.84 : a)-f) Hücrenin üretim metodunun şematik gösterimi	65
Şekil 2.85 : Perovskit hücrelerin enerji seviyeleri ve HTL tabakalarının temas açısı ölçümleri	66
Şekil 2.86 : Üretilen HTM malzemelerinin a) UV-VIS grafiği ve b) enerji	67
Şekil 2.87 : Hibrit ve referans HTL kararlılık çalışması a) hücre verimliliğinin zamana göre değişimi b) hücrelerin 30 gün yaşlandırma sonrası görüntüleri	67
Şekil 2.88 : a) periferel ve non-periferel Pc molekülleri b) hücrenin şematik gösterimi c) enerji seviyesi	68
Şekil 2.89 : Halka genişletme metoduyla izomersiz ve geleneksel sentez metoduyla izomerli üretilen Pc molekülleri	69
Şekil 2.90 : CuPc HTL kullanılan PSC enerji seviyeleri ve J-V grafiği	70
Şekil 2.91 : Hücre üretiminde kullanılan tabakalar ve enerji seviyeleri, kullanılan moleküller	70
Şekil 2.92 : HTL olarak kullanılan dimerik çinko ftalosiyaninler	71
Şekil 5.1 : 4,5-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril sentezi	77
Şekil 5.2 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanin sentezi	78
Şekil 5.3 : Okta sübstitüe bakır ftalosiyanin sentezi	79
Şekil 5.4 : 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi	79
Şekil 5.5 : Periferel tetra sübstitüe çinko ftalosiyanin sentezi	80
Şekil 5.6 : Periferel tetra sübstitüe bakır ftalosiyanin sentezi	81
Şekil 5.7 : 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril sentezi	81
Şekil 5.8 : 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril sentezi	82
Şekil 5.9 : Non-periferel okta sübstitüe bakır ftalosiyanin sentezi	83
Şekil 6.1 : Periferel okta ve tetra sübstitüe ftalosiyaninler ve başlangıç maddeleri	88
Şekil 6.2 : Non-periferel okta sübstitüe bakır ftalosiyaninler ve başlangıç maddesi	89
Şekil 6.3 : 3, 4, 7, 8, 11 numaralı ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumu	91
Şekil 6.4 : Periferel okta ve tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin UV-VIS spektrumu	91

Şekil 6.5 : 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyaninlerin döngüsel voltammogramları	92
Şekil 6.6 : Kullanılan dönel kaplama sistemi, Pc çözeltisi uygulaması ve tavlanması	93
Şekil 6.7 : O-ZnPc (3) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri	94
Şekil 6.8 : O-CuPc (4) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri	94
Şekil 6.9 : T-ZnPc (7) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri	95
Şekil 6.10 : T-CuPc (8) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri	95
Şekil 6.11 : O-ZnPc (3) ince filminin AFM görüntüsü	96
Şekil 6.12 : O-CuPc (4) ince filminin AFM görüntüsü	96
Şekil 6.13 : T-ZnPc (7) ince filminin AFM görüntüsü	97
Şekil 6.14 : T-CuPc (8) ince filminin AFM görüntüsü	97
Şekil 6.15 : O-ZnPc (3) ince filminin temas açısı görüntüsü	98
Şekil 6.16 : O-CuPc (4) ince filminin temas açısı görüntüsü	98
Şekil 6.17 : T-ZnPc (7) ince filminin temas açısı görüntüsü	98
Şekil 6.18 : T-CuPc (8) ince filminin temas açısı görüntüsü	99
Şekil 6.19 : Tez kapsamında üretilen p-i-n tipi perovskit hücrenin şematik gösterimi	101
Şekil 6.20 : Referans HTM (PEDOT:PSS) ve sübstitüentsiz ZnPc (doplu) akım-voltaj (J-V) grafiği	104
Şekil 6.21 : Referans HTM (PEDOT:PSS) ve sübstitüentsiz ZnPc (doplu) akım-voltaj (J-V) grafiği	106
Şekil 6.22 : 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyaninlerin ile üretilen pillerin enerji diagramı	107
Şekil E.1 : 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin IR spektrumu	129
Şekil E.2 : 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	129
Şekil E.3 : 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin GC-MS spektrumu	130
Şekil E.4 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanin (3) bileşiğinin IR spektrumu	130
Şekil E.5 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanin (3) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	131
Şekil E.6 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanin (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3 × 10 ⁻⁶ M)	131
Şekil E.7 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanin (3) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu	132
Şekil E.8 : Okta sübstitüe bakır ftalosiyanin (4) bileşiğinin IR spektrumu	132
Şekil E.9 : Okta sübstitüe bakır ftalosiyanin (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3 × 10 ⁻⁶ M)	133
Şekil E.10 : Okta sübstitüe bakır ftalosiyanin (4) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu	133
Şekil E.11 : 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin IR spektrumu	134
Şekil E.12 : 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	134
Şekil E.13 : 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin GC-MS spektrumu	135

Şekil E.14 : Periferal tetra sübstütüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin IR spektrumu	135
Şekil E.15 : Periferal tetra sübstütüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	136
Şekil E.16 : Periferal tetra sübstütüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).....	136
Şekil E.17 : Periferal tetra sübstütüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu	137
Şekil E.18 : Periferal tetra sübstütüe bakır ftalosiyanin (8) bileşiğinin IR spektrumu	137
Şekil E.19 : Periferal tetra sübstütüe bakır ftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M)	138
Şekil E.20 : Periferal tetra sübstütüe bakır ftalosiyanin (8) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu	138
Şekil E.21 : 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril (9) bileşiğinin IR spektrumu	139
Şekil E.22 : 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşiğinin IR spektrumu	139
Şekil E.23 : 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	140
Şekil E.24 : Non-periferal okta sübstütüe bakır ftalosiyanin (11) bileşiğinin IR spektrumu	140
Şekil E.25 : Non-periferal okta sübstütüe bakır ftalosiyanin (11) UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M)	141
Şekil E.26 : Non-periferal okta sübstütüe bakır ftalosiyanin (11) MS (MALDI-TOF) spektrumu	141

YÜKSEK VERİMLİ VE ISIL DAYANIMLI PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN YENİ FTALOSİYANİN TÜREVİ BOŞLUK TAŞIYICI MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Gezegelimizdeki hızlı nüfus artışı ile beraber enerji tüketiminin de artması, enerjiye olan ihtiyacı daha da önemli hale getirmiştir. Fosil yakıtlar gibi geleneksel enerji kaynakları sınırlı olup çevre kirliliğine neden olduğundan, alternatif enerji kaynaklarının seçilmesi ve kullanılması kritik önem taşımaktadır. Geleneksel enerji kaynaklarının aksine, güneş enerjisi temiz, güvenilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretimi, yarı iletkenlerin fotovoltaiik etkisi ile güneş pilleri veya fotovoltaiik hücreler tarafından sağlanmaktadır. Son yıllarda özellikle boyaya duyarlı güneş hücreleri ve yığın heteroeklem güneş hücreleri gibi çok çeşitli güneş hücre teknolojileri araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Güneş enerjisinden faydalanan perovskitler de yine son yıllarda en çok ilgi çeken güneş hücrelerindendir.

Perovskit güneş hücreleri (PSCs), yüksek verimlilik, kolay üretim ve düşük maliyetleri nedeniyle umut vaat eden yeni tip fotovoltaiik teknolojilerden biridir. İlk üretilen perovskit güneş hücrelerinde, güç dönüşüm verimliliği (PCE) ve kararlılık düşük olmasına rağmen, bugün PCE'de % 25'e kadar bir artış gözlenmiştir. PCE'lerde gözlenen bu hızlı artışın nedeni, yeni perovskit malzemelerin ve üretim tekniklerinin geliştirilmesidir. Bununla birlikte, en çok çalışılan perovskit malzemelerin neme ve ısıya maruz kaldıklarında bozulma eğilimi göstermesi hala bir sorundur. Bunu göz önünde bulundurarak, PSC'lerin kararlılığını arttırmak için birçok strateji uygulanmıştır. Bu stratejilerden biri, perovskit/boşluk taşıyıcı tabaka (HTL) arayüz mühendisliğidir. Boşluk taşıyıcı malzeme (HTM) ile oluşturulan katman sadece boşluk taşımada önemli bir rol oynamakla kalmaz, aynı zamanda perovskit katmanını havaya karşı korur ve cihazın stabilitesini artırır. Perovskit güneş pillerinde en sık kullanılan HTM malzemesi 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-OMeTAD)'dir. Cihazın mükemmel performansına rağmen, Spiro-OMeTAD'ın hareket kabiliyetinin ve yaşam döngüsünün düşük, fiyatının ise yüksek olması ticarileştirmenin önünde bir engeldir. Bu nedenle, daha kararlı ve düşük maliyetli küçük moleküller, polimerik veya anorganik bileşikler boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu yapılardan biri de ftalosiyaninlerdir (Pcs). Son yıllarda, ftalosiyaninlerin HTM olarak kullanıldığı ve umut verici sonuçların elde edildiği pek çok çalışma bulunmaktadır.

Ftalosiyaninler, tüm molekül üzerine yayılmış iki boyutlu π -elektron delokalizasyonuna sahip düzlemsel aromatik makrosiklik bileşiklerdir. Pc'ler kimyasal ve ısısal kararlılıkları, yarı iletkenlikleri, yüksek taşıma hareketlilikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle, opto-elektronik cihazlarda, transistörlerde, ışık yayan diyotlarda ve boyaya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmaktadırlar. Buna dayanarak bu tez kapsamında diklorobenzentiyol grupları taşıyan periferik okta ve tetra süstitüe

Çinko ve bakır ftalosiyeninler ile non-periferal okta sübstitüe bakır ftalosiyenin sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninlerin elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve güneş hücrelerinde HTM olarak uygulama çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, GC-MS ve UV-Vis) kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmasının ilk kısmında, 4,5-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2), 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) ve 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşikleri başlangıç maddesi olarak hazırlanmıştır. 4,5-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiği 4,5-dikloroftalonitrilin, 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiği ise 4-nitroftalonitrilin, 2,4-diklorobenzentiyoil ile nükleofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bir diğer başlangıç maddesi olan 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşiği ise 3,6-dihidroksiftalonitrilden başlanarak iki kademedede sentezlenmiştir. Hazırlanan ftalonitril bileşiklerinin (2, 6, 10) inko asetat (Zn(CH₃COO)₂) veya bakır (II) klorür (CuCl₂) tuzlarının 1-pentanol içerisinde ve 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-ene (DBU) varlığında siklomerizasyonu sonucu hedeflenen ftalosiyenin bileşiklerine (3, 4, 7, 8, 11) geçilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında periferal okta ve tetra sübstitüe çinko ve bakır ftalosiyeninlerin (3, 4, 7, 8) uygun HOMO ve LUMO seviyelerine sahip olup olmadığını belirlemek için döngüsel voltametri (CV) lmleri yapılmıştır. Elde edilen değerler ftalosiyeninlerin boşlukların perovskitten çıkarılması ve taşınmasında uygun olacağını göstermiştir.

Tez çalışmasının son kısmında ise periferal okta ve tetra sübstitüe çinko ve bakır ftalosiyeninlerin (3, 4, 7, 8) dopant içermeyen tersine çevrilmiş perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak uygulama çalışmaları yapılmıştır. Ftalosiyenin-temelli PSC'ler, vakumla buharlaştırılan altın (Au) veya alüminyum (Al) elektrotlar haricinde tamamen çözelti ile işlenmiş oldukları için üretim maliyetleri düşüktür. Hazırlanan cihazların fotovoltatik performansları, aynı koşullarda hazırlanan referans poli(3,4-etilendioksitiyofen):polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) hücrenin değeri ile karşılaştırılmıştır. Tetra sübstitüe ZnPc'nin (7) HTM olarak kullanıldığı p-i-n tipi perovskit güneş hücresi için PCE % 3,16, tetra sübstitüe bakır ftalosiyenin (8) için ise % 3,53 olarak llmştır. Okta sübstitüe çinko ve bakır ftalosiyeninlerin (3, 4) klorobenzendeki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle pil performansları tetra sübstitüe Pcs'den daha düşük tespit edilmiştir. Hem merkezi metallerin hem de çevresel ikame maddelerinin PSC'lerin performansını etkilediği gsterilmiştir.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar, uygun modifikasyonlar yapıldığında ftalosiyeninlerin dşk maliyetli perovskit gneş pillerinin üretiminde boşluk taşıyıcı malzeme olarak potansiyelleri olduğunu göstermektedir.

DEVELOPMENT OF NEW PHTHALOCYANINE DERIVATIVES AS HOLE TRANSPORT MATERIAL FOR HIGH EFFICIENT AND THERMALLY STABLE PEROVSKITE SOLAR CELLS

SUMMARY

Due to the rapid growth of the planet's population and the increase in energy consumption, the need for energy has become more important. Since the traditional energy sources such as fossil fuels are limited and cause environmental pollution; alternative energy sources are critical. Unlike traditional energy sources, solar energy stands out as a clean, reliable and renewable energy supply. The production of electrical energy from solar energy is provided by solar cells or photovoltaic cells by the photovoltaic effect of semiconductors. A wide range of solar cell technologies are being investigated and developed in the recent years, which includes dye-sensitized solar cells, bulk heterojunction solar cells, hybrid organic–inorganic solidstate solar cells. One of the most attractive solar cells in recent years is perovskites that use solar energy.

Perovskite solar cells (PSCs) appear to be promising new generation photovoltaic technology due to high efficiency, easy fabrication and low cost. Although the low power conversion efficiency (PCE) and poor stability of the first produced perovskite solar cells, today an increase of up to 25 % has been achieved in PCE. This rapid increase in PCEs is due to the development of new perovskite materials and production techniques. However, it is still a problem that the most studied perovskite materials tend to degrade when exposed to moisture and heat. In view of this, many strategies have been applied to enhance the stability of PSCs. One of these strategies is the perovskite/hole transfer layer (HTL) interface engineering. Hole transfer material (HTM) used as a layer not only plays an important role in hole extraction, but also shields the perovskite layer against air and improves the device stability. 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) is the most commonly used HTM in PCSs. Despite the excellent performance of device, Spiro-OMeTAD's low mobility, low life-cycle and high price of is an obstacle to commercialization. For this reason, stability of the device can be achieved by designing more stable and low cost HTMs such as small molecules, polymeric or inorganic compounds. Recently, phthalocyanines (Pcs) have been used as HTM and promising results have been achieved.

Pcs are aromatic planar macrocycles with 2D π -electron delocalization over the whole molecule. Due to their chemical and thermal stability, semiconductivity, high carrier mobility and low-cost, Pcs are used in opto-electronic devices, transistors, light emitting diodes and dye-sensitized solar cells. Phthalocyanines offer good alternatives as HTMs based on thermal, optical and electrochemical properties. The proper peripheral groups and core metal could boost the performance and stability of phthalocyanines-based perovskite solar cells.

On the basis of this thesis, novel tetra and octa substituted zinc and copper phthalocyanines (Zn, Cu) and non-peripherally octa-substituted copper phthalocyanines bearing dichlorobenzethiol groups were synthesized. Electrochemical measurements were performed to determine the HOMO-LUMO energy levels of newly synthesized metallo phthalocyanines. Then, thin films were prepared and their properties as HTM were examined. All synthesized compounds were characterized using spectroscopic methods (IR, $^1\text{H-NMR}$, GC-MS and UV-Vis).

In the first part of the thesis, 4,5-bis[(2,4-dichlorophenyl)thio]phthalonitrile (2), 4-[(2,4-dichlorophenyl)thio]phthalonitrile (6) and 3,6-bis[(2,4-dichlorophenyl)thio]phthalonitrile (10) were prepared as starting material. Compound 2 was synthesized from the nucleophilic aromatic substitution reaction of 2,4-dichlorobenzenethiol with 4,5-dichlorophthalonitrile. Compound 6 was synthesized from 2,4-dichlorobenzene thiol and 4-nitroftalonitrile by a similar method. Another starting material, 3,6-bis[(2,4-dichloro)phenylthio]phthalonitrile (10), was synthesized in two steps starting from 3,6-dihydroxyphthalonitrile. The targeted phthalocyanine complexes (3, 4, 7, 8, 11) were synthesized from the cyclotetramerization of the phthalonitrile compounds (2, 6, 10) with the appropriate zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) or copper chloride (CuCl_2) in the presence of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) in *n*-pentanol.

In the second part of the thesis, cyclic voltammetry (CV) measurements were performed to determine whether the peripheral octa and tetra substituted zinc and copper phthalocyanines (3, 4, 7, 8) have appropriate HOMO and LUMO levels. The obtained values indicating that phthalocyanines would be suitable for extracting of hole and transporting from perovskite.

In the last part of the thesis, octa and tetra substituted zinc and copper phthalocyanines (3, 4, 7, 8) were performed as dopant-free hole transfer material in inverted type perovskite solar cell. Phthalocyanine based PCs were prepared by using the solution process except Al electrode was obtained by vacuum evaporation. Thus, the fabrication costs were greatly reduced. The photovoltaic performance of the prepared zinc and copper Pcs was quite comparable to the reference poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) cells under the same conditions. PCE for p-i-n type perovskite solar cell, where tetra substituted ZnPc (7) was used as hole transfer material, was found to be 3.16 %. The best performing device based on T-CuPc (8) was found to have a PCE of 3.53 % with V_{OC} of 0.83 V, J_{SC} of 6.79 mA cm^{-2} and FF of 63 %. Octa substituted phthalocyanines (3, 4) showed lower performance than tetra substituted Pcs because of low solubility in chlorobenzene. Both metals in the macrocyclic cavity and substituents at the peripheral positions affect the performance of PSCs.

As a result, high-performance HTMs play a critical role in improving the performance of PSCs. They can not only transport holes and block electrons to retard charge recombination, but also act as an encapsulation layer to protect the perovskite from degradation by moisture and oxygen within a conventional device architecture. A large number of HTMs have been reported in the past few years, among these HTMs, phthalocyanines have excellent hole-transport properties and are attractive because of their high thermal and chemical stability, easy synthesis and purification, and low cost.

Here, for the first time, both tetra and octa substituted zinc and copper phthalocyanines have been studied as hole transporting materials in the inverted-type (p-i-n) PSCs without using any dopant material. The developed tetra substituted ZnPc and CuPc possess four dichlorophenylthio groups, and the octa-substituted Pcs have eight

dichlorophenylthio groups in their peripheral position which enhance their solubility in perovskite-friendly solvent and improved thin film quality. In the inverted solar cell (ITO/HTM/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al), methylammonium lead iodide (MAPI) was used as the active layer and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) as the electron transport material. Devices based on tetra substituted zinc and copper Pcs, as dopant-free HTMs, indicated significant efficiency enhancement and cell stability compared to similar octa substituted Pcs. While the open-circuit voltage (V_{oc}) for the reference PEDOT:PSS was measured 0.77 V, for tetra substituted CuPc was found to be 0.83 V. Due to higher V_{oc} value, tetra substituted CuPc is an appropriate candidate that can replace expensive and unstable HTMs that are currently used in PSCs.



1. GİRİŞ

Güneş hücreleri organik ve anorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Silikon bazlı anorganik güneş hücreleri, günümüzde yaygın olarak kullanılmakla beraber çok basamaklı prosesleri, ince filmlerin üretiminde karşılaşılan malzeme kayıpları, kristalizasyon için yüksek sıcaklık gereksinimi ($>1000^{\circ}\text{C}$) ve buna bağlı yüksek enerji tüketimi gibi bazı işletimsel dezavantajları nedeniyle, bu konudaki ilgi daha az maliyetle üretilen organik ve perovskit güneş hücrelerine doğru kaymaktadır. Organik güneş hücreleri (OSC); esneklik, hafiflik ve geçirgen elektroda çözeltinin spreyle ya da dönel kaplama gibi kolay yöntemlerle uygulanabilmesi nedeniyle silikon bazlı güneş hücrelerine alternatiftirler. Yığın (bulk) heteroeklem tipi organik güneş pillerinde uzun yıllardır yapılan çalışmalara rağmen laboratuvar koşullarına bağlı olarak maksimum % 14-15 güç verimliği elde edilebilmiştir. Düşük verim ve kararlılıkları organik güneş hücrelerinin ticarileşmesini engellemektedir.

Perovskitler; aynı isimdeki minerallerden elde edilen ve ABX_3 kristal yapısındaki geniş bir malzeme sınıfını kapsayan, esneklik ve süperiletkenlik gibi önemli özellikleri ile geliştirilmeye son derece açık malzemelerdir. Birçok farklı elementin bir araya getirilerek perovskit kristal yapıların oluşturulabilmesi; fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerin istenilen şekilde ayarlanması çok çeşitli malzemeler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Geleneksel güneş hücrelerinden farklı olarak, perovskit malzemeler yaş kimyasal yöntemlerle laboratuvar koşullarında üretilmektedir. İlk kez 2012 yılında, % 10 üzeri verimliliğe sahip kararlı ince film perovskit güneş hücreleri geliştirilmiştir. Sonrasında ise perovskit güneş hücrelerinin verimliliği büyük oranda bir artış göstererek % 25,2 (NREL) değerlerine ulaşmıştır. En yaygın kullanılan metil amonyum kurşun iyodür perovskit güneş hücreleri ile teorik olarak % 31 verimlilik elde edilebilmektedir. Verimlilikteki bu kayda değer hızlı artış, perovskitlerin silikon bazlı güneş hücrelerine iyi birer alternatif olabileceğine işaret etmektedir.

Perovskit güneş hücreleri genellikle normal (n-i-p) tip için metil amonyum kurşun iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) aktif tabaka, titanyum dioksit (TiO_2) elektron taşıyıcı tabaka

(ETL) ve Spiro-OMeTAD HTL, altlık olarak flor doplu indiyum kalay oksit (FTO) geçirgen elektrotu ve en üstte Au vb. metal elektrotlarından oluşmaktadır. Tersine çevrilmiş (p-i-n) hücre tipi için ise metil amonyum kurşun iyodür ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) aktif tabaka, PEDOT:PSS HTL, [6,6]-fenil-C61-butirik asit metil ester (PCBM) ETL, altlık olarak indiyum kalay oksit (ITO) geçirgen elektrotu ve en üstte Al vb. metal elektrotlarından oluşmaktadır. Bunun dışında hücre verimini ve kararlılığını artırmak için çeşitli metal oksit, karbon yapıları nano-malzemeler ve organik yüzey modifikatörler gibi çeşitli malzemeler ara tabakalar olarak kullanılabilirler.

Perovskit güneş hücrelerinde kullanılacak olan ideal bir boşluk taşıyıcı malzemenin, boşluk hareketliliği yüksek, uyumlu bir HOMO enerji seviyesine sahip, çözünürlüğü iyi olup homojen film oluşturabilen, termal ve fotokimyasal olarak kararlı bir yapıda ve aynı zamanda düşük maliyetli üretilir olması beklenmektedir. Boşluk taşıyıcılar organik (moleküler, polimerik ve organometalik) ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Spiro-OMeTAD moleküler, poly(triarylamine) polimerik, ftalosiyanimler ise organometalik boşluk taşıyıcılara en iyi örneklerdir. İnorganik boşluk taşıyıcılar ise geçiş metali ve halojen içeren yapılardır.

Spiro-OMeTAD, perovskit güneş hücrelerinde iyi bir boşluk taşıyıcı olması nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Yüksek verimlere ulaşılmasını sağlamakla beraber doplanma gereksinimi nedeniyle yüksek maliyetli olmasının yanısıra nemli ve oksidatif ortama dayanıklı olmaması ticarileşme potansiyelini sınırlamaktadır. Son yıllarda bu boşluk taşıyıcı malzeme yerine alternatif malzemeler geliştirmek için yapılan çalışmalarda önemli bir artış yaşanmaktadır. Bir diğer HTL malzemesi olan PEDOT:PSS polimeri de yapısından dolayı neme duyarlıdır ve hava ortamında hücre verimini önemli ölçüde düşürerek ticarileşme yönünde soruna neden olmaktadır.

Perovskit güneş hücrelerinde verimliliğinin ve termal kararlılığının önemli oranda düşmesine neden olan boşluk taşıyıcı tabaka için organik malzemelere alternatif olarak NiO_x , CuO_x ve MoO_x gibi metal oksitlerden oluşan anorganik yapılar çalışılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler karbon nanoyapılarla kompozit halinde yüksek verimde iyi kararlılık gösteren hücresin üretilmesini sağlamışlardır. Son yıllardaki çalışmalarda yüksek hücre verimlilikleri elde edilmesinin yanısıra hücre kararlılığının geliştirmesine ağırlık verildiği görülmektedir. Tüm bu çalışmaların sonucu olarak perovskit hücrelerin ilk protip üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Porfirinlerin sentetik analogları olan ftalosiyaninler (Pcs), karakteristik mavi yeşil renkleri olan, molar absorpsiyon katsayıları büyük, termal ve kimyasal olarak kararlı, yük hareketlilikleri yüksek olan moleküllerdir. Sahip oldukları 18- π elektronu bu kararlılığın yanı sıra ftalosiyaninlere yarı iletken özellik kazandırmaktadır. Özellikle metalli ftalosiyaninler (MPcs) p-tipi yarı iletken olarak opto-elektronik cihazlarda, transistörlerde, ışık yayan diyotlarda ve boya duyarlı güneş hücrelerinde (DSSC) kullanılmaktadırlar. Yukarıda bahsedilen bu özellikler başta Cu (II) ve Zn (II) olmak üzere farklı metal içeren ftalosiyanin komplekslerinin güneş hücrelerinde kullanılmasını sağlamıştır. Ftalosiyaninlere süstitüentler bağlanarak hem çözünürlükleri arttırılabilmekte hem de özellikleri modifiye edilerek farklı kullanım alanları sağlanabilmektedir. Çözünürlüğün iyileştirilmesi döneel kaplama yöntemiyle ince film oluşumu için önemlidir. Ftalosiyaninler sadece DSSC'lerde değil, son yıllarda perovskit güneş pillerinde de boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaya başlamışlardır. Ftalosiyaninlerin yakın kızılötesi (near-IR) ve kızılötesi (IR) bölgede absorpsiyon yapmaları ve uygun HOMO-LUMO enerji seviyeleri onların perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanımı için önemli özellikleridir.

Bu tezin amacı; sera gazı kaynaklı küresel iklim değışikliğinin önemli bir sorun teşkil ettiğii günümüzde, alternatif enerji kaynağı olan güneş enerjisinden faydalanan perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilecek yeni ftalosiyanin türevlerinin geliştirilmesidir.

Ftalosiyaninler geniş π -konjuge sistemine sahiptirler. Bu konjugasyon düzlemsel halkaların üst üste yığılarak agregegasyonuna ve çözünürlüklerinin çok kullanılan organik çözücülerde düşük olmasına neden olur. Ancak bu sorun ftalosiyanin halkasının periferel veya non-periferel konumlarına süstitüent ilave edilerek veya merkezdeki metal iyon değıştirilerek kolaylıkla çözülebilmektedir. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğünü sağlamak, uygun absorpsiyon bandını oluşturmak ve uygulanmasını kolaylaştırmak kullanılacağı hücre verim ve kararlılığı açısından önemlidir.

Bu nedenle tez kapsamında ftalosiyanin halkasının çeşitli çözücülerde çözünürlüğünü arttıran ve özelliklerinin modifiye edilmesini sağlayacak şekilde periferel veya non-periferel konumlarında diklorobenzenitiyol grupları ile süstitüe metalli ftalosiyaninler (MPc) sentezlenmiştir. Bunun için amaca uygun metaller tercih edilmiştir. Hazırlan ftalosiyaninlerin elektrokimyasal ölçümleri yapıp, ince filmleri uygun yöntemlerle hazırlanıp ve güneş hücreleri için boşluk taşıyıcı malzeme olarak denenmiştir.

Ülkemiz güneş enerjisi açısından büyük potansiyele sahip bir coğrafyada yer almaktadır. Bulutlu gün sayısının ülkemize göre kat kat fazla olduğu ülkelerin güneş enerjisi konusunda ve özellikle perovskit güneş sistemleri üzerine büyük yatırımlar yapmaya başladığı göz önüne alındığında ticarileşme konusunda büyük potansiyele sahip bu teknolojiyen geç kalınmadan yararlanılması gerektiği kaçınılmazdır. Bu konuda yapılacak araştırmaların ve projelerin ülke ekonomisine katkısı büyük olacaktır. Ülkemizde ftalosiyanın bileşiklerinin perovskit güneş pillerindeki uygulamaları ile ilgili henüz literatüre geçmiş az sayıda çalışmanın bulunduğu gözönüne alındığında, yapılan tez çalışması, yapılan sentez ve üretilen hücrelerin özelliklerinin incelenmesi bakımından özgünlük taşımaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Enerji Kaynakları

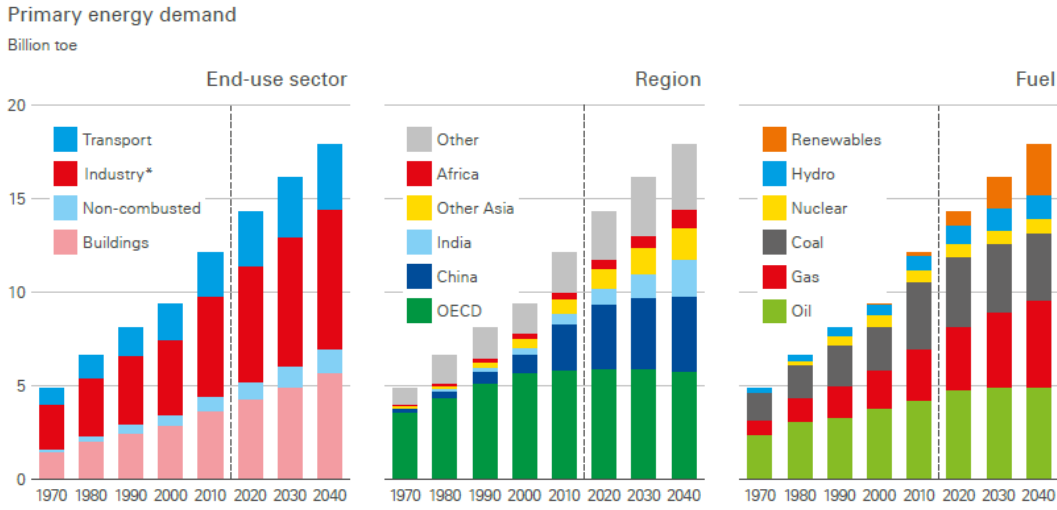
Enerji, bir cisim ya da sistemin iş yapabilme yeteneğidir. Enerji çeşitli şekillerde bulunabilir. Bunlar: elektrik enerjisi, ısı enerjisi, ışık enerjisi, mekanik, kimyasal ve nükleer enerjidir. Enerji kaynakları, herhangi bir yolla enerji üretilmesini sağlayan kaynaklardır. Dünya üzerindeki enerji kaynakları, geleneksel ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının % 95'ini karşılayan fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz, linyit), su gücü (hidrolik) ve nükleer enerji çağımızın geleneksel enerji kaynakları olarak gösterilmektedir. Güneş, rüzgâr, hidrojen, dalga-gelgit ve jeotermal kaynaklar yenilebilir enerji kaynakları olarak ortaya çıkmaktadır [1,2].



Şekil 2.1 : Geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynakları çeşitleri.

Enerji kaynakları insanoğlunun günlük yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan enerji ihtiyacını karşılamak üzere kullanılmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ve dünya nüfusunun gün geçtikçe artması nedeniyle enerjiye olan talep artmaktadır. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi 2040 yılına kadar yapılan tahminlere göre ulaşım, endüstri, yakıt dışı ve konutlarda tüketilen enerji miktarı artmaktadır. Ülkeler bazında değerlendirildiğinde gelişmekte olan ülkelerin (Çin ve Hindistan gibi) enerji talebini

artırdığı, OECD ülkelerinde ise talebin aynı kaldığı görülmektedir. Enerji kaynakları arasında yenilenebilir enerji kaynaklarının payı hızla artarken fosil yakıtlar içerisinde doğalgaz kullanımı gittikçe artmaktadır [3].

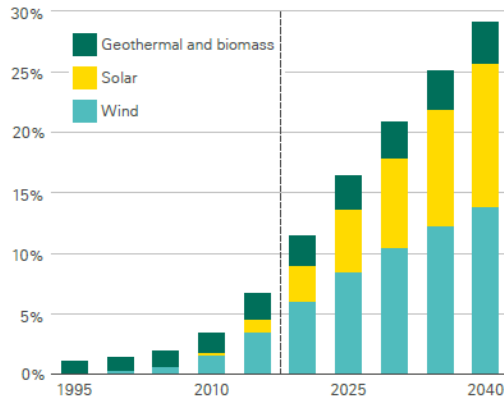


Şekil 2.2 : Dünya enerji talebinin yıllara göre sektörel, bölgesel ve kaynak bazlı dağılımı [3].

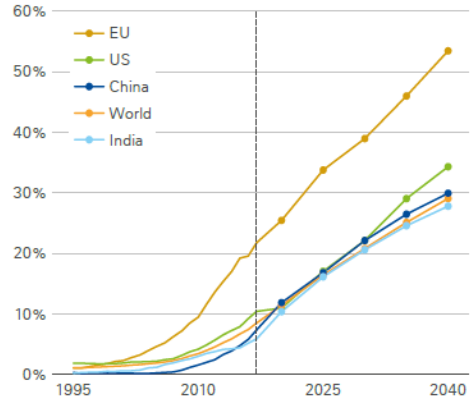
2.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji; doğa dostu olması sebebiyle ekolojik olarak nitelendirilen, var olan kaynakların kullanımıyla tekrar tekrar üretilebilen, sürdürülebilir enerji kaynağıdır. Yenilebilir enerji kaynakları, üretimleri esnasında CO2 emisyonlarını kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha az seviyede ürettikleri için çevreye yaptığı olumsuz katkı oldukça düşüktür. Geleneksel enerji kaynaklarının giderek tükenmesiyle, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha da artmaktadır [3, 4]. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarının tüm türlerinde artış gözlenmektedir. Rüzgâr ve güneş enerjilerinin payı hızlı bir artış göstermektedir. Bölgesel bazlı olarak incelediğimizde Avrupa Birliği ülkelerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının yakın gelecekte % 50 oranında gerçekleşeceği bunun yanı sıra gelişmekte olan ülkelerde de kullanım oranının artmakta olduğu görülmektedir.

Renewables share of power generation by source

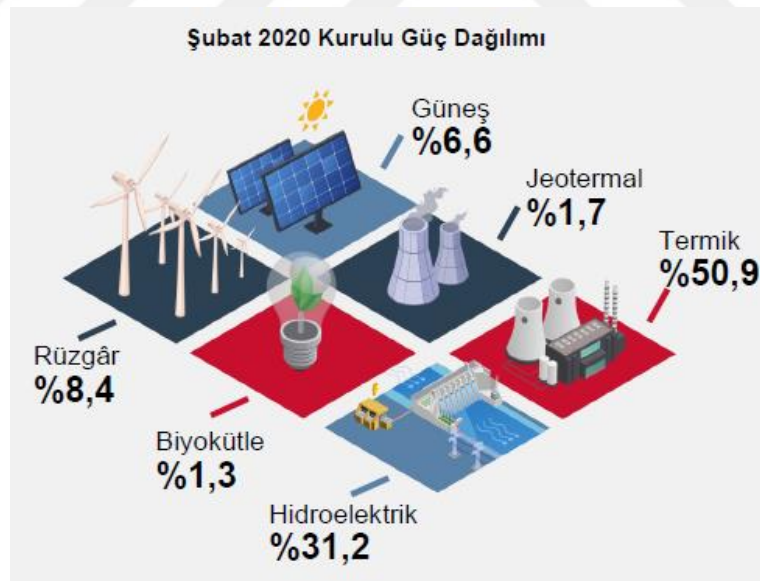


Renewables share of power generation by region



Şekil 2.3 : Yenilenebilir enerji kaynaklarının türlerine ve bölgelere göre payları.

Ülkemiz enerji üretimi açısından kaynak çeşitliliğine sahip bir ülkedir. Fosil yakıtlar ve yenilenebilir enerji kaynakları vasıtasıyla elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Şubat 2020 itibariyle 91.267 megavat (MW) olan kurulu güç, kaynaklara göre Şekil 2.4'teki gibi bir dağılım göstermektedir [3]. Termik ve hidroelektrik santraller % 81'lik büyük bir pay sahibiyken, rüzgâr ve güneş santralleri % 15'lik bir paya sahiptir. Kurulu güç kapasitesi artan enerji ihtiyacı nedeniyle sürekli artmaktadır [4].



Şekil 2.4 : Türkiye'de kurulu gücün enerji kaynaklarının türlerine göre payları [4].

Petrol, doğal gaz, kömür gibi yakıtlar yakıldığı zaman atmosfere karbondioksit, kükürt, azot gibi zararlı kimyasallar yaymaktadır. Bu durum ekosistemden atmosferin yapısına kadar bütün dünyanın işleyişini tehdit eden bir durumdur. Aynı zamanda, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi yine küresel boyutlara ulaşacak büyük sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle emisyonların azaltılmasına yönelik

lkelerarası anlaşmalar yapılmıştır. Bu anlaşmalar kapsamında, fosil yakıtların tüketimi azaltılarak yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimine geçilmesi gerekmektedir. Türkiye coğrafya olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına çok uygun olmasına rağmen halen istenilen düzeyde santral kurulumu sağlanamamıştır.

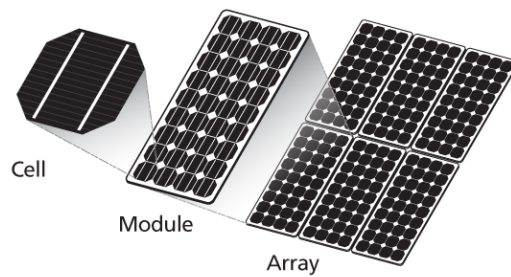
2.3 Güneş Enerjisi

2.3.1 Çalışma prensibi

Güneş enerjisinden elektrik üretiminin temel prensibi fotovoltaiik etki ile ifade edilmektedir. Fotovoltaiik etki, 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından ışığa maruz kaldığında küçük miktarda elektrik üreten malzemeler olduğunun anlaşılmasıyla keşfedilmiştir. Fotovoltaiik sistemde enerji üretimi şu şekildedir:

- Yarıiletken güneş hücresi ışığı absorblar.
- Elektronlar hareket ederek akım oluştururlar.
- Elektronlar elektrotlar vasıtasıyla toplanıp doğru akımı oluşturur, bunlar daha sonra alternatif akıma çevrilerek elektrik üretilir.

Tek bir hücre küçük miktarda enerji üretmektedir. Daha fazla elektrik akımı oluşturmak için hücreler birleştirilerek modül oluşturulur. İstenen voltaj ve akımın sağlanabilmesi için modüller seri ve paralel bağlanarak panel oluşturulur [5].



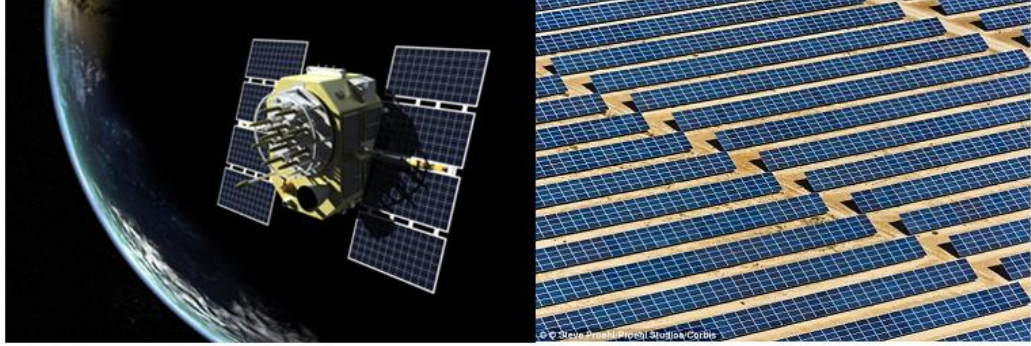
Şekil 2.5 : Güneş hücresi, modül ve panel şematik gösterimi.

Her tipteki fotovoltaiik sistem için öncelikle güneş hücresi geliştirilir, sonra hücreler birleştirilerek paneller oluşturulur. Panellerle santraller oluşturularak elektrik üretilir.

1954 yılında Amerika’da bulunan Bell Laboratuvarlarında ilk fotovoltaiik modül üretilmiştir. Bu modülleri geliştirmelerinin amacı telefon hatları için gerekli olan

elektriği karşılamaktır. İlerleyen yıllarda uzay teknolojilerinin gelişmesiyle güneş panellerine olan ilgi artmıştır.

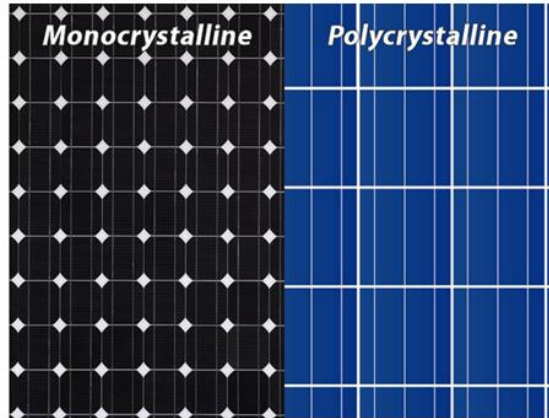
Uzay ortamında ışıktan doğrudan faydalanabilen sistemler sistemler uyduların ihtiyacı olan elektriği rahatlıkla karşılamaktadır [6]. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi pahalı uzay teknolojileri için geliştirilen bu sistemler daha sonra santraller kurularak günlük elektrik üretimi için de kullanıma geçmiştir.



Şekil 2.6 : Güneş panellerinin uzay çalışmalarında ve santrallerde uygulamaları.

2.3.2 Güneş hücrelerinin yapısı ve çeşitleri

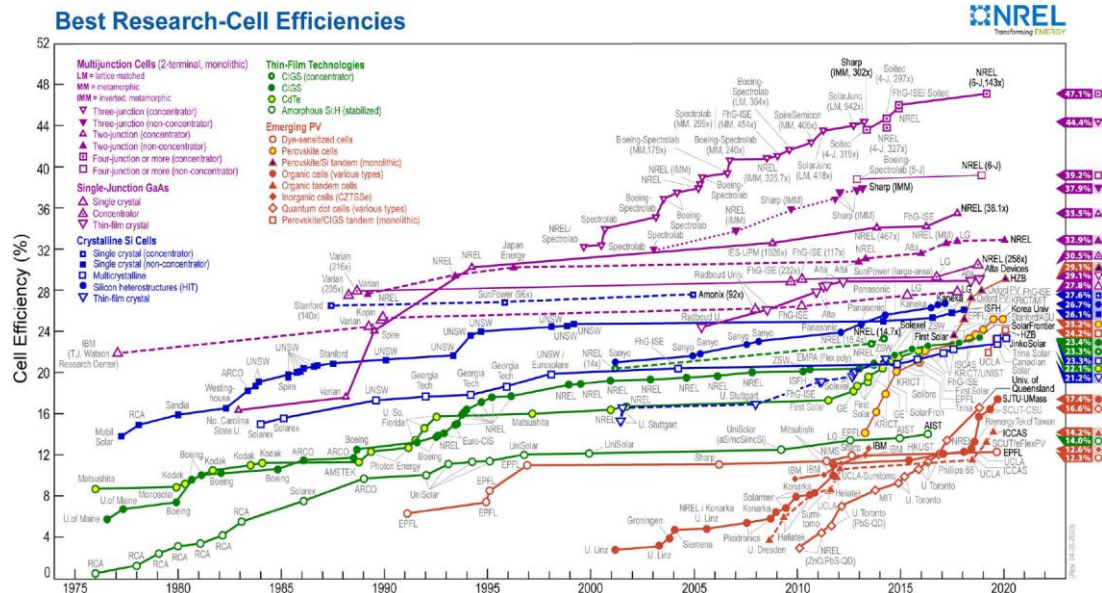
Monokristal silikon (Si), güneş hücresi üretiminde kullanılan ilk malzemelerdendir. Günümüzde ticari olarak kullanılan PV hücrelerinin (Şekil 2.7) çoğu elektronik sanayide kullanılan ve yarıiletken olan silikondan yapılmaktadır. Hammadde olarak kuartz kumu (SiO_2) kullanılmaktadır. Önce kimyasal olarak saf halde üretilen silikon daha sonra boron (B) ve fosfor (P) katkılandırılarak p-tipi ve n-tipi olmak üzere iki tür yarıiletken hale getirilir. p ve n tipi katmanlar birleştirildikten sonra ızgara şeklindeki elektrotların arasına konur. Daha sonra güneş modülü ışığın yansımalarını önleyen bir tabaka ile kaplanır.



Şekil 2.7 : Monokristal ve polikristal güneş modülleri.

Monokristal silikon hücreler, yüksek sıcaklarda oluşturulan silikon kristal ingotlardan tabakalar halinde kesilerek elde edildiği için üretim maliyetleri yüksektir. Polikristal silikon hücreler monokristal hücrelere göre daha uygun maliyetlidir ancak güç verimi düşüktür [7]. Tabakaların üste üste getirilmesiyle üretilen tandem yapılar oldukça yüksek pil verimlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

İnce film güneş hücresi teknolojileri olarak adlandırılan yeni teknolojiler: galyum-arsenik, bakır-indiyum (ya da galyum) diselenür-CIS, kadmiyum tellür, indiyum fosfit, indiyum-galyum nitrür-arsenik, alüminyum arsenik bileşenlerinden oluşturulan sistemlerdir. Diğerleri ise, perovskit, polimer organik, kuantum nokta ve boyar maddeyle kullanılan güneş hücre teknolojileridir (Şekil 2.8) [8].



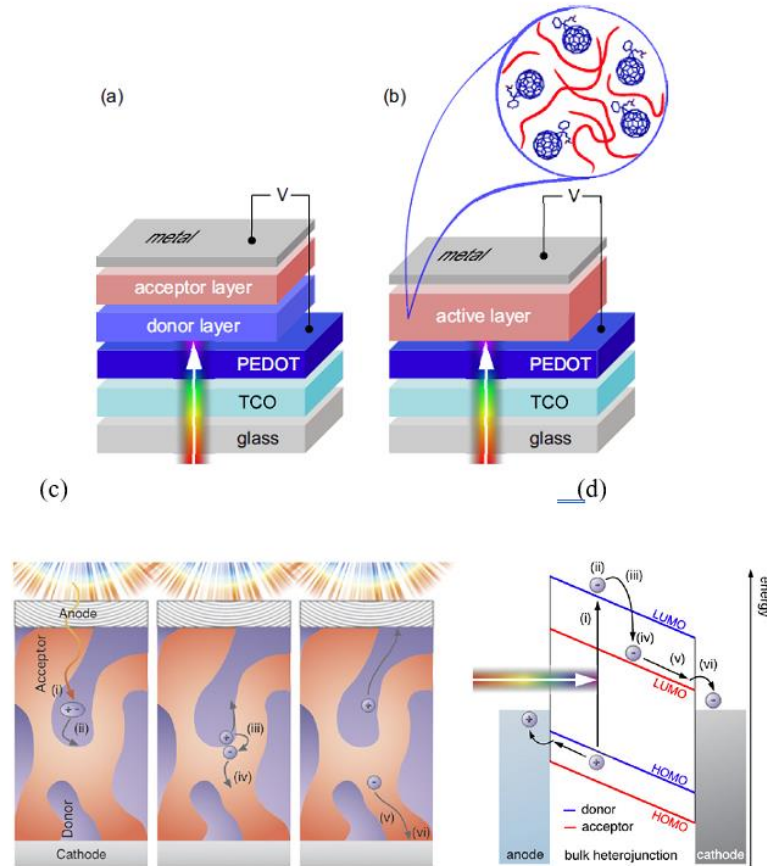
Şekil 2.8 : 1975 yılından günümüze kadar üretilmiş güneş hücrelerinin verimlilikleri.

Organik güneş hücreleri, uygun enerji dengesi ile düşük maliyetli ve verimli güneş enerjisi dönüştürücüleri olma potansiyeline sahiptirler. Uygun ışık emme ve şarj oluşturma özellikleri sergileyen karbon bazlı yarı iletkenlerden yapılmışlardır. Esnek plastik yüzeyler ve hatta kağıt ile uyumlu olan solvent bazlı mürekkeplerden baskı ile düşük sıcaklıktaki işlemlerle üretilebilmektedirler. Bu hücre yapısı içerisinde iletken polimerler kullanılabilmektedir. Yapılarında bulunan π orbitali iletkenlik için kullanılır, dolu bant HOMO (valans bandı) ve boşu LUMO (π^* orbitali, iletkenlik bandı) ve aradaki boşluk da bant aralığı ($\pi-\pi^*$) olarak adlandırılır ve bu da yarı iletkenlerinkine benzer bir durumdur.

Organik fotovoltaik hücre ile ışığı elektrik enerjisine dönüştürme işlemi aşağıda tanımlanan dört adımda gerçekleşir.

1. Güneş ışığının soğurulması ile uyarılmış durumun oluşması ve eksiton (elektron-boşluk çifti) yaratılması,
2. Eksitonun yük ayrımının olacağı bölgeye geçişi,
3. Bu bölgede yük ayrımının oluşması,
4. Son olarak da yüklerin uygun elektrotlara (boşlukların anota ve elektronların katoda) iletilmesi

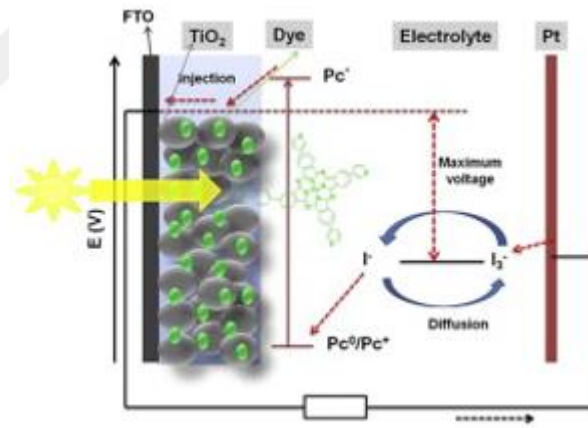
İki tip hücre yapısı vardır (Şekil 2.9): Tektabaka ve heteroeklem yapıları [9]. Tektabaka yapıda elektron verici-donör ve elektron alıcı-ekseptör yapılar üst üstedir. Çok iyi temas alanı sağlanamaz, direnç bölgeleri oluşur ve yeterli yük ayrışımı oluşmaz. Heteroeklem yapıda ise malzemeler karışmış haldedir ve ara yüzeylerde yük ayrımı daha iyi olabilmektedir. Poly(3-hekziltiyofen-2,5-diyl) (P3HT) ve PCBM polimerleri ışığı absorblayan aktif tabaka malzemeleri, PEDOT:PSS ise HTL olarak hücre yapısı içerisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [10-14].



Şekil 2.9 : a) Tektabaka b) heteroeklem organik hücre yapıları c) hücrelerde ışığın elektrik akımına dönüştürülme işlemi d) hücrenin enerji diyagramı [9].

Organik güneş hücreleri uygun maliyetleri ve kolay üretimleri nedeniyle yüksek maliyetli silikon teknolojisine alternatif bir teknoloji olarak geliştirilmiştir. Bazı prototipleri üretilmiş olsada uzun yıllardan beri ticarileşmeyi sağlayacak seviyede hücre verimliliği elde edilememiştir. Bu durum benzer yapıda ancak verimliliği yüksek hücrelerin araştırılmasına neden olmuştur.

Boya duyarlı güneş hücreleri, 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından bulunmuştur. Bu nedenle bu tür hücelere Gratzel pili denmektedir. Bunlar iletken cam yüzeyine kaplanmış nano-kristal yapının (genelde TiO_2 , alternatif olarak ZnO ve SnO_2) organik boya ile duyarlaştırılması ile oluşturulan yarıiletken film ve TiO_2 tabakasının gözeneklerini dolduran boşluk iletken malzemeden meydana gelmektedir [15-19]. DSSC'de değişik sınıflara ait boyalar kullanılmaktadır. Porfirinler, ftalosiyaninler (Şekil 2.10), polipiridiller, kumarinler, indolinler, trifenilaminler, konjüge polimerler, perilenler bu sınıflar içinde yer almaktadır [20]. DSSC'ler düşük verimlilikleri nedeniyle ticarileşmemiş hücre türleri arasındadır.

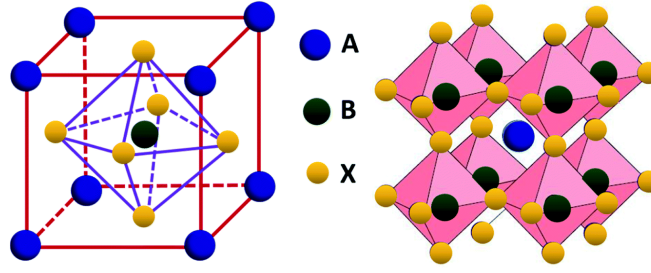


Şekil 2.10 : Ftalosiyanin boya malzemesi kullanılan DSSC hücrenin şematik gösterimi [20].

2.4 Perovskit Güneş Hücreleri

2.4.1 Perovskit yapısı ve tarihçesi

Perovskit yapısı, A ve B katyonları ve X anyonu olan ABX_3 kimyasal formunda bir kristal çeşididir. Şekil 2.11'da gösterildiği gibi B metal katyonunun merkezde ve X oksit ya da halojenin köşelerde olduğu BX_6 oktahedron yapısı elde edilir.

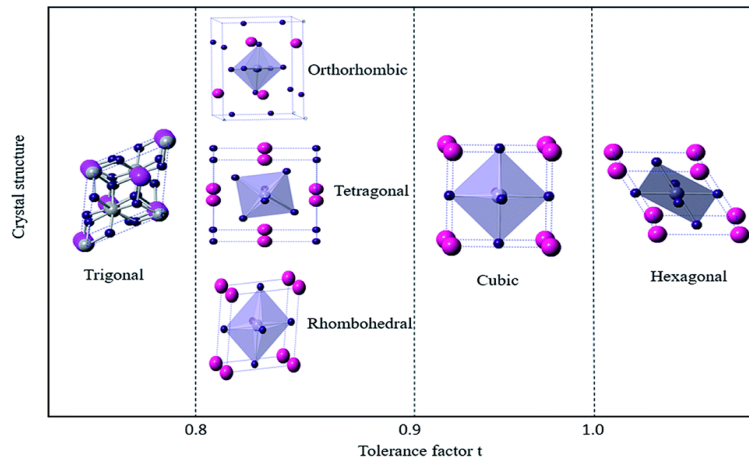


Şekil 2.11 : Perovskitlerin ABX_3 formundaki yapısı [21].

Goldschmidt tolerans faktörü (t), A, B ve X iyonlarının çapları kullanılarak formül (1)'den hesaplanır. Bu faktör, farklı tipteki A, B ve X iyonlarının perovskitte oluşturduğu kristal yapıların geometrisinin belirlenmesinde kullanılır.

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

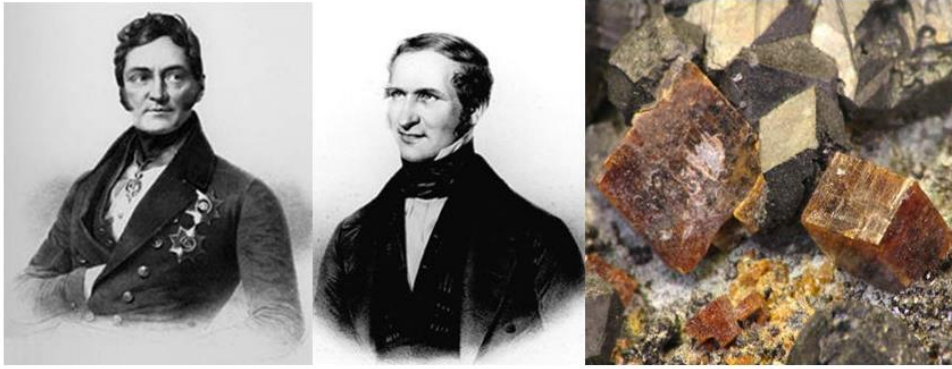
Perovskit yapının kararlılığı ve oluşabilirlik durumu katyon ve anyonların büyüklüğüne bağlıdır. Tolerans faktörü $0,8 \leq t \leq 1,0$ arası değişen empirik bir formüldür. Örneğin $t=1,0$ olduğunda ideal bir ABX_3 kübik perovskit kristal yapısını ifade etmektedir. Eğer t değeri 0,9 ile 1,0 arasında ise kübik kristal yapı, 0,80 ile 0,89 arasında ise bozulmuş perovskit yapıları olarak ortorombik, tetragonal ya da rombohedral kristaller görülebilir (Şekil 2.12) [21]. Değer 0,8'den daha az ise A katyonu perovskit yapısını oluşturmak için çok küçüktür ve perovskit yerine $FeTiO_3$ gibi bir alternatif ilmenit yapısı oluşturur. Değer 1,0'den büyük ise A katyonu perovskit oluşturmak için çok büyüktür ve tabakalar yerine oktahedral yüzü hekzagonal yapılar oluşturur.



Şekil 2.12 : Tolerans faktörüne göre perovskit kristal yapısının değişimi [21].

Bu faktör araştırmacılar tarafından farklı iyon kombinasyonları denenerek yeni perovskit yapılarının oluşturulması amacıyla kullanılmaktadır.

İlk perovskit minerali (Şekil 2.13), Prusyalı mineral bilimci Gustav Rose (1839) tarafından Ural bölgesinde yer alan Akhmatov madeninden çıkarılıp kendisine gönderilen klorit bakımından zengin bir kayaç parçasında bulunmuştur. Mineralin ismi Rus meclisinde bakanlık yaparken arkeoloji, madencilik ve taş işçiliği konusunda reformların yapılmasında önemli rol alan Napolyon Savaşları gazisi Kont Lev A. Perovski (1792–1856) onuruna atfedilmiştir [22].



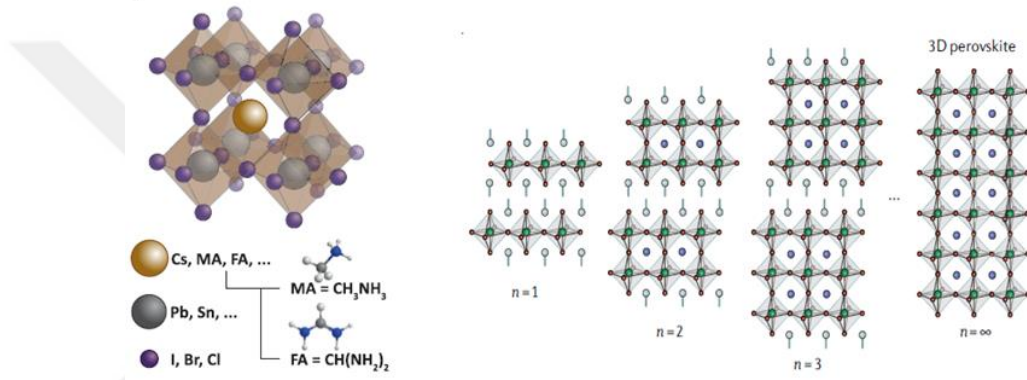
Şekil 2.13 : Fotoğraf-Kont Lev A. Perovski, Gustav Rose, perovskit minerali [23].

Mineralin keşfinden sonra ilerleyen yıllarda kalsiyum titanat (CaTiO_3) yapısında perovskit kristali sentezlenerek patenti alınmıştır. Farklı iyonlar kullanılarak oluşturulan oksit yapısındaki perovskit kristallerinin araştırmaları yapılmıştır. BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 , BiFeO_3 gibi perovskit yapıları ferroelektrik özellikleri nedeniyle fotovoltaik sistemlerde uygulama bulmaya başlamış ancak yarı iletken özelliklerinin iyi olmaması nedeniyle yaygınlaşmamıştır. Ancak halid perovskit kristali (ABX_3 ; A:katyon, B:divalent metal katyonu, X: halojen anyon) oksit formuna göre güneş hücreleri için kullanılabilecek uygun yarıiletken özellik göstermiştir.

İlk olarak 1893 yılında Wells sezyum kurşun halid bileşikleri CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) üzerine önemli bir çalışma yapmıştır [24]. Daha sonra Möller CsPbX_3 yapısının yüksek sıcaklıkta bozulmuş tetragonal yapıdan kübik faza geçtiğini kanıtlamıştır [25, 26]. Sezyum yerine farklı katyonlar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ [27] ve kurşun yerine kalay kullanılarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$) [28], farklı perovskit yapıları oluşturulmuştur. 20. yüzyılın sonlarına doğru Mitzi çeşitli küçük ve büyük organik katyonlar ile halid perovskitler sentezlemiştir [29-31].

2.4.2 Perovskitin optik ve elektronik özellikleri

Halid perovskitlerde (ABX_3), X elemanının oksit perovskitlerden iki kat daha küçük yük taşıması, çok daha küçük Coulomb etkileşimleri, bağların azalmış iyonik karakteri ve elektronikteki eş zamanlı değişiklikler bu malzemelerin özelliklerinde büyük rol oynar. İyonların seçimi ve ilgili iyonik yarıçapları, elde edilen perovskitlerin boyutsallığını (0D oktahedrodan, 3D köşe paylaşımlı kafes yapılarına kadar) önemli seviyede belirlemektedir [32]. Boyutlar içerisinde 3D yapısı yaygın olarak çalışılmaktadır (Şekil 2.14).

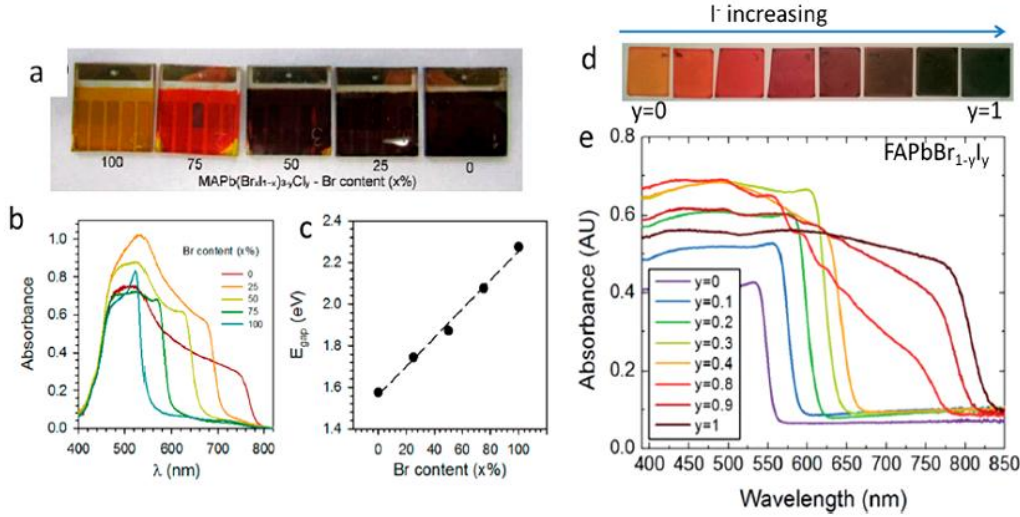


Şekil 2.14 : Perovskit yapısının tolerans faktörüne uygun iyonlarının ve 3D yapısının gösterimi [33,34].

Metilamonyum (MA) kurşun iyodür ($CH_3NH_3PbI_3$, $MAPbI_3$ olarak kısaltılır); PV hücrelerinde kullanılan standart bir perovskit malzemedir. Bunun dışında Br ve Cl halojenleri farklı stoikometrilere perovskit yapısına katılırlar. Metil amonyum kurşun halid ($CH_3NH_3Pb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y$, ($0 \leq x \leq 1$) ya da formaminyum (FA) kurşun halid ($HC(NH_2)_2PbBr_{1-y}I_y$ ($y=0-1$) gibi yapılar karışık halid katı çözelileri olarak adlandırılırlar.

Geleneksel yarıiletkenler Si, CdTe, GaAs vb. gibi kovalent bileşiklerin aksine, halid perovskitler iyonik kristallerdir ve yarıiletken özellik sergilerler. Optik absorpsiyon dalgaboyları perovskit yapısındaki halid (I, Br, Cl) çeşidi ve molar oranları nispetinde farklılık gösterir. Aynı anda hem iyonik hem de yarıiletken özellik göstermeleri, uygun bant yapısı ve kısa dalgaboylarında absorpsiyon yapmaları nedeniyle görünür ışık optoelektroniklerinde uygulama alanı bulmuşlardır.

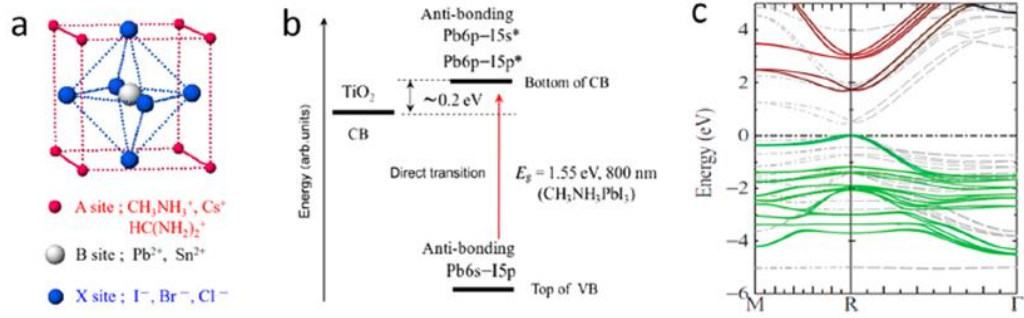
Şekil 2.15'te görüldüğü gibi karışık halid katı çözeltileri olan $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) ve $\text{FAPbBr}_{1-y}\text{I}_y$ yapılarında halid miktarlarındaki değişimler absorpsiyon ve enerji bant aralıklarını etkilemektedir. $\text{FAPbBr}_{1-y}\text{I}_y$ yapısında iyot oranı arttıkça ~550 nm olan absorpsiyon kırmızı kayarak ~830 nm seviyesine gelmiştir [35].



Şekil 2.15 : a) $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) yapısının gözenekli TiO_2 altlık üzerinde farklı Br/I oranlarında uygulanmış ince filmleri, b) perovskit filmlerin absorpsiyon spektrumu c) Br içeriğine göre değişen enerji bant aralıkları d) $\text{FAPbBr}_{1-y}\text{I}_y$ yapısının artan I miktarına göre oluşturulan filmleri e) d'nin UV-VIS absorpsiyon spektrumu [35].

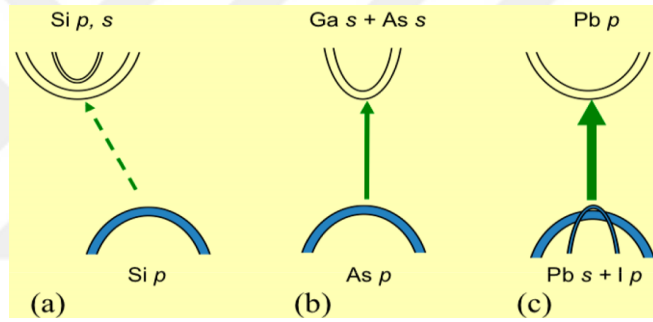
Elektronik yapısına baktığımızda, MAPbI_3 'ün valans bandı (VB) yaklaşık % 70 I 5p ve % 25 Pb 6s² orbitalleri ortaklanmamış elektron çifti (lone pair) içerirken, iletim bandı (CB) ise Pb 6s ve diğer orbitallerin karışımından oluşmaktadır (Şekil 2.16) [36]. VB orbitalleri, I 5p ve Pb 6s² (lone pair) orbitalleri ile güçlü çiftleşme yapmaktadır. Bu durum GaAs gibi bir yarıiletkende oluşan sırasıyla VB p orbitali ve CB s orbitali yapısıyla ters bir durumdur.

Etkin optik absorpsiyon için ideal durum Si ve GaAs karakteristikleri olan p-p geçişleri ve direkt bant aralığının kombine edilmesidir. p-p geçişleri Ge(2), Sn(2), Pb(2), Sb(3), ve Bi(3) gibi s orbitali ortaklanmamış elektron çifti olan katyon elementleri içeren bileşik yarıiletkenler için mümkündür. Örneğin, SnS, PbS, Sb₂Se₃, Bi₂S₃ gibi yarıiletkenler p-p geçişleri yapar. Ancak bu bileşikler düşük simetriye ve bu nedenle indirekt bant aralığına sebebiyet verirler.



Şekil 2.16 : a) Organo metal halid perovskit kristal yapısı b) bant aralığı ve enerji seviyesi c) GW yaklaşımıyla oluşturulan elektronik yapı, yeşil çizgiler I 5p, kırmızı çizgiler Pb 6p ve gri çizgiler Pb 6s bantlarıdır. M ve R noktaları sınır bölgeleridir.

Kurşun halid perovskitleri ise hem p-p geçişlerine sahip olup hem de direkt bant aralığına sahiptir (Şekil 2.17). Bu durum çok etkin bir optik absorpsiyon yapılmasını sağlar. Perovskitin simetrisi ve Pb s orbitalindeki ortaklanmamış elektronları sonucu yüksek bir optik absorpsiyon katsayısına sahip olması beklenir [37].



Şekil 2.17 : a) Si b) GaAs c) MAPbI₃ optik absorpsiyonlarının şematik gösterimi [37].

Mükemmel fotovoltaik özellikler gösteren perovskitlerin yüksek absorpsiyon katsayılarının yanı sıra eksiton difüzyon uzunluğu bir diğer önemli özellikleridir. Eksiton difüzyon uzunluğu tipik olarak efektif kütle (m^*), radyatif olmayan rekombinasyon ve yüklerin saçılması ile belirlenir. Elektron ve boşlukların efektif kütleleri VB ve CB bantlarının köşe dispersiyonları ile bulunmaktadır. Geniş VB ve CB bant köşe dispersiyonları daha küçük efektif kütleye neden olur. GaAs ve CdTe CB bant s orbitali VB bant p orbitali karakteristiği gösterir ve s orbitalleri p orbitallerinden daha delokalizedir. Böylelikle elektron efektif kütlesi boşluk efektif kütlesinden daha küçüktür.

Daha önce bahsedildiği gibi, kurşun atomları perovskit $6s^2$ elektron konfigürasyonundadır ve alçak CB bandı boş Pb p orbitallerinden oluşur. Yüksek VB bandı ise halojen p orbitalleri ve Pb s konumlarının bir bölümü ile karışım halindedir.

Kasyon Pb p orbitali, anyon p orbitallerinden daha yüksek enerji seviyesindedir. Kurşun halidin alçak CB bantı konvansiyonel yarıiletken yüksek VB bantı daha dispersiyedir ve Pb ortaklanmamış s orbitali elektron çifti ile dolu I p orbitalleri enerji olarak yakın olup güçlü s-p etkileşimi yapar. Böylelikle perovskit yüksek VB bantı daha fazla disperse olur ve boşluk efektif kütlesi elektronlardan daha küçüktür. Bu nedenle, MAPbI₃ elektronik yapısı konvansiyonel yarıiletkenlere göre ters bir durumdadır.

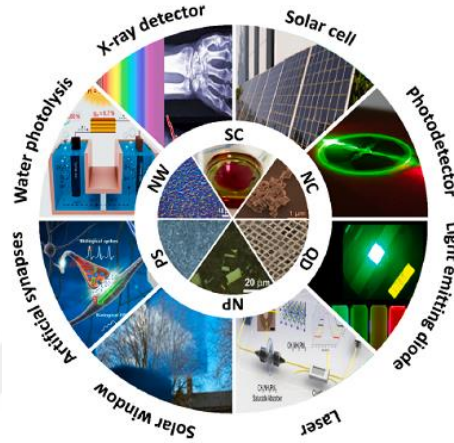
Radyatif olmayan rekombinasyon ve yüklerin saçılması ise derin aralık bantlarındaki bozukluklardan (defects) kaynaklanmaktadır. Bu bozukluklar kristal sınırlarında (grain boundaries) oluşan noktasal ve yapısal bozukluklardan oluşmaktadır. Perovskitler bu noktada diğer yarıiletkenlerden farklı olan eşsiz bozukluk özellikleri göstermektedir. Örnek olarak, sınır ve baskın noktasal bozukluklar derin aralık seviyeleri oluşturmaz ve böylelikle elektriksel olarak sorunsuzdur. Bazı noktasal bozukluklar oluştursa da bu bozukluklar yüksek oluşum enerjisine sahiptir ve perovskit film içersindeki konsatrasyonları düşüktür. Esas olarak Pb ortaklanmamış elektron çiftinin s halojen ve p antibonding etkileşimi, iyonik karakteri ve yüksek kafes katsayısı bu duruma neden olmaktadır.

Si ve GaAs gibi yarıiletkenlerdekine benzer şekilde MAPbI₃ içindeki fotojenere taşıyıcılar serbest taşıyıcı (free carriers) olarak davranmaktadır ve perovskit absorlayıcı tabakasına uzun süre rekombine olmadan taşınmaktadır. Perovskit yapısındaki yüksek iyon yoğunluğu Coulomb etkileşime karşı oluşturduğu yük-perdeleme etkisi ile elektron ve boşluklar arasındaki rekombinasyonu engelleyerek yüksek düzeyde eksiton iletimi sağlamaktadır [38, 39, 40].

Sonuç olarak perovskitlerin üstün performansını desteleleyen önemli faktörleri şu şekildedir: 1) Yüksek optik absorbans katsayıları (10^5 cm^{-1}) 2) Uzun eksiton difüzyon uzunluğu (1-100 μm) ve azaltılmış bozulma toleransı 3) İyi yük transferi ve düşük rekombinasyon. PV uygulamaları için bozulma toleransı doğası yüksek voltaj oluşturması özellikle çok önemlidir.

2.4.3 Perovskitin uygulama alanları

Keşfedildikleri günden beri araştırmacıların ilgisini çekmekte olan perovskitler 1990 yılından itibaren uygulamada yer almaya başlamıştır. Şekil 2.18’de gösterildiği gibi yeni formlarının üretilmesiyle güneş hücreleri, fotodetektör, lazer, ışık yayan diyet (LED), X-ray ve gama detektör, fotokatalizör, yapay sinapsis, transdüktör, transistör gibi uygulamalar için kullanımları mevcuttur [41].



Şekil 2.18 : Perovskitin farklı formları ve potansiyel uygulamaları (Kısaltmalar: SC: tek kristal, NC: nanokristal, QD: kuantum nokta, NP: nanoplaka, PS: polikristal, NW: nanokablo).

Olağanüstü optik ve elektronik özellikleri nedeniyle halid perovskitler ışık yayan diyetler için kullanılmıştır [42-44]. 2014 yılında Tan ve çalışma arkadaşları ilk hibrit organik-anorganik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskit LED yapısını raporlamışlardır [45]. Cihaz verimliliği düşük olmasına rağmen yeşil ışık veren bu diyet, perovskitlerin LED uygulamalarda kullanımının önünü açmıştır. 2015 yılında ise Şekil 2.19’da gösterildiği gibi $\text{CsPb}(\text{Cl}/\text{Br})_3$, CsPbBr_3 ve $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ yapılarında sırasıyla mavi, yeşil ve portakal rengi ışık veren anorganik LED’ler oluşturulmuştur [46].



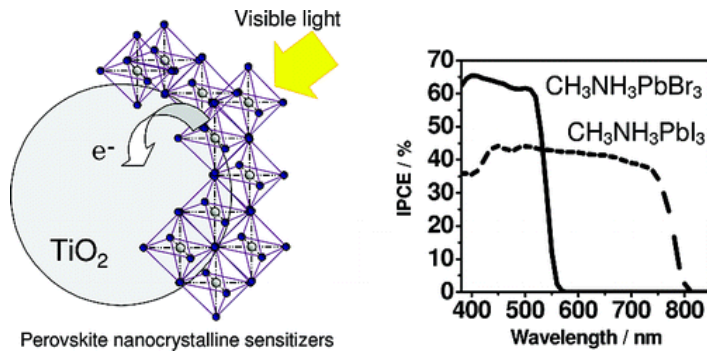
Şekil 2.19 : CsPbX_3 kuantum nokta numunlerinin görüntüsü.

İlk çalışmadan günümüze cihazların güç ve akım verimi, parlaklık, voltaj ve ömür parametrelerinde önemli iyileştirmeler yapılmıştır [47-49]. Su ve çalışma arkadaşları

MAPbI₃ perovskit yapısında kendi keline çalışan fotodetektör üretmişlerdir. Hem fotoelektrik hem de triboelektrik özellikleri gösteren sensör 7,5 VW⁻¹ tepkisellik, <80 ns cevap süresine sahip, yüksek tekrarlanabilirlikte ve UV bölgesinden görünür bölgeye kadar geniş algılama aralığındadır [50].

FAPbI₃ perovskit yapısının doğasında yer alan düşük tuzak yoğunluğu (trap density), düzgün film morfolojisi, yüksek termal kararlılık ve eksiton emisyonu gibi özellikler düşük lazerleme eşiği ve yüksek lazer kararlılığına katkı sunmaktadır ve böylelikle sürekli dalga pompalayan lazerler ve elektrikle çalışan lazerlerdeki uygulamalar için güçlü bir potansiyel göstermektedir [52]. Çözelti ile işlenmiş kurşun halid perovskitler mikro-lazerlerde iyi uygulanabilirlik göstermiştir. Son zamanlarda, perovskitlerin doğrusal olmayan özellikleri araştırmacıların ilgisini çekmiştir. İkinci harmonik üretimi ve iki-foton emilimi başarıyla gösterilmiştir [53-56]. Bunun dışında son yıllarda perovskitlerin güneş pillerinde kullanımı ön plana çıkan uygulama alanlarındandır.

İlk olarak 2009 yılında Kojima ve çalışma arkadaşları CH₃NH₃PbI₃ ve CH₃NH₃PbBr₃ nanokristal perovskit yapılarını DSSC güneş pillerinde kullanarak bu yapıların güçlü absorpsiyon yapan ve güneş hücre yapısına uygun bir yarıiletken olduğunu kanıtlamışlardır. Taban malzeme olarak FTO kullanılmış ve TiO₂ kompakt (c-TiO₂) ve mezoporlu (m-TiO₂) yapıları üzerine kaplanmıştır. Perovskit ise TiO₂ üzerinde dağıtılarak Şekil 2.20’de görüldüğü gibi anot kısım oluşturulmuştur [57].

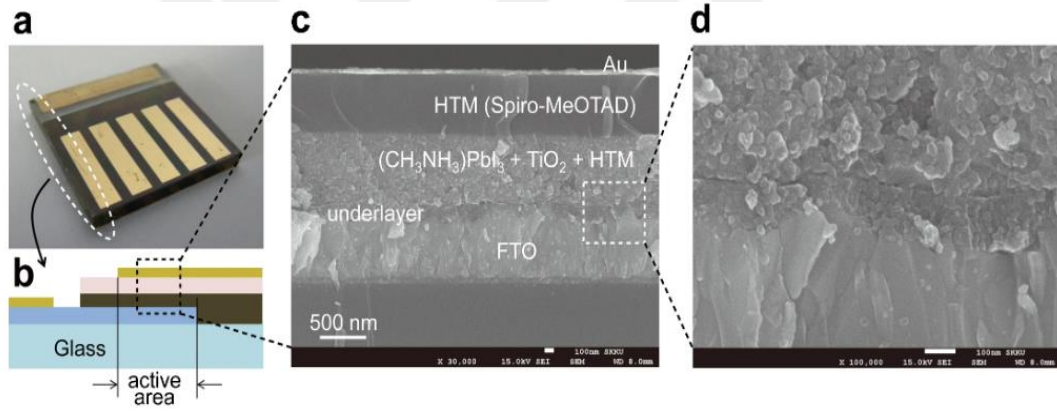


Şekil 2.20 : Perovskitin ile TiO₂ tabakası arasında elektron geçişi gösterimi ve perovskitlerin IPCE spektrumları.

Pt-kaplanmış FTO katot malzemesi olarak 50 µm lik ayırıcı bir film yerleştirilmiştir. Daha sonra arasına elektrolit malzemesi doldurularak hücre tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CH₃NH₃PbI₃ yapısı 800 nm dalgaboyunda spektral duyarlılık göstermiş ve güç verimi % 3,8 bulunmuştur. Diğer yapıda ise CH₃NH₃PbBr₃ perovskit

kristal yapısı 0,79 V'luk yüksek voltaj değeri göstermiş olup dış kuantum çevrim verimi % 65 olmuştur [57].

2011 yılında Im ve arkadaşları 3,6 μm kalınlığında m-TiO₂ tabakasını kaplamak için 2-3 nm kuantum nokta MAPbI₃ kullanılarak DSSC konfigürasyonunda hücre oluşturmuşlardır. Bu hücreden % 6,54 lik bir güç verimi elde edilerek önceki çalışmadan iki kat daha verimli hücre üretilmiştir [58]. Ancak üretilen hücrenin verimi kuantum nokta perovskitlerin sıvı elektrolit içerisinde çözünmesi nedeniyle ışık altında 10 dakika içerisinde % 80 oranında düşmüştür. Sıvı elektrolit çözeltisinden kaynaklanan problemler nedeniyle daha sonraları katı elektrolit kullanılmaya başlanmıştır. Kim ve çalışma arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada sıvı elektrolit yapı yerine polimerik HTM olan Spiro-MeOTAD kullanmışlar ve m-TiO₂ gözeneklerini doldurmuşlardır. Işık absorplayıcı olarak MAPbI₃ perovskit yapısı kullanılan sistemde HTM ve perovskit arasında doğrudan bir temas oluşturulmuştur (Şekil 2.21) [59].



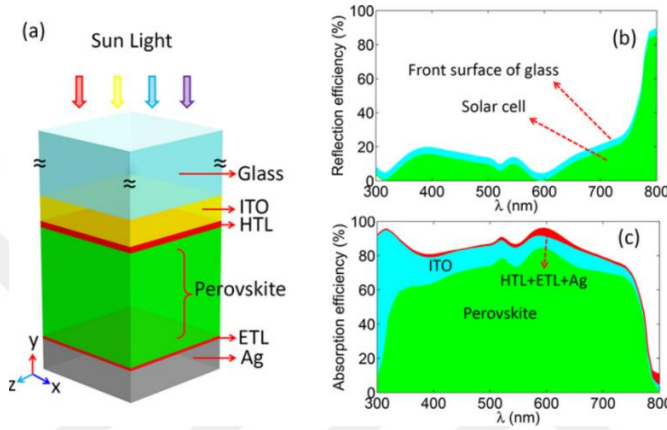
Şekil 2.21 : a) Perovskit hücresi b) hücrenin şematik gösterimi c-d) SEM görüntüleri.

Bu malzeme kullanılarak elde edilen hücrede % 9,7 seviyesinde güç verimi elde edilmiştir ve ışık altında 500 saat süreyle çalışmasını sürdürmüştür. 2013 yılından sonra hücre verimliliği % 15 üzerinde elde edilmeye başlanmıştır ve günümüzde perovskitin güneş hücrelerinde kullanımı en önemli uygulama alanı olmuştur.

2.4.4 Perovskit güneş hücresi yapısı

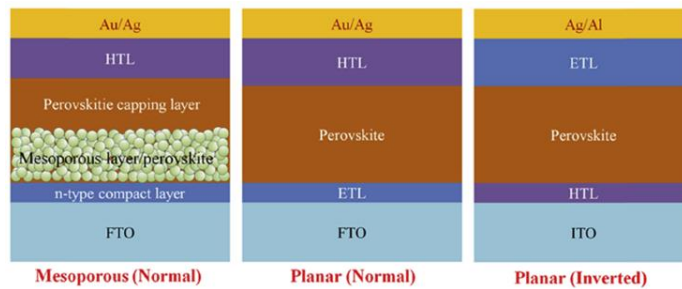
Basit bir perovskit güneş hücresinin yapısına baktığımızda hücrenin elektron taşıyıcı tabaka ve boşluk taşıyıcı tabaka arasında yer almış olan perovskit aktif tabakası ve iki yandaki elektrotlardan oluştuğunu görülür. Elektrotlardan ilki geçirgen elektrot olarak adlandırılan ITO/FTO kaplı camdan oluşmaktadır ve ışığın geldiği yöne bakmaktadır.

Diğer elektrot ise genel olarak iyi iletkenliğe sahip bir metaldir. Yüklerin taşınması sırasındaki kayıpları yok sayarsak ortaya çıkan akımın büyük oranda aktif tabakada absorptlanan ışık sonucu oluştuğu söylenebilir. Aktif katman, taşıyıcıları etkili bir şekilde uyarmak için gelen ışığın sadece % 65'ini absorblayabilmektedir. Gelen ışığın % 2'lik bölümü HTL, ETL ve metal elektrot tabakasında kaybolmakta ve % 14'lük kısmı geçirgen elektrot ITO tarafından absorplanmaktadır. % 4'lük kısım cam yüzeyinden yansıma yapıp ve kalan % 15'lik kısım ise güneş hücresinden geçerek kaybolmaktadır (Şekil 2.22) [60].



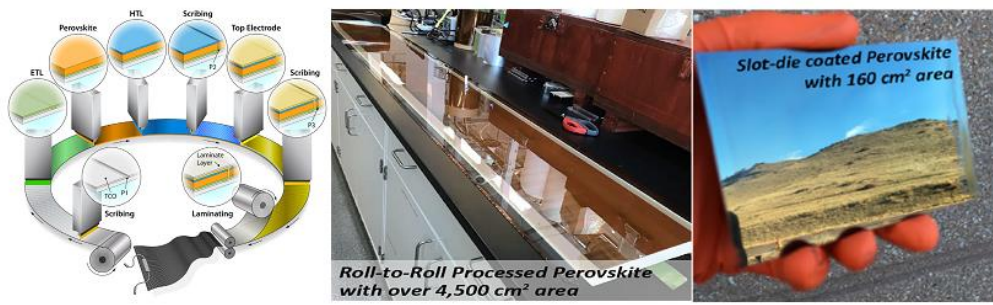
Şekil 2.22 : a) Perovskit hücresi yapısı, dalgaboyuna göre b) hücrenin ve camın yansıtma verimliliği c) hücre tabakalarının absorplama verimlilikleri [60].

Hücre yapısındaki tabakaların yer değiştirmesiyle farklı tiplerde hücre konfigürasyonları oluşturulmuştur. Bunlar Şekil 2.23'te görüldüğü gibi mezoporlu (normal), düzlemsel (normal) ve düzlemsel (tersine çevrilmiş) perovskit hücre tipleridir. Perovskit güneş hücrelerinin ilk halinde, DSSC hücrelerdekine benzer şekilde kalın mezoporlu metal oksit tabakası bulunan (mp-TiO₂ ya da mp-Al₂O₃) mezoporlu (normal) hücre yapısı kullanılmıştır. Bu yapı içinde mezoporlu yapı perovskit ile doldurulmuş ve kompakt elektron taşıyıcı tabaka ve boşluk taşıyıcı tabaka arasında sıkıştırılmıştır [61].



Şekil 2.23 : Mezoporlu (normal), düzlemsel (normal) ve düzlemsel (tersine çevrilmiş) perovskit hücre tipleri [61].

Mezoporlu yapının yük taşıma uzaklığını düşürerek, daha iyi bir yük taşınmasını sağladığı düşünülmektedir. İlk çalışmalarda bu mezoporlu tabaka ışığın yeterince absorplanabilmesi için 500 nm'den birkaç mikrometre kalınlıkta bir tabaka olarak üretilmiştir. Bu tabaka daha sonraları daha yoğun ve düzgün perovskit sınır tabakası oluşturduğu için 300 nm kalınlığa düşürülmüştür. Perovskitin kristal oluşumu sırasında, düzensiz ve amorf yapılardan oluşan porların boyutları büyüdükçe hücre performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu porların mezoporlu yapı ile doldurması ve kristal yapının iyileştirilmesi yüksek yük oluşumu ve taşınmasını sağlamaktadır. Bu nedenle mezoporlu yapıların geliştirilmesiyle yüksek hücre verimlilikleri sağlanmıştır. Mezoporlu yapının yanısıra organik güneş hücrelerinde olduğu gibi normal (n-i-p) ve tersine çevrilmiş (p-i-n) tiplerde hücre yapıları ilerleyen yıllarda geliştirilmiştir. Bu yapılar düşük sıcaklıkta ve esnek yüzeylerde (Şekil 2.24) kolay yöntemlerle üretilibildikleri için tercih edilmeye başlanmıştır [62].

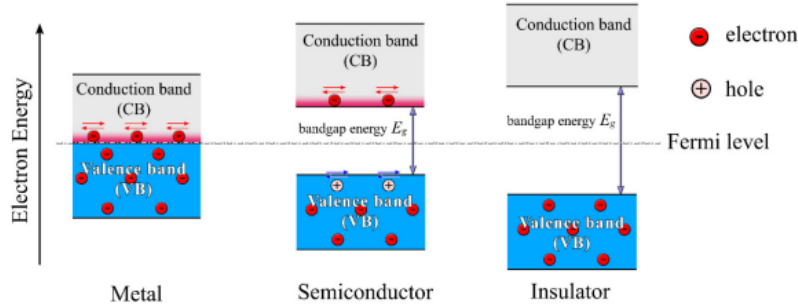


Şekil 2.24 : Perovskitin roll-to-roll yöntemiyle esnek altlıklarla üretimi ve ayna görüntüsü veren bir perovskit hücre [62].

2.4.5 Perovskit güneş hücresi genel terimleri ve ölçüm parametreleri

Bant aralığı (Band gap): Bant aralığı VB'nin en yüksek ve CB'nin en düşük enerji seviyesi arasındaki farktır. Bant aralığı enerjisi malzemelerin yapısına göre değişmektedir. Şekil 2.25'te görüldüğü gibi metallerde bant aralığı yokken, yalıtkan malzemeler için bu oldukça büyüktür. Yarıiletkenler için bant aralığı fotovoltaiik performansı değerlendirmek açısından çok önemlidir. Fermi seviyesi dolu ve boş orbitaller arasında yer almakta olan bir çizgi olarak gösterilir. Dolu orbitalden bir elektronu boş orbitale uyarmak için bir enerji gereklidir. Gelen fotonun enerjisi bu bant aralığından büyük olduğunda bir elektronu uyarak CB bandına geçmesini sağlar ve bu arada VB bandında boşluk oluşturur. Bu da pozitif kabul edilen boşluk yapısıyla eksiton oluşumunu sağlamaktadır. Elektronlar CB bandından VB geri düşerken foton oluşur ve elektron ve boşluk rekombine olur. VB bandından daha fazla elektron

koparabilmek ve daha iletken bir yapı oluşturabilmek için malzemeler doplanır. n-tipi doplamada dolu donör seviyesi CB bandına yakın olup p-tipi doplama için ise boş akseptör seviyesi VB bandına yakındır [63].



Şekil 2.25 : Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bantları [63].

Perovskit yapısı ve diğer katmanları bu p-tipi ve n-tipi yarı iletken özellikleri taşımaktadır. Tabakalar yeterli yük iletkenliğine sahip olmadığında dopant malzemelerle doplama yapılarak istenen yarıiletken karakteristiğine ve iletkenliğine getirilmiş olur.

Güneş hücresinin ölçümünde kullanılan parametreler şunlardır:

Kısa Devre Akımı (I_{sc})

Güneş hücresi çıkış voltajı sıfıra eşit olduğunda, çıkış akımının maksimum değerine kısa devre akımı denir. Bu değer eksitona dönüşmüş foton sayısına eşittir ve aktif tabaka tarafından absorplanan ışığın yoğunluğuyla bağlantılıdır. Genellikle kısa devre akımının alana bölünmesiyle elde edilen formül 2 ile kısa devre akımı yoğunluğu J_{sc} (mA/m^2) kullanılır.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad (2)$$

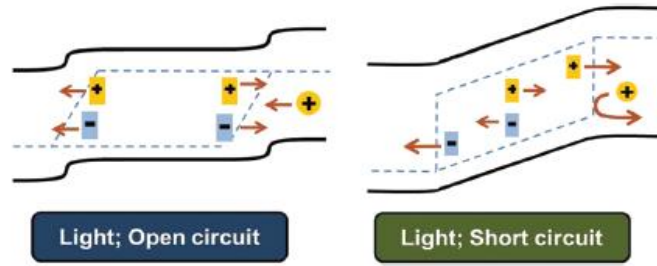
Açık Devre Gerilimi (V_{oc})

Açık devre gerilimi, güneş hücresinin çıkış akımı sıfıra eşit olduğunda maksimum çıkış voltajı değerini ifade eder. Aşağıdaki formül 3 kullanılarak hesaplanır.

$$V_{oc} = \frac{nK_B T}{q} \ln \left[\frac{I_{ph}}{I_o} + 1 \right] \quad (3)$$

n : diyot idealite faktörü (ideal diyot için 1'dir), K_B : Boltzmann sabiti, T : sıcaklık değeri, q : elektron yükü, I_{ph} : ışık fotoakımı, I_0 : ters saturasyon akımı

Aktif tabakada açık ve kısa devre koşullarında oluşan pozitif ve negatif yük etkileri Şekil 2.26'da gösterildiği gibi oluşmaktadır [64].

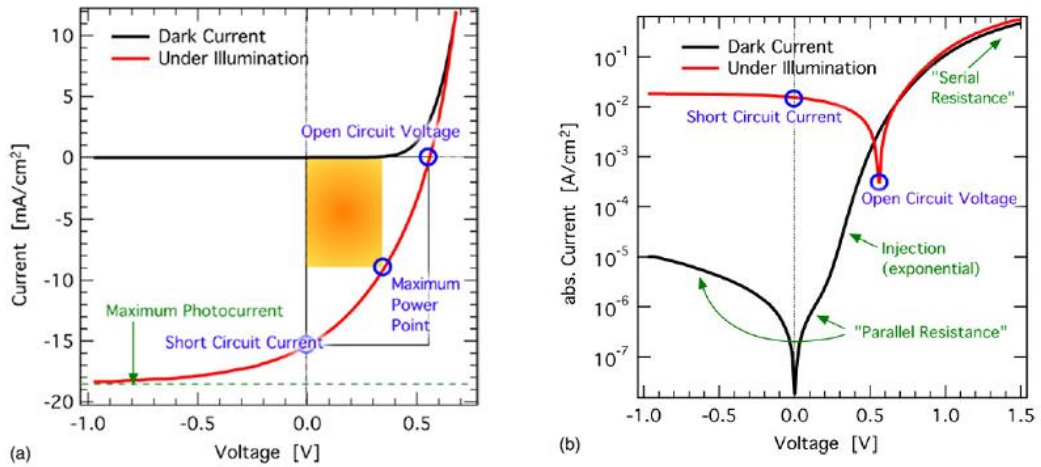


Şekil 2.26 : Perovskit yapısında oluşan Açık ve Kısa Devre durumlarındaki pozitif ve negatif yüklerin elektronik bant diyagramı (kesikli çizgiler aktif tabaka alanıdır ve oklar iyon migrasyonunun yönünü göstermektedir)[64].

Dolum Faktörü (FF)

Maksimum voltaj V_{max} ve akım I_{max} çarpılarak maksimum güç P_{max} elde edilir. P_{max} J_{sc} ile V_{oc} çarpımına bölüldüğünde Şekil 2.27'de sarı renkle gösterilen dolum faktörü (formül 4) elde edilir.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (4)$$



Şekil 2.27 : Akım-voltaj (J-V) grafikleri a) lineer b) eksponensiyel [9].

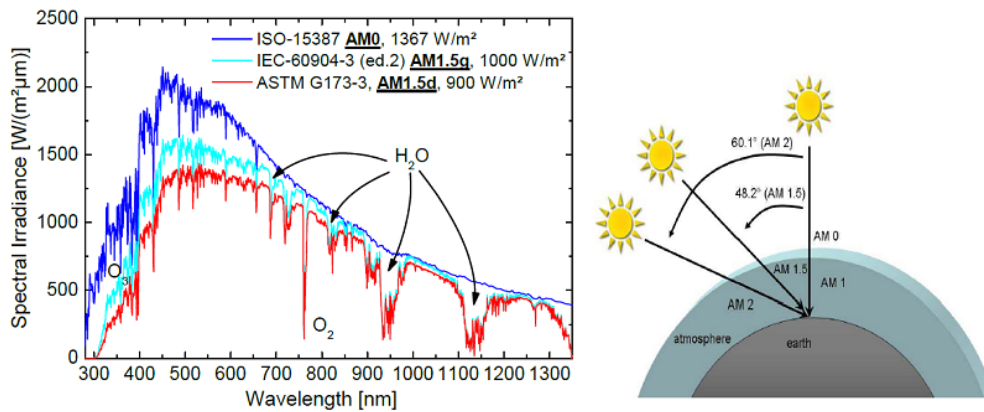
Güç Dönüşüm Verimi (PCE)

P_{max} ile gelen ışığın güç yoğunluğu bölündüğünde (formül 5) verimlilik değeri elde edilir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (5)$$

P_{in} : gelen ışığın güç yoğunluğu

Gelen ışığın güç yoğunluğu 25°C’de standard olarak belirlenmiş hava kütlesi (Air Mass-AM 1.5) olan yaklaşık 100mWcm⁻² değerinde ölçülür. AM 1.5 değeri güneşin dünya yüzeyindeki açısını ve dolayısıyla ışığın geçmesi gereken atmosfer miktarını belirlemek için kullanılır. Daha ince bir atmosfer, yansımaya ve saçılma işlemlerindeki azalma nedeniyle daha yüksek yoğunlukta bir ışığa yol açarken, kalın bir atmosfer yoğunluğunu azaltacaktır. AM 0 atmosferi olmayan normal ışığa karşılık gelir ve en çok uzayda (uydular ve uzay istasyonları) kullanım için önemlidir. AM 1.0 dünya üzerinde kabul edilen ışık için kullanılır. Normal bir gün boyunca güneşin açısı değişmektedir. Bu değişen açılardan açısal olarak 48,2°deki açı seçilerek standart koşul olarak kabul edilir. Bu koşul AM 1.5 değeri olarak adlandırılır ve gerçek dünya koşulu olarak güneş hücrelerinin performansını değerlendirmek için kullanılır. AM 0’da güneş ışığının yoğunluğu ortalama 135,3 mWcm⁻² iken, AM 1.0’da bu değer 92,5 mWcm⁻²’ye ve AM 1.5 için 84,4 mWcm⁻²’e düşer. Böylece güneş hücrelerinin testi için standart ışık yoğunluğu verimliliğinin hesaplanmasını kolaylaştırmak için 100 mWcm⁻² olarak seçilir. Şekil 2.28’de görülen ve 300-800 nm arasındaki görünür ışık için en yüksek spektral ışınımın meydana gelir [65-67].



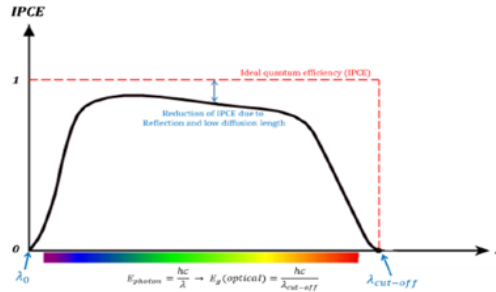
Şekil 2.28 : Spektral ışınımın dalgaboyuna göre gösterimi ve hava kütlesi faktörü (AM 0, AM 1, AM 1,5, AM 2) [66,67].

Spektral ışıınımdaki ani düşüşler, H₂O, CO₂, O₂ ve atmosferde bulunan diğer türlerin kızılötesi absorbandsından kaynaklanır. En yüksek enerji 550 nm civarındadır ve bu nedenle bir güneş hücresi bu dalga boyu aralığına duyarlı olmaya çalışmalıdır.

Bunun dışında shunt direnci R_{sh} ve seri direnci R_s dirençleri önemli parametrelerdir. R_{sh} hücre yapısı ve ince film morfolojisiyle ilgilidir. Bu direnç filmde oluşan deliklerin sayısı ve yüklerin rekombinasyonu ile azalmaktadır. Malzemenin morfolojisi ve kalınlığı kontrol edilerek direnç yükseltilebilir. Düşük R_{sh} değeri hücreden geçen akımı azaltarak V_{oc} değerini düşürmektedir. Bu direnç J-V grafiği üzerinden J_{sc} yakınında elde edilen eğim kullanılarak hesaplanmaktadır. R_s ise aktif tabakanın iletkenliği, HTM/ETL tabakalarının elektrotlar arasında oluşan temas direnci ve elektrotlardaki direnç ile oluşmaktadır. Bu direnç dolum faktörünü azaltmaktadır ve çok yüksek ise J_{sc} değerini düşürmektedir. Bu direnç J-V grafiği üzerinden V_{oc} yakınında elde edilen eğim kullanılarak hesaplanmaktadır [68].

Gelen Foton-Akım Verimi (IPCE) ve Dışsal Kuantum Verimi (EQE)

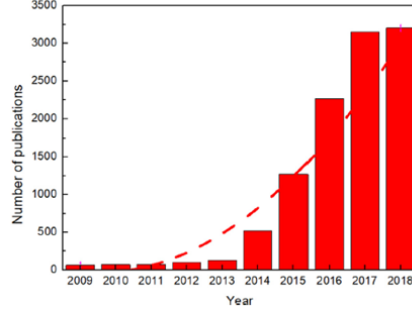
Bu spektrumda (Şekil 2.29) gelen fotonların elektrona dönüşen kısmının dalgaboyuna göre değişimi görülür. Bu ölçümden bant aralığı hesaplanmaktadır [69].



Şekil 2.29 : IPCE spektrumu [69].

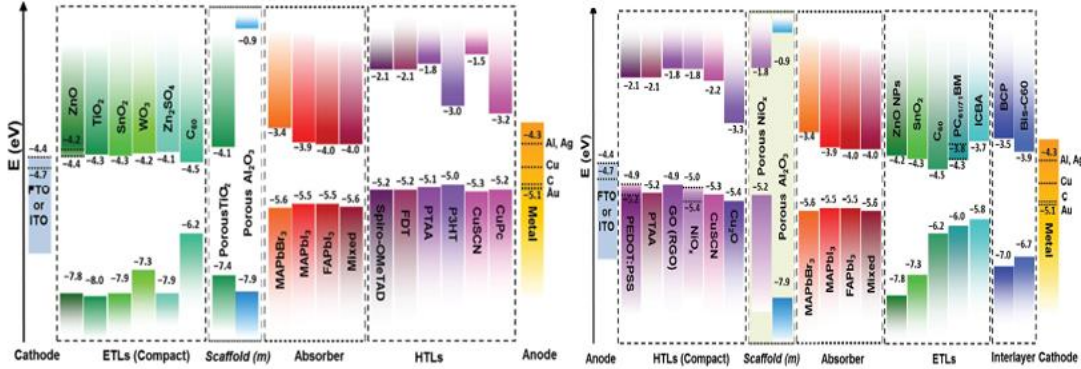
2.5 Perovskit Güneş Hücreleri Literatür Çalışmaları

2009 yılındaki ilk çalışmadan günümüze perovskit güneş hücreleri üzerine yapılan yayınlar hızla artmaktadır. Şekil 2.30'da görüldüğü gibi son birkaç yıldır yıllık 3000 üzerinde yayın yapılmıştır [70].



Şekil 2.30 : Perovskit güneş hücreleri üzerine yapılan çalışma sayısının yıllara göre değişimi [70].

Yapılan literatür çalışmaları 5 ana başlık içerisinde ele alınabilir: aktif tabaka, boşluk taşıyıcı tabaka, elektron taşıyıcı tabaka, elektrotlar ve aratabakalar, hücre kararlılığı üzerine çalışmalar. Aktif tabakada genel olarak perovskitin bileşimindeki değişim ve farklı ince film üretim teknikleri üzerine odaklanılmaktadır. Şekil 2.31’de görüldüğü gibi HTL ve ETL tabakalarının geliştirilmesinde organik, anorganik, polimerik, supramoleküler vb. gibi çok çeşitli malzemeler denenerek etkileri incelenmiştir [71]. Farklı elektrotlar (geçirgen ve metal elektrotlar) ve aratabakaların (anorganik ve karbon bazlı) yanı sıra tüm bu malzemelerle oluşturulan hücrelerin ticarileşme açısından önemli bir faktör olan hava ve nem koşulları etkisiyle bozunma mekanizmaları araştırılan konulardandır.

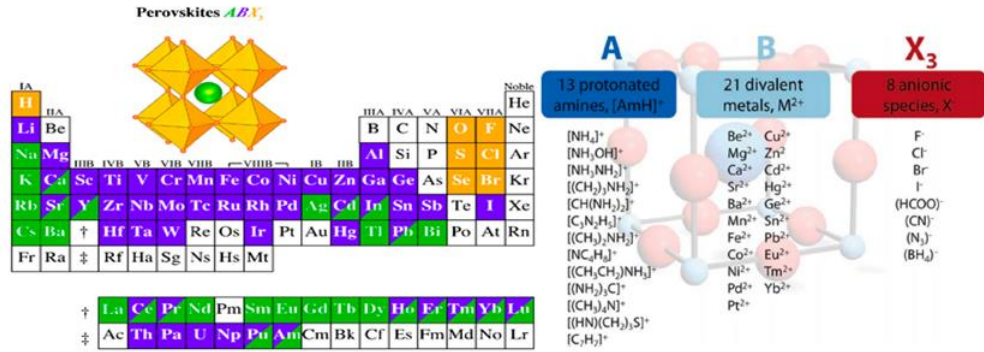


Şekil 2.31 : n-i-p (sol) ve p-i-n (sağ) tiplerinde perovskit güneş hücre yapısı üzerinde kullanılan malzemelerin enerji bantlarının gösterimi [71].

2.5.1 Perovskit aktif tabakası çalışmaları

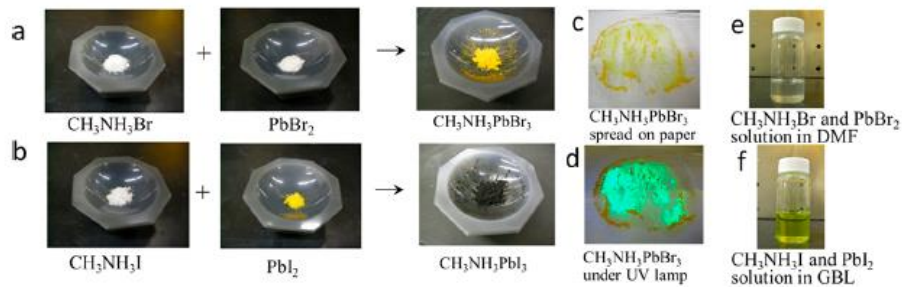
Perovskit yapısının çeşitliliği, ABX_3 formunda birçok farklı elementin kullanılır olmasına bağlıdır (Şekil 2.32). İdeal kübik yapıdaki oktahedral bozulmalar (Jahn-Teller etkisi), A maddesinin çok küçük olup BC_6 oktahedronların arasındaki boşluğu dolduramaması ve simetriyi düşürmesiyle oluşur. Jahn-Teller etkisi orbital olarak dejenere, kararsız temel seviyede elektronik konfigürasyona sahip bir katyonda

meydana gelir. Bu etkide, kristal içinde yer değiştirmeyi takiben enerjide doğrusal azalmanın bir sonucu olurken, aynı zamanda sistemin elastik enerjisini artırır. Bozunumsal yer değiştirme, oktahedral bağların uzaması veya kısalmasıyla ortaya çıkabilir ve toplam enerjide minimum bir değere neden olabilir. Hibrit perovskitler, anorganik (yüksek elektriksel hareketlilik) ve organik (ışığa duyarlılık) malzemelerin pozitif özelliklerini tek bir bileşende birleştirmek amacıyla sentezlenir [72]. 3D halid perovskit yapısında olağanüstü özellikleri olan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısı en yaygın kullanılan perovskit yapısıdır.



Şekil 2.32 : Perovskit ABX_3 yapısında her bir komponent için kullanılabilecek elementlerin periyodik tablo üzerinde renklerle gösterimi [72,73].

Bu perovskit yapısı sadece yüksek kaynama noktasına sahip N,N-dimetilform-amid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) ve g-butirrolakton (GBL) gibi çözücülerde çözünebilmektedir. Bu nedenle perovskit çözeltisi yüzeye kaplandıktan sonra termal işlem uygulanarak çözücü buharlaştırılır ve perovskitin kristallenmesi sağlanır. MAPbI_3 sentezi için Şekil 2.33'te gösterildiği gibi perovskit başlangıç malzemeleri olan metilamonyumiyodür alınarak kurşun (II) iyodür ile birlikte çözücü içerisinde çözülür ve sarı renkli bir çözelti elde edilir.



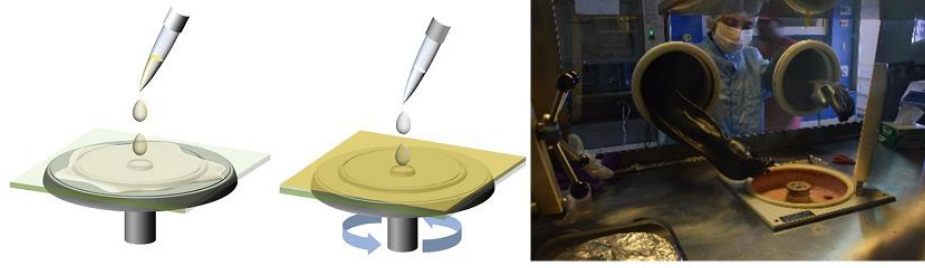
Şekil 2.33 : Fotoğraflar a) Metilamonyumbromür ve kurşun (II) bromür başlangıç malzemeleri ve sentezlenmiş MABr_3 b) metilamonyumiyodür ve kurşun (II) iyodür başlangıç malzemeleri ve sentezlenmiş MAI_3 c) MABr_3 kâğıt üzerinde d) MABr_3 kâğıt üzerinde UV ışığı altında e) a-maddelerinin DMF çözeltisi f) b-maddelerinin GLB çözeltisi [35].

Perovskiti sentezlemek için kullanılan farklı ince film kaplama teknikleri bulunmaktadır. Bu teknikler içerisinde çözelti bazlı işlenebilirlik (dönel kaplama, daldırma, spre ve baskı gibi metotlar) düşük maliyetli ve kolay üretim için önemli olması nedeniyle perovskit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Perovskitleri işlemenin bir başka yolu da nispeten daha maliyetli bir yöntem olan termal buharlaşma tekniğidir.

Dönel Kaplama Yöntemi

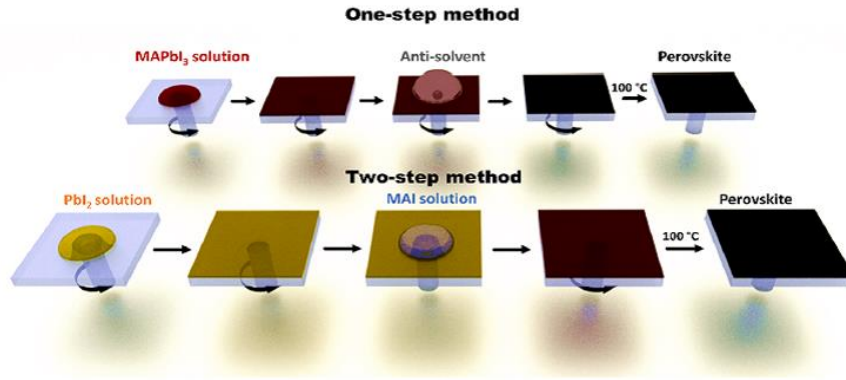
Dönel kaplama, çeşitli altlıklar üzerinde düzgün ve kaliteli ince filmler üretmek için kullanılan hızlı bir tekniktir. Nispeten basit olan bu kaplama yöntemi, güneş hücresi üretiminin yanı sıra organik elektronik ve optik cihaz kaplamalarının imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Döndürerek kaplama işleminde perovskit çözeltisi bir altlık üzerine damlatılır ve ardından yüksek hızda döndürülerek tüm çözelti homojen şekilde dağıtılır. Son işlem olarak çözücünün buharlaşmasını sağlamak ve kristallliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda tavlama yapılır. Oluşturulan filmin kalınlığı, çözeltinin derişimi, tavlama sıcaklığı ve dönme hızı gibi çeşitli parametrelerle kontrol edilir. Dönel kaplama yönteminin avantajlarından birkaçı, düşük maliyeti, hızlı işlenmesi ve çok katmanlı kaplama yapabilmesidir. Öte yandan, dezavantajlar arasında önemli kaplama malzemesi kayıpları, geniş ölçekte uygulamalar için uygun olmaması ve kaplamada kusura yol açabilecek buharlaşma hızına duyarlılık bulunmaktadır [74].

Şekil 2.34'te gösterildiği gibi dönel kaplama cihazında, cam altlığın alt tarafından vakum ile tutturulduğu bir tablası bulunur. Buraya konulan camın üzerine mikropipet yardımıyla belli perovskit çözeltisi damlatılır, dönmeye başladıktan sonra yüksek kaynama noktasına sahip çözücünün buharlaştırılması için klorobenzen, etanol vb. gibi antiçözücüler (antisolvent) kullanılır. Bu işlem perovskitin nem ve oksijenden etkilenmesi nedeniyle kesinlikle nem kontrollü azot ortamına sahip olan glove-box sistemi içerisinde yapılır. Glove-box içerisinde dönel kaplama sisteminde hazırlanan perovskit camlar bir ısıtıcı üzerine alınarak tavlama işlemi gerçekleştirilir [74-76].



Şekil 2.34 : Dönel kaplama yöntemi: perovskit çözeltisinin mikropipet yardımıyla altlığa damlatılması ve ardından hızla döndürülürken antiçözücü eklenmesi, glove box içerisinde bulunan dönel kaplama cihazı [75,76].

MAPbI₃ perovskitin iki türlü sentezi (Şekil 2.35) gerçekleştirilebilir: 1 basamaklı yöntemde metilamonyumiyodür ve kurşun (II) iyodür bir çözücünde birleştirilerek kullanılır ve kaplanırken antiçözücü kullanılarak tavlama yapılır. 2 basamaklı yöntemde ise önce kurşun (II) iyodür ve ardından metilamonyumiyodür kaplanır ve tavlama yapılır [41].



Şekil 2.35 : Perovskitin 1 ve 2 basamaklı kaplama yöntemleri [41].

Perovskit filmlerin hazırlanmasında tavlama işlemi, filmlerden fazla çözücüyü uzaklaştırmak ve perovskit malzemelerde uygun bir kristal faz oluşturmak için önemli bir aşamadır. Tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi, hücre performansını etkileyen perovskit filmlerin kristalleşme hızı, kristal yapısı, film morfolojisi ve optik özellikleri açısından önemli parametreler olarak keşfedilmiştir. Tavlama sıcaklığı çok yüksekse, bitişik kristaller toplanır ve büyürler (Şekil 2.36). Perovskitlerin, filmin kalitesini ve performansını tamamen etkileyen kristal sınırlarında dekompoze olup çökmesi de mümkündür. Öte yandan, tavlama sıcaklığı çok düşük olduğunda, kristalleşme tamamlanmamıştır ve istenen perovskit kristal kafesi elde edilemez. Bu nedenle, tavlama işleminde perovskit filmin hazırlanması için optimum sıcaklık ve işlem süresi tespit edilerek, küçük boyutlu ve yoğun taneciklere sahip az pürüzlü homojen morfolojide ince film elde edilir [76].



Şekil 2.36 : Perovskitin düşük, uygun ve yüksek sıcaklarda tavlanması sonucu oluşan film morfolojisinin gösterimi [76].

Sprey Kaplama Yöntemi

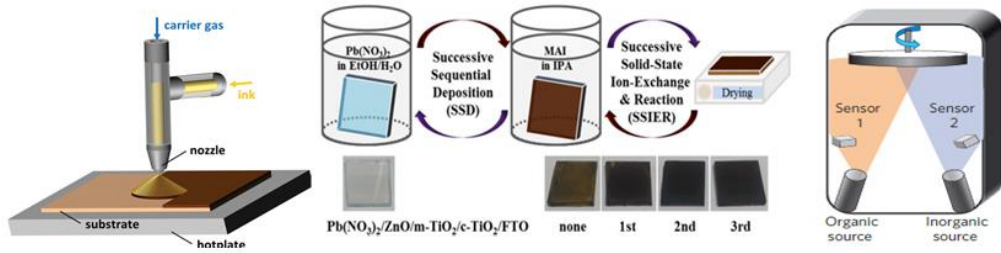
İnce film üretimi için uygun başka bir teknik ise basit deney düzeneği ve perovskitler üzerinde kolay film kompozisyonu kontrolü sağlayan sprej pirolizdir. Bu yöntem genellikle perovskit oksitlerin sentezinde kullanılır. Burada ince tabaka birikimi altlık üzerine spreyleme ile elde edilir, ardından sistemde bulunan bileşenler arasında kimyasal reaksiyonla perovskit tabakası oluşturur. Kaplama çözeltisi, tüm istenmeyen ürünlerin çalışma sıcaklığında uçucu olacak şekilde tasarlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan sprej kaplama türleri ultrasoniktir (atomizasyon ultrasonik frekanslardan kaynaklanır) ve elektrostatiktir (atomizasyon elektrik alanına maruz bırakılarak elde edilir). Ultrasonik sprej kaplama sırasında nozul (nozzle) kısım (Şekil 2.37), altlığa odaklanılarak çeşitli gazların yardımıyla homojen çaplı damlacıklar içeren bir sprej oluşturmak için kullanılır. Elektrostatik sprej uygulama yöntemi sırasında ise pozitif yüksek voltaj perovskite çözeltisinden aerosol oluşturmak için kullanılır. Nozul ve altlık elektrodu arasındaki potansiyel fark perovskit film ile iyi bir kapsama alanı sağlar. Sprej kaplamanın önemli avantajlarından biri, düşük maliyet ve damlaların boyut seçiciliğinin olması yanı sıra seyreltilmiş çözeltilerin kullanımına olanak vermesidir [77-79].

Daldırma Kaplama Yöntemi

Başka bir basit ama etkili yöntem, kaplama çözeltisine altlığın daldırılmasıyla ince film oluşumu için kullanılır (Şekil 2.37). Belirli bir süre çözeltiye maruz kalan altlık yüzeyi ıslanır ve ardından film oluşumu gerçekleşir. Bu biriktirme adımının ardından altlığın çözelti banyosundan geri çekilmesi ve çözücünün buharlaşmasıyla düzgün kalınlıkta film oluşmaktadır. Kuruma sonrasında tavlama işlemi uygulanmaktadır. Daldırma kaplama sürecini yöneten ana kuvvetler yerçekimi kuvveti, sürtünme, yüzey gerilimi ve eylemsizlik kuvvetidir [80].

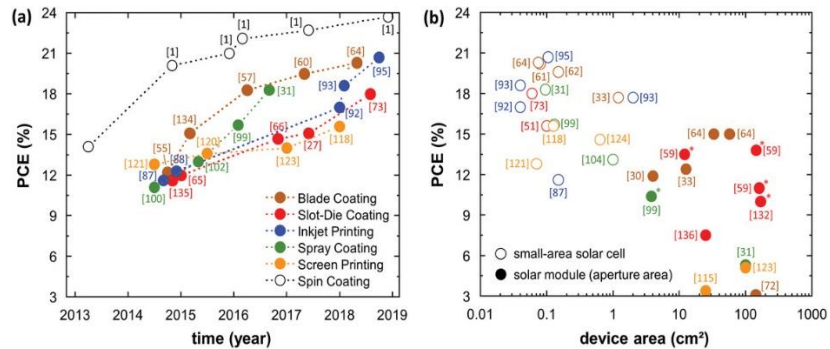
Thermal Buharlaştırma Yöntemi

Bu yöntemde doğrudan buhar fazından malzeme biriktirme yöntemidir ve ince filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. İşlem sırasında, malzeme buharlaşmayı indükleyecek kadar yüksek bir sıcaklığa ısıtılır, altlık ise buharlaşma malzemesinin donma noktasının altındaki bir sıcaklıkta tutulur. Buharlaşan atomlar veya moleküller yüzey üzerinde kaplama oluşturur. Süreç düşük basınç altında (10^{-5} bar) yapılır ve malzeme buharı altlık ve kaynak arasında düz çizgiyi takip ederek artık gaz atomları ile herhangi bir etkileşim olmadan yüzeye kaplanır. Sensörler ile kaplama kalınlığı ayarlanabilmektedir. Organik ve anorganik maddeler farklı iki noktaya yerleştirilerek sırayla kaplanabilir (Şekil 2.37). Bu yöntemde kaplama sonrası tavlama işlemine gerek duyulmamaktadır. Homojen film oluşumu sağlaması avantajı yanında yüksek maliyetli oluşu ticarileşme açısından bir dezavantajdır [74,79, 80].



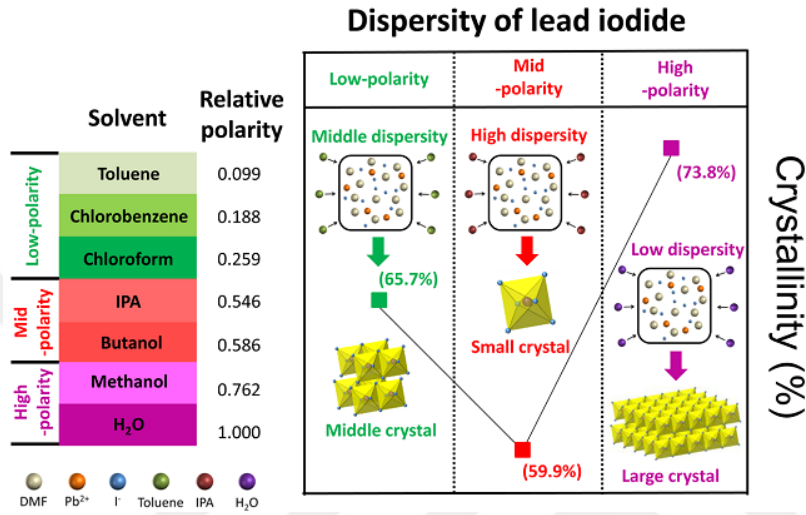
Şekil 2.37 : Sprey, daldırma kaplama ve termal buharlaştırma yöntemlerinin gösterimi [79,80].

Bu yöntemlerin dışında slot-die, blade kaplama, injekt baskı ve ekran baskı yöntemleri bulunmaktadır. Şekil 2.38'de gösterildiği gibi dönel kaplama yöntemi yüksek verimliliklere sahip hücrelerin üretilmesini mümkün kılmakla beraber geniş alanlarda uygulama alanı yoktur. Baskı yöntemleri ise geniş alanlarda rahatlıkla uygulanabilirken verimlilikleri dönel kaplama yönteminde elde edilen sonuçlara göre düşük kalmaktadır [79].



Şekil 2.38 : Çeşitli kaplama yöntemleriyle üretilen pillerin verimlilikleri a) yıllara b) cihaz alanına göre [79].

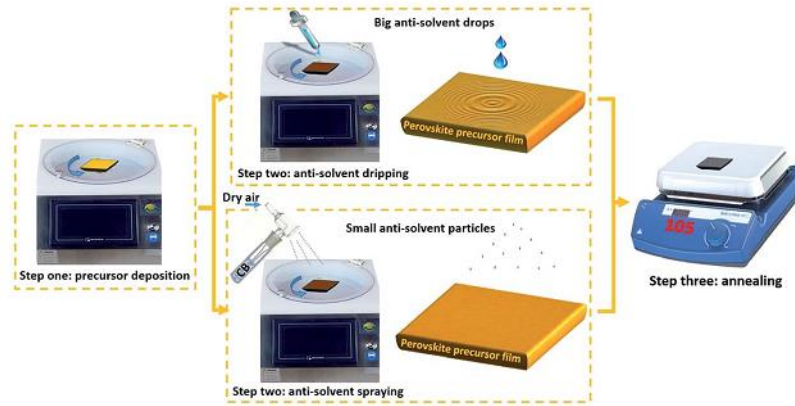
Çözelti bazlı kaplama tekniklerinde oluşturan perovskit ince filmin özelliklerinin iyileştirilmesi yönünde çok sayıda yapılmıştır [81-84]. Wang ve çalışma arkadaşları farklı polaritede çözücülerin PbI_2 çözünürlüğü üzerindeki etkisini incelemiştir (Şekil 2.39). Ekstra kuru izopropilalkol (IPA) kullanıldığında pürüzsüz ve küçük kristalli film oluştuğu görülmüş ve bu yöntemle üretilen hücrelerde % 15,32 verim elde edilmiştir. Üretilen hücreler atmosfer koşullarında iyi kararlılık göstermiştir.



Şekil 2.39 : Çözücü polariteleri ve artan polariteye göre çözücü muamelesinin PbI_2 kristal oluşuman etkisi [85].

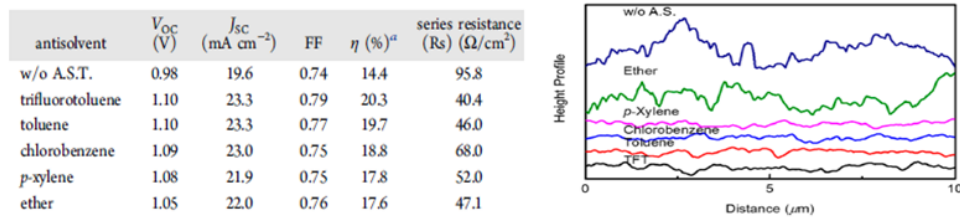
DMF gibi yüksek kaynama sıcaklığı olan bir çözücü kristallenmeyi yavaşlatırken IPA, toluen ve su gibi çözücüler perovskitin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle kristallenmeyi çok hızlandırmaktadır. Ekstra kuru IPA kullanıldığında orta seviye bir hızda kristallenme gerçekleşmiştir. Bu durum kristallenme aşamasının kontrolünün perovskit tabakası üretiminde çok önemli bir aşama olduğunu ortaya koymaktadır [85]. Duan ve çalışma arkadaşları benzer şekilde hidrojen halidleri kullanarak geliştirdikleri hücrelerde $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF-xHX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), hızlı reaksiyonların engellediklere böylelikle daha düzgün ve yoğun ince filmler elde etmişler ve % 15 üzerinde verimlilikler ölçmüşlerdir [86]. Kim ve çalışma arkadaşları esas olarak bir petri kabına konulan aprotik çözümlerle tavlama işlemi içeren çözücü buhar tavlama yöntemini (SVA) kullanarak $\text{PbI}_2\text{-NMP}$ ara fazı oluşturmuşlar böylelikle deliksiz, iyi yük taşınımı olan bir film elde etmişlerdir. Böylelikle ürettikleri hücrelerde SVA yapılmayan % 7,85 verimlilikte iken SVA uygulanan % 15,71 verimlilik göstermiştir [87]. Ye ve çalışma arkadaşları yaptıkları antiçözücü uygulamasında iki farklı yöntem kullanmışlardır (Şekil 2.40). İlk yöntemde çözücü perovskit üzerine damlatılmış ikinci yöntemde ise spreyleme yapılmıştır. Spreyleme yapılan üretimde,

$\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.15}\text{Cs}_{0.025}\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.45}$ yapısında perovskit yüksek seviyede (PCE % 19,21, FF % 80,84) hücre performansı göstermiştir [88].



Şekil 2.40 : Perovskit tabakası kaplanırken antiçözücü yönteminin iki farklı yöntemle uygulaması: damlama ve spreyleme [88].

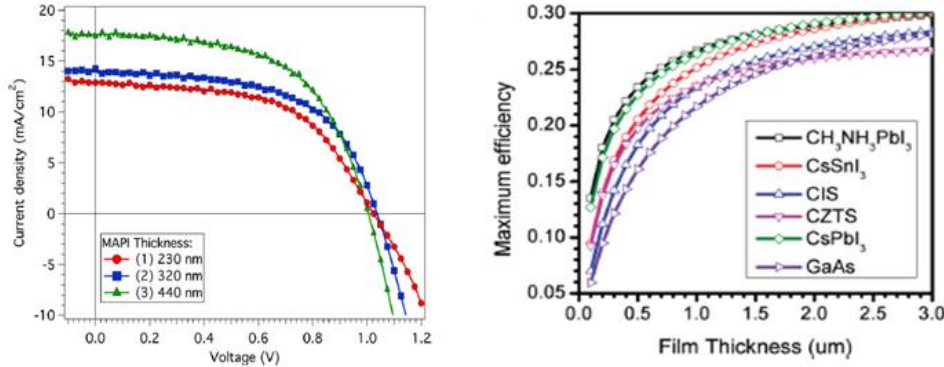
Antiçözücü uygulaması çok dikkat gerektiren bir yöntemdir çünkü en küçük bir sorunda dönel kaplama yönteminde oluşan merkez kaç kuvveti etkisiyle perovskit tabakasını aşındırarak cam üzerinde bir oyuk görüntüsü oluşturmaktadır. Bu durum perovskitin kullanılamaz hale gelmesine neden olduğu için farklı araştırmalarda geliştirilmeye çalışılmıştır [89]. Paek ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada farklı antiçözümleri (triflorotoluen (TFT), toluen (Tol), klorobenzen (CB), p-ksilen (Xyl), dietil eter (ether), and diklorometan (DCM)) kullanarak hazırladıkları filmlerde (Şekil 2.41) düşük pürüzlülük sağlayan triflorotoluenin klorobenzen gibi klasik antiçözümlerin yerini alabileceğini belirtmişlerdir [90].



Şekil 2.41 : Farklı antiçözümlerle hazırlanan hücrelerin ölçüm sonuçları ve pürüzlülük grafiği [90].

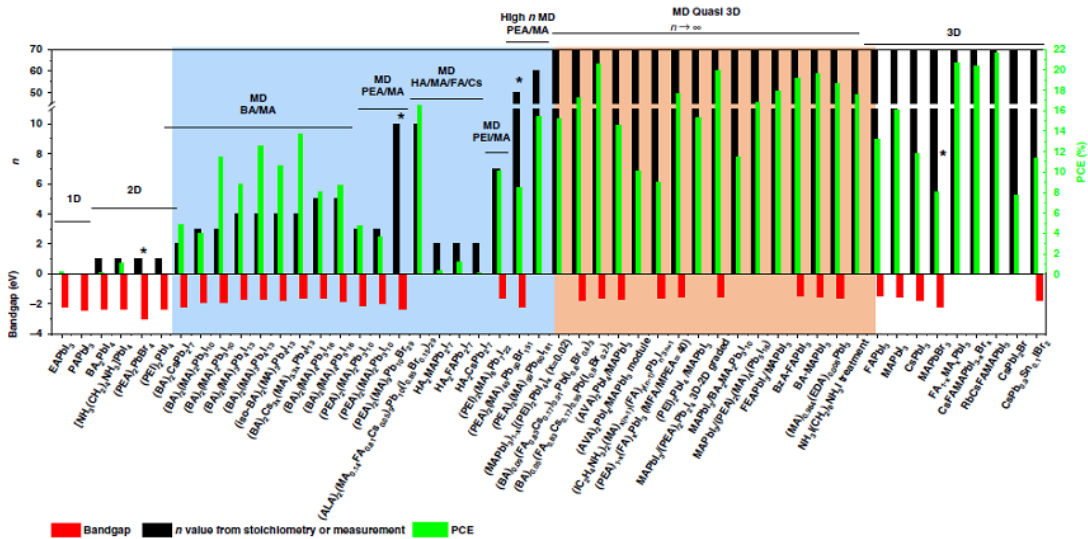
Bir başka çalışmada Gelmetti ve çalışma arkadaşları p-i-n tipi hücre için perovskit tabakasını farklı kalınlıklarda (Şekil 2.42) üreterek hücre verimine etkisini incelemişlerdir. Burada kalınlık arttıkça hücre veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu durumda kalınlığın artmasının V_{oc} değerinde bir değişime neden olmayıp J_{sc} değerinin artmasına neden olduğu belirtilmiştir [91]. Kalınlığın artması verimliliği artırırken bu belli bir limit değere kadar artış gösterebilmektedir. Hesaplanan teorik limit Shockley-

Queisser [92] tarafından belirtilen 1,34 eV bant aralığı için % 34 seviyesindedir. Bunun dışında absorpsiyon kayıpları nedeniyle verim düşmektedir. Kalınlığa göre yaptıkları hesaplamada Yin ve çalışma arkadaşları farklı güneş hücreleri için Şekil 2.42'deki gibi grafik elde etmişlerdir [93].



Şekil 2.42 : MAPbI₃ tabakası kalınlıklarına (1) 230 nm, 2) 320 nm ve 3) 440 nm) göre J-V grafikleri ve farklı güneş hücresi malzemelerinin kalınlığa göre verimlilikleri [91,93].

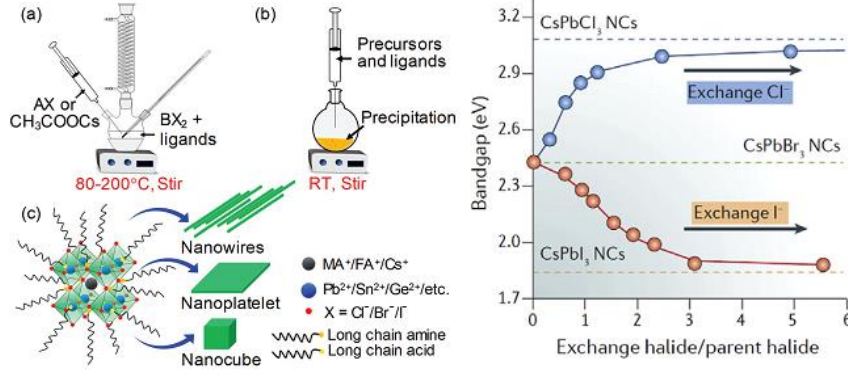
ABX₃ yapısındaki perovskit maddeler çok farklı kombinasyonlarda sentezlenerek malzemenin olası özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.43). Bu konuda yapılan çalışmalara karışık halid perovskitlerde A maddesi metil amonyuma (MA) (1,55 eV bant aralığı) alternatif geliştirilmesiyle başlanmıştır. Formadinyum (FA) 1,47 eV bant aralığına sahiptir ve MA'ya göre daha geniş spektrumda (800 nm) absorpsiyon yapmaktadır. MA ve FA ısı ve nem duyarlı bir yapıya sahiptirler bu nedenle daha kararlı olan Cs⁺ yapıya dahil edilerek hücre ömrü iyileştirilmiştir. Sezyum kullanılarak oluşturulan CsPbI₃ yapısı kübik fazda ve bant aralığı of 1,73 eV'dir [94].



Şekil 2.43 : Farklı kombinasyonlarda üretilen perovskit hücrelerin verimlilikleri ve perovskitlerin bant aralıkları [94].

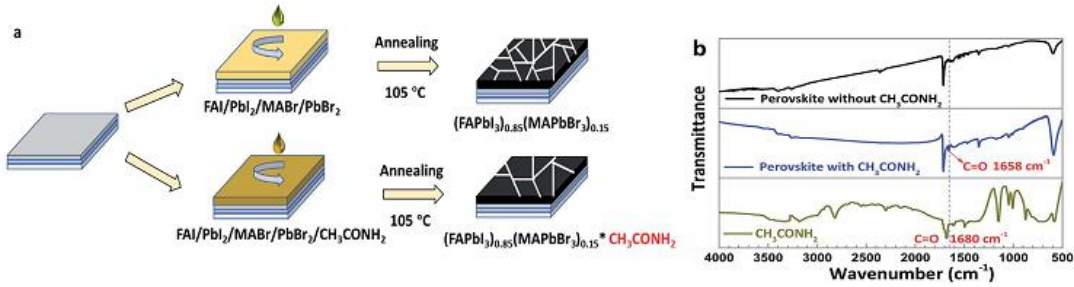
Jeon ve çalışma arkadaşları metilamonyum ve formidinyum kurşun iyodür yapılarından daha iyi özellikte bir perovskit oluşturmak için $(\text{FAPbI}_3)_{1-x}(\text{MAPbBr}_3)_x$, $x=0-0.3$ formunda hücre üretmişler ve $x=0,15$ için J_{sc} 22,0 mAcm^{-2} , V_{oc} 1,08 eV, FF 0,73 ve % 17,3 hücre verimi elde etmişlerdir [95]. CsPbI_3 perovskit yapısı oda sıcaklığında sarı fazdayken 300°C üzeri sıcaklıklarda fotoaktif siyah faz oluşturmaktadır. Cs/MA/FA bir arada kullanıldığında sarı faz oluşumu görülmemektedir. Saliba ve arkadaşları $\text{Cs}_x(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{(100-x)}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$ yapısıyla tekrarlanabilirliği yüksek hücreler üretebilmiş ve % 21,1 hücre veriminin 250 saat yaşlandırmaya tabi tutulduğunda % 18 seviyesinde kalması ticarileme açısından önemli bir gelişme olarak kaydedilmiştir [96]. Liu ve çalışma arkadaşları MAPbI_3 yapısında oktahedron eksenindeki iyot iyonlarını tiyosiyanat anyonuyla değiştirerek $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{SCN})_2\text{I}_2$ perovskit yapısını elde etmişlerdir. Malzeme düşük kaynama noktasına sahip THF içinde iyi çözünürlük ve kristallenme göstermiştir [97].

Kurşun bazlı perovskitler üstün hücre performansları nedeniyle araştırılmaya devam edilirken bir yandan kurşunun doğa ve insan sağlığına olumsuz etkileri olması alternatif malzemeler geliştirilmesine neden olmuştur. Kurşun elementini Sn, Ge, Bi, Sb ve Ag ile değiştirerek daha çevreci perovskitler oluşturulmuştur [99,100]. Bu yapıların genellikle kuantum nokta perovskit yapısında üretildikleri söylenebilir. Kuantum nokta perovskitler az maliyetli ve kolay sentezleme yöntemleri, UV'den yakın-IR bölgesine kadar geniş aralıkta absorpsiyonları ve bant aralıkları çeşitlilikleriyle ön plana çıkmaktadırlar [101]. Sentezlenme yönteminde alifatik karboksilik asit ve amin taşıyan uzun zincirli organik ligantlar nanometre boyutunda kristallerin oluşmasını sağlamaktadır. Sıcak enjeksiyon (hot-injection) ya da ligand destekli çöktürme (LARP) yöntemleri genel olarak kullanılan üretim metotlarıdır (Şekil 2.44). Reaksiyon sıcaklığı ve ligandın zincir uzunluğuna göre nanokristalin boyut ve morfolojisi değişir ve nanoküp, nanotel, nanotabaka ve kuantum nokta gibi yapılar oluşması mümkün olur. CsPbBr_3 nanokristalleri sıcak enjeksiyon yöntemiyle üretilirler ancak kurşun içermeyen perovskit nanokristaller için LARP yöntemi kullanılır. Bu yöntem $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_9$ yapısındaki perovskit kristallerinin üretimi için uygundur. Örnek olarak; $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ kuantum noktalarının oda sıcaklığında üretimi bant aralıkları değişen halid oranına göre farklılaşmaktadır [102, 103].



Şekil 2.44 : Nanokristallerin üretimi a) sıcak enjeksiyon metodu b) LARP metodu c) farklı kristal morfolojileri ve CsPbI₃ nanokristallerinin halid değişiminin bant aralığına etkisi [102, 103].

Hazırlanan perovskit çözeltisinin içerisine ya da perovskit tabakasının üzerine çeşitli katkı malzemeleri (polietilen glikol, AgI, 1,8-diyoooktan (DIO), 2-piridiltiyoüre, metilamonyum asetat, tiyo-semikarbazid, polivinilalkol (PVA) ve fulleren vb.) eklenerek ince film kalitesi geliştirilebilmektedir [104-109]. Zheng ve çalışma arkadaşları Lewis bazı asetamid (CH₃CONH₂) ekledikleri perovskit tabakası ile oluşturdukları termal kararlılığı yüksek hücreden % 19,01 hücre verimi elde etmişlerdir (Şekil 2.45). Burada asetamid kristallenmeyi yavaşlatarak daha iyi film oluşumu sağlamıştır [110].

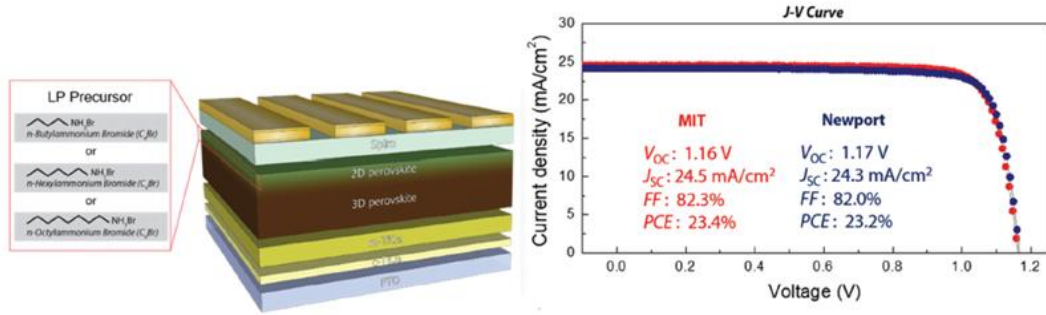


Şekil 2.45 : CH₃CONH₂ katılmış ve katılmamış perovskit hücreleri ve CH₃CONH₂ FTIR spektrumu [110].

Zheng ve çalışma arkadaşları n-i-p tipi hücre yapısında uzun zincirli alkilamin ligandları ile muamele edilmiş perovskit tabakalarının bugüne kadar elde edilmiş sertifikalandırılmış % 22,34 verimliliği sağladığını göstermektedir. Bu çalışmada perovskit çözeltisine eklenen alkilamin ligandlarının (AAL) alkil zincir uzunluğunun etkisini araştırmışlardır. Referans perovskit filmler ya da kısa alkil-zincir AAL muamele edilmiş filmler ile karşılaştırıldığında, uzun alkil zincir uzunluklarına sahip AAL filmler çok iyi seviyede yapısal ve optoelektronik özellikler sergilemişlerdir.

Oleylamin ligandları ayrıca pozitif yüklü elektron tuzaklarını doldurarak ve böylece tuzak destekli yük rekombinasyonunu azaltarak hem kristal sınırlarında hem de perovskit/yük taşıyıcı tabaka arayüzlerinde kusur yoğunluğunu azaltır. Arayüzlerdeki pasivasyon etkileri, perovskit ile elektron taşıyıcı katman arasında daha verimli elektron transferini sağlar, böylece radyatif olmayan rekombinasyon kayıplarını daha da azaltır [111].

Yoo ve arkadaşları perovskit tabakası üzerine düşük boyutlu (2D) (Şekil 2.46) perovskit malzemeleri entegre ederek rekor seviyede % 23,4'lük hücre verimine sahip hücre üretmini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen hücre, 2D/3D tabakasını oluşturan aktif tabakasıyla yapılan diğer çalışmalara öncülük etmiştir [112].



Şekil 2.46 : Hücrenin şematik gösterimi, MIT ve Newport merkezlerinde yapılan hücre verimi ölçümleri [112].

Perovskitler aktif tabakasının özelliklerini iyileştirmek için küçük oranlarda safsızlıklar (Cu⁺, Na⁺, BF₄⁻ vb.) ilave edilerek doplama yapılabilir. Bu doplama perovskitin kristal yapısında değişikliklere neden olmayıp sadece optik ve elektronik özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır [113].

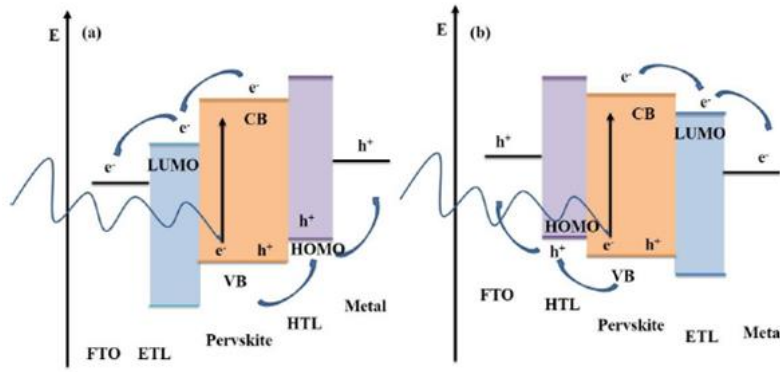
2.5.2 Perovskit HTL tabakası çalışmaları

Uygun bir boşluk taşıyıcı malzemesinin özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Görünür bölgede geçirgenliğe sahip olup aktif tabakanın absorplama bölgesiyle herhangi bir etkileşim yapmaması
- Aktif tabaka değerlik bandının (MAPbI₃ için -5.42eV) yukarısında HOMO seviyesi olması (ideal olarak 0.3 eV yüksek) ve böylelikle V_{oc} değerini artırması
- Optimum boşluk hareketliliği ($> 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ile boşlukların iletimi ve yük rekombinasyonunu engellemesi
- Cam geçiş sıcaklığı 100°C üzerinde olan amorf yapıda olması ve kristallenmemesi

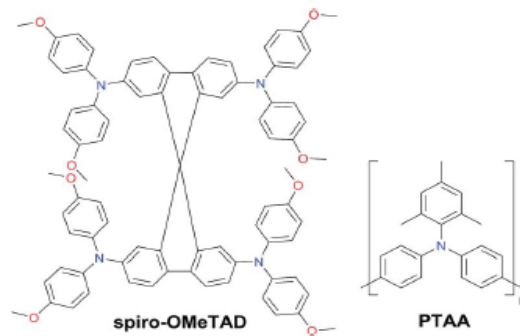
(v) İyi termal, fotokimyasal, hava ve nem kararlılığı, mezopolu konfigürasyonda yeterli por doldurma kabiliyeti, düşük moleküler ağırlık, çözücülerde yüksek çözünürlüktür ve çözelti bazlı yöntemle üretilebilme.

Şekil 2.47’de gösterildiği gibi aktif tabakadan HTL tabakasına boşluklar enerji seviyelerinin durumuna göre aktarılmaktadır. Bu nedenle aktif tabaka değerlik bandı ile HTL’nin HOMO seviyesi arasında belli bir fark olması gerekmektedir. Bu fark aktif tabakanın enerji seviyesine göre değiştiği için HTL malzemesinin bantlarının aktif tabaka ile uyumlu olması önemlidir [114,115]. Ayrıca MAPbI₃ gibi aktif tabakalar sadece ışığın 600 nm dalgaboyuna kadar absorblama yaptığı için 800 nm üzerinde yakın-kızılötesi alanda absorblama yapan malzemeler (kuinoid bazlı bileşikler, KNT, grafen vb.) kullanımı da hücre performansı açısından önemli olmaktadır [116-120].



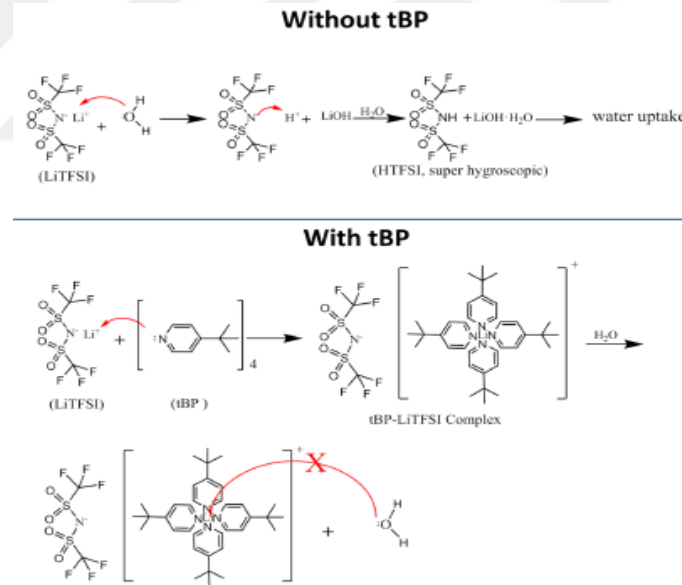
Şekil 2.47 : n-i-p ve p-i-n tipi perovskit tabakaları arasında yük iletiminin gösterimi [120].

Yaygın olarak kullanılan boşluk taşıyıcı malzemeler Spiro-OMeTAD ya da poly[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amin] (PTAA) bileşikleridir (Şekil 2.48).



Şekil 2.48 : Spiro-OMeTAD ve PTAA bileşiklerinin gösterimi.

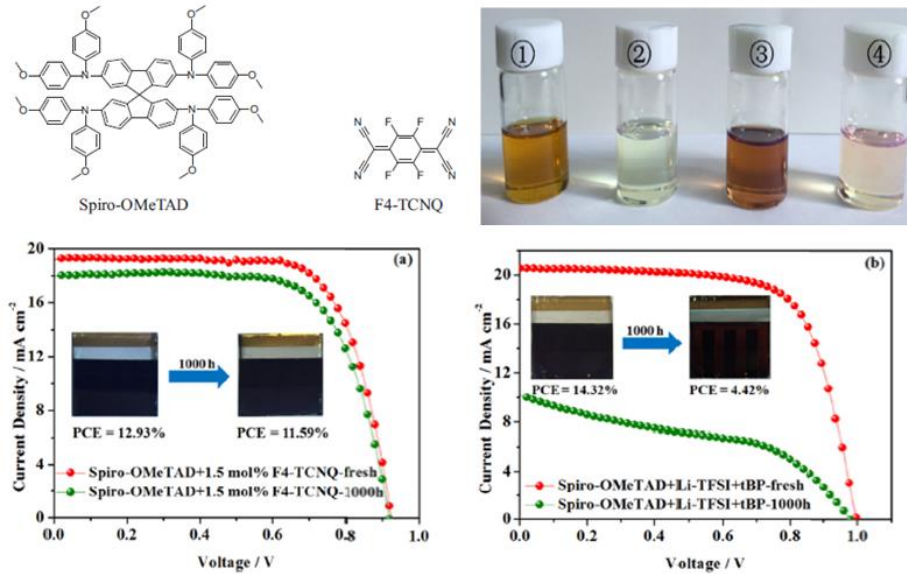
Doplanmamış haliyle bu HTM'ler düşük boşluk hareketliliğine sahiptir ve iletkenliği artırmak için kimyasal katkı maddeleri (bis(triflorometan)sulfonimid lityum tuzu (LiTFSI) ve 4-tert-butilpiridin (tBP) eklenerek iletkenlik ve böylece güç dönüşüm verimi (PCE) arttırılır. LiTFSI p-tipi boşluk iletkenliğini sağlar, tBP ise boşluk ayrışmasına yardımcı olur. Ancak olumsuz bir etki olarak, Li-TFSI nem çekici yapıdadır ve ortam koşullarında birkaç saniye içerisinde havadaki nemi çekerek toz halden sıvılaşmaya başlamaktadır. Hücre içerisinde zamanla hücrenin degrede olmasına neden olmakta ve hücre verimini düşürmektedir. tBP ise sıvı haldedir ve ortam koşullarında kademeli olarak buharlaşmaya başlar. Lityum tuzuyla benzer şekilde iyodo pridinat kompleksi ya da PbI_2 .tBP koordine kompleksi oluşturarak hücrenin degradasyonunu hızlandırmaktadır. Bu nedenle HTL malzemeleri için doplanmamış alternatif yapıların geliştirilmesi gerekmektedir [121]. Bu iki dopant genellikle bir arada kullanılırlar ve doğru oranlarda eklendiklerinde bir kompleks oluştururlar (Şekil 2.49). Böylelikle lityum tuzunun nem çekmesi bir dereceye kadar engellenmiş olmaktadır [122].



Şekil 2.49 : tBP–LiTFSI kompleksinin su etkileşimini nasıl engellediğini gösteren mekanizma [122].

Luo ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada kloroformda hazırladıkları Spiro-OMeTAD içerisinde Li-TFSI ve tBP dopant malzemeleri ve alternatif dopant olarak F4-TCNQ (Şekil 2.50) kullanmışlardır. Spiro-OMeTAD+ % 1,5 mol F4-TCNQ hücre V_{oc} 0,925 V, J_{sc} 19,04 mA/cm², FF 0,73, % 12,93 verim göstermiştir. Spiro-OMeTAD+Li-TFSI+tBP ise V_{oc} 0,997 V, J_{sc} 29,57 mA/cm², FF 0,70, % 14,32 verim göstermiştir. F4-TCNQ dopant hücre performansı açısından düşük kalmakla beraber

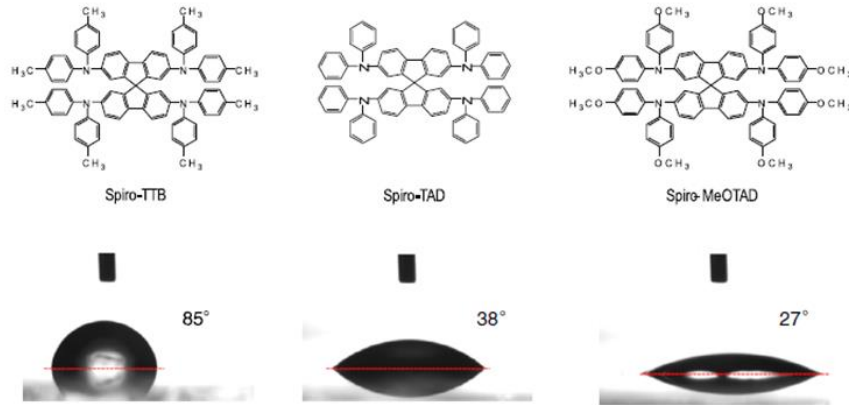
1000 saatlik yaşlandırma yapıldığında % 90 oranında ilk hücre verimini koruması nedeniyle kararlılık sağladığı belirtilmiştir. Diğer dopantlar ise ilk hücre veriminin % 31'i seviyesine kadar düşmesine neden olmuşlardır. Bu duruma, F4-TCNQ ile doplanmış Spiro-OMeTAD filmin 102,3°'lük yüksek bir temas açısı ile Li-TFSI ve tBP doplu filme göre (62.8°) hidrofobik özelliğinin baskın olması nedeniyle neme karşı dirençli olması gösterilmiştir [123].



Şekil 2.50 : Spiro-OMeTAD ve F4-TCNQ molülleri, fotoğraflar: F4-TCNQ (1), doplanmamış Spiro-OMeTAD (2), Spiro-OMeTAD+% 1.5 mol F4-TCNQ (3) ve Spiro-OMeTAD+Li-TFSI+tBP (4) klorobenzen çözeltisi içerisinde ve hücrelerin başlangıç ve 1000 saat yaşlandırma sonrası J-V diagramları [123].

Spiro-OMeTAD benzeri yapıların perovskit güneş hücrelerinde HTL olarak kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmıştır [124-126]. Wang ve çalışma arkadaşları Şekil 2.51'de görüldüğü gibi Spiro-OMeTAD benzeri HTM bileşikler olan (2,2',7,7'-tetra(N,N-di-tolyl)amino-9,9-spirobifluorene (Spiro-TTB) ve 2,2',7,7'-tetrakis-(difenilmino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-TAD) kullanmışlardır. Boşluk hareketliliği Spiro-MeOTAD için $1,96 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Spiro-TTB için $1,97 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve Spiro-TAD için $4,73 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ölçülmüştür. Spiro-TTB yüksek boşluk hareketliliği ve görünür bölgedeki iyi transmitans değeri ile ön plana çıkmaktadır. Temas açısı ölçümlerinde 85° açıyla diğer bileşiklere göre en yüksek hidrofobik özelliği göstermektedir. Hücre performansı V_{oc} 1,07 V, J_{sc} 22,02 mA/cm², FF 0,78, % 18,38 olarak ölçülmüştür. Spiro-TAD ölçümlerinde V_{oc} 0,99 V, J_{sc} 21,57 mA/cm², FF 0,786, % 16,23 ve Spiro-OMeTAD ise V_{oc} 0,99 V, J_{sc} 22,03 mA/cm², FF 0,73, % 15,92 ölçülmüştür. AFM ölçümlerinde root mean square (RMS) yüzey pürüzlülük

değerleri sırasıyla Spiro-TTB, Spiro-TAD ve Spiro-MeOTAD için 11,8, 11,6, ve 8,7 nm olarak ölçülmüştür [127].



Şekil 2.51 : Spiro-tabanlı HTM bileşikler ve temas açısı ölçümleri [127].

Spiro-OMeTAD'ın kararlılık problemine bir çözüm olarak Jiang ve çalışma arkadaşları HTL çözeltisinin hazırlanmasında genel olarak kullanılan klorobenzen çözücüsü yerine halojen içermeyen çevreci THF çözücüsünün kullanımını önermişlerdir. Herhangi bir dopant kullanmadan THF bazlı çözeltiden üretilen hücreler azot ortamında 500 saate kadar iyi kararlılık göstermiştir [128]. Hawash ve çalışma arkadaşları LiTFSI-doplu Spiro-OMeTAD HTM malzemesini farklı ortam koşullarında tutarak boşluk hareketliliğine etkilerini incelemişlerdir. 1-) su buharı (% 90 nem) ve azot ortamında 2-) kuru oksijen ve 3-) % 50 nem hava ortamında tutulan HTL ölçüm sonuçları Şekil 2.52'de verilmiştir. Su buharının p-tipi doplama etkisi yaparak yük iletimini arttırdığı oksijen ortamında da benzer etki olduğu belirtilmektedir. İki etkiyi de kapsayan hava ortamı şartında ise birkaç saatlik uygulama yapıldığında dopant malzemenin oksidasyonu sonucu iyi derece boşluk iletkenliği sağlanmıştır [129].

	Mobility [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
As-prepared doped spiro-MeOTAD	4.7×10^{-5}
H ₂ O vapor exposed doped spiro-MeOTAD	6.1×10^{-4}
Dry O ₂ exposed doped spiro-MeOTAD	5.0×10^{-3}
Ambient air exposed doped spiro-MeOTAD	1.5×10^{-2}

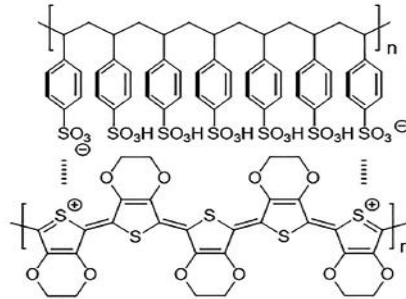
Şekil 2.52 : Doplanmışmamış, su buharı (% 90 RH), kuru oksijen ve hava ortamı doplu (% 50 RH, 25 °C) Spiro-OMeTAD boşluk hareketlilikleri [129].

Perovskit hücre üretiminde Spiro-OMeTAD HTL'nin dönel kaplama yöntemiyle kaplandıktan sonra birkaç saat süreyle kuru hava ile yaşlandırılması dopant malzemenin aktifleşmesi açısından yapılan standard bir işlem haline gelmiştir.

Lee ve çalışma arkadaşları triflorometansulfonik asit buharına maruz bırakılan karbon nanotüp ile hazırladıkları ITO/SnO₂/FACsPbI₃/TFMS doplu KNT/spiro-MeOTAD konfigürasyonlu hücrede V_{oc} 1,005 V, J_{sc} 24,21 mA/cm², FF 0,72, % 17,6 verim elde etmişlerdir. Ayrıca KNT'nin üst elektrot olarak kullanıldığı hücreler yüksek termal ve operasyonel kararlılık göstermiştir [130].

Diğer HTM malzemesi olan PTAA ile Du ve çalışma arkadaşları p-i-n tipi hücre oluşturmuşlar ve p-tipi doplamanın (poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioktilfluoren)]PFN dopant) yüzey rekombinasyon oranını azalttığı ve hücre performansını iyileştirdiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri hücrede V_{oc} 1,073 V, J_{sc} 22,17 mA/cm², FF 0,79, % 18,85 verim ölçülmüştür [131].

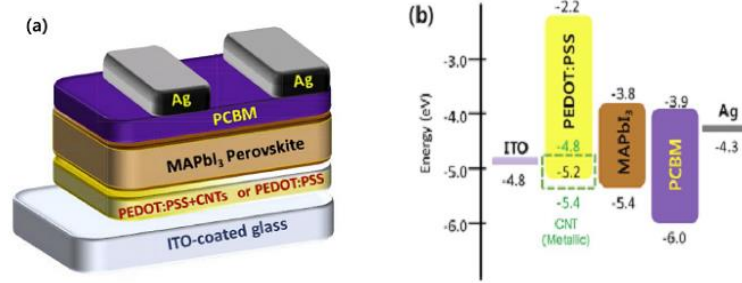
p-i-n tipi güneş hücreleri için HTM malzemesi olarak iyi iletkenlik ve boşluk iletkenliğine uygun bant yapısına sahip olan PEDOT:PSS polimeri kullanılır (Şekil 2.53). Ancak elektron geçişini yeterince engelleyememesi ve nem tutucu yapısı tabakaların bozulmalarına neden olup hücre ömrünü azaltmaktadır. PEDOT yaygın kullanılan çözücülerde çözünmezken PSS suda çözünmesini sağlar. Su ile oluşan nem PEDOT'un elektriksel iletkenliğini düşürerek direnci artırmaktadır.



Şekil 2.53 : PEDOT:PSS polimeri gösterimi.

PEDOT:PSS tabakasını hidrojen perovskit ile oksitleyerek yük transfer verimi ve elektrotların boşluk ayrışımını hızlandırarak % 18,8 verime ulaşmışlardır. Burada H₂O₂ PEDOT:PSS polimerinin bağlarını kırarak konjugasyonu azaltmıştır ve yük rekombinasyonu engellenmiştir [132]. Benzer şekilde Spiro-OMeTAD malzemenin benzoil peroksit ile oksitlendiği çalışmada Liu ve çalışma arkadaşları azot ortamında 30 gün kararlı kalabilen bir hücre üretilip % 16,79 verim elde etmişlerdir [133]. Yoon ve çalışma arkadaşları KNT ve PEDOT:PSS hibrit HTL tabakası oluşturmuşlardır. Cam/ITO/PEDOT:PSS/KNT/perovskit/PCBM/Ag konfigürasyonunda KNT (% 70)/PEDOT:PSS (% 30) oranında hazırladıkları hücrede % 16 hücre verimi elde

etmişlerdir. Şekil 2.54'te görüldüğü gibi HTM HOMO seviyesi -5.2'den -5.4'e gelmiştir ve boşluk iletkenliği artmıştır. Ayrıca nem tutucu özellikteki PEDOT:PSS içerisine kararlı KNT yapısı eklenerek hücre kararlılığı artmıştır [134].



Şekil 2.54 : PEDOT:PSS/KNT HTL ile üretilen perovskit güneş hücresi b) Hücre tabakalarının enerji seviyeleri [134].

Cho ve çalışma arkadaşları PEDOT:PSS içerisine kattıkları gama ışınlarıyla (γ -ray) muamele ettikleri grafen oksit ile birleştirmişlerdir. PEDOT:PSS yüzeyi daha hidrofobik özellik kazanmıştır, böylelikle üzerine kaplanan perovskitin kristallenmesini kolaylaştırmıştır. GO içeren PEDOT:PSS hücre V_{oc} 1,000 V, J_{sc} 16,85 mA/cm², FF 0,68, % 11,47 verim göstermiştir. PEDOT:PSS ve γ -GO yapısında ise hücre performansı olarak V_{oc} 1,003 V, J_{sc} 17,92 mA/cm², FF 0,71, % 12,76 verim elde edilmiştir [135].

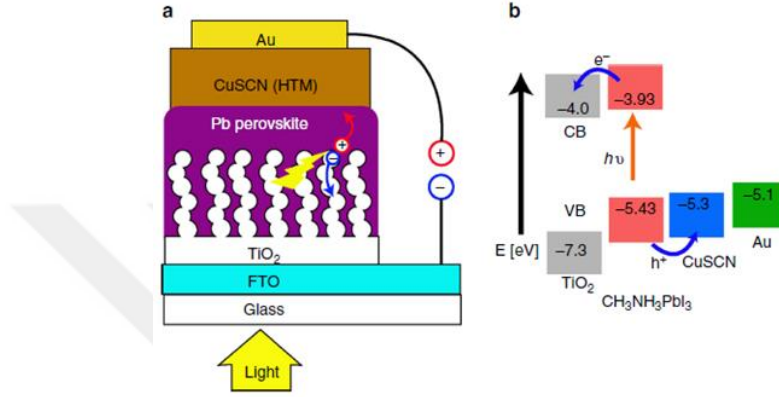
Bunun dışında küçük organik moleküller [136] ve farklı diğer HTM malzemeleri (tetrabenzotriazakorol, antrasen, arilamin, diketopirpirol, benzoditiyofenarilmin, siklopentaditiyofen) çalışılmaya devam edilmektedir [137-143].

Çizelge 2.1'de verilen HTM malzemerinden görüldüğü gibi polimerik malzemelerin yüksek verimlilikleri yanı sıra yüksek maliyetli oluşları ve doplanma gereksinimleri metal oksit gibi az maliyetli ve kararlı alternatiflerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır [144].

Çizelge 2.1 : Çeşitli HTM malzemelerinin özellikleri [144].

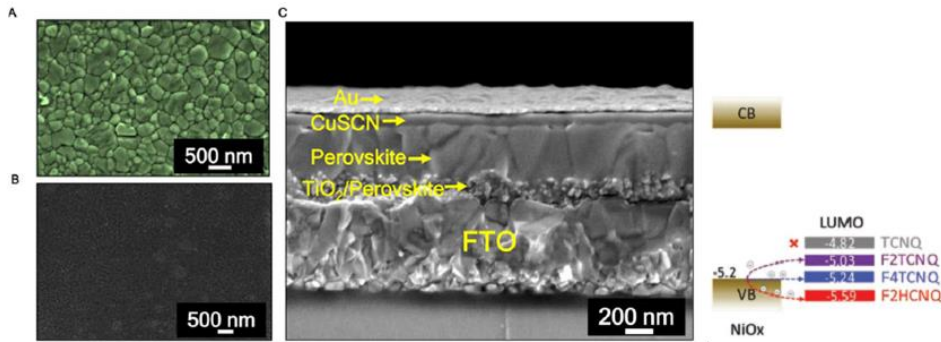
HTM	Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Cost/g (\$)	Perovskite material	Perovskite deposition	Device structure	Dopants	PCE	Voc
Spiro-OMeTAD	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	500	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	OSSD	Mesoscopic	Li-TFSLi,tBP	19.71	1.08
FDT	-	60	FAPbI ₃ / MAPbBr ₃	OSSD	Mesoscopic	Li-TFSLi, tBP, FK209	20.2	1.14
P3HT	<0.1	400-450	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	OSSD	Meso-superstructured	Li-TFSLi, tBP, PMMA	15.3	1.02
PTAA	10 ⁻² -10 ⁻³	2500-3000	(FAPbI ₃) _{1-x} /(MAPbBr ₃) _x	TSSD	Mesoscopic	Li-TFSLi,tBP	20.2	1.06
PEDOT:PSS	10 ⁻² -10 ⁻³	200-250	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	OSSD	Inverted planar	Li-TFSLi,tBP	18.1	1.1
CuI	9.3	10-15	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	GSC	Inverted planar	-	13.58	1.04
CuSCN	25	2-5	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	OSSD	Inverted planar	-	16.6	1.06
NiO	0,141	10-15	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	SET	Inverted planar	-	17.3	1.07
Cu ₂ O	100	2-12.5	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	OSSD	Inverted planar	-	16.52	1.07
GO	-	150-400	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	SD	Mesoscopic	-	15.1	1.04

CuSCN malzemesinin yüksek boşluk hareketliliği ($0,01\text{--}0,1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ve daha düşük sıcaklıklarda (100°C) işlenmesi nedeniyle HTL kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır [145-147]. 2014 yılında Qin ve çalışma arkadaşları 600 nm kalınlıkta hazırladıkları CuSCN HTL ile n-i-p tipi % 12,4 verimde hücre üretmişlerdir (Şekil 2.55). Tipik organik HTM malzemelerinin yüksek maliyetleri (> 100 dolar/gram), CuSCN gibi düşük maliyetli (~ 1 dolar/gram) alternatif malzemelerinin büyük ölçekli uygulamalar için önemli olduğu vurgulanmıştır [148].



Şekil 2.55 : CuSCN ile üretilen hücrenin şematik gösterimi ve tabakaların enerji seviyeleri [148].

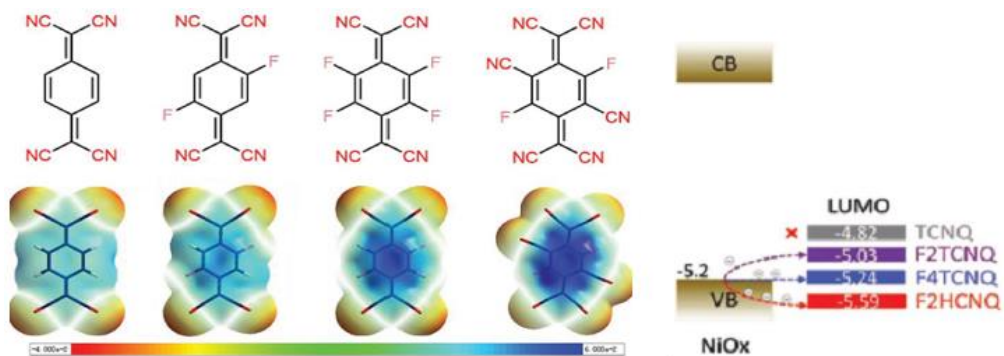
Arora ve çalışma arkadaşları ucuz ve kararlı yapıdaki CuSCN'yi p-tipi yarıiletken olarak kullanarak n-i-p tipi hücre üretmişlerdir (Şekil 2.56). CuSCN çoklup özelliği göstererek iki morfolojide kristallenmiştir. α -CuSCN ve β -CuSCN tiplerinden β -CuSCN HTL, termal buharlaştıma ile kaplandığında oluşturulan hücrede V_{oc} 1,137 V, J_{sc} 23,35 mA/cm², FF 0,77, % 20,8 verim oluşturur. Daha sonra CuSCN ve Au elektot arasına indirgenmiş grafen oksit (r-GO) aratabakası eklenerek kararlılık da iyileştirilmiştir. Sonuç olarak güneş hücresi 1000 saatlik yaşlandırma sonrası ilk verimliliğini $> \% 95$ oranında koruyabilmiştir [149].



Şekil 2.56 : SEM görüntüleri a) TiO₂ üzerindeki perovskit b) perovskit üzerindeki CuSCN tabakası c) hücre kesiti [149].

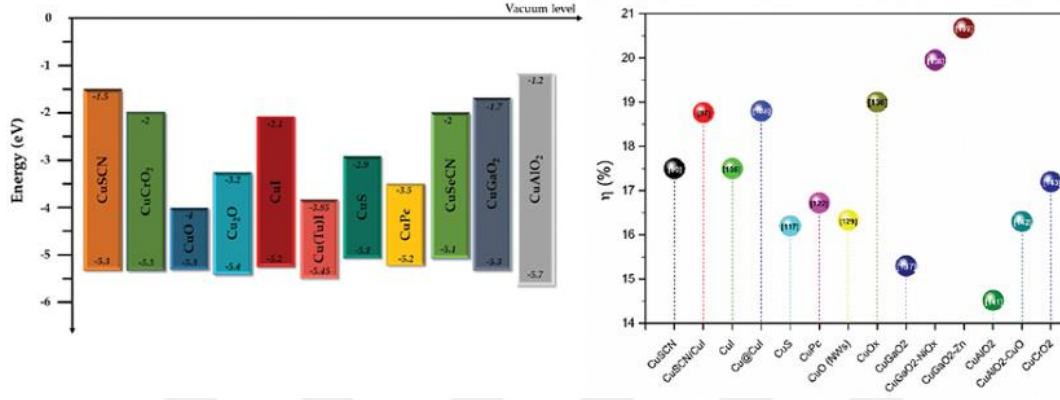
Chowdhury ve çalışma arkadaşları anorganik HTL olarak CuSCN kullandıkları sistemde % 11,77 hücre verimi elde etmişlerdir. Daha sonra indirgenmiş grafen oksit r-GO eklediklerinde verim % 14,28'e yükselmiştir. Hücrelerde 100 saatlik yaşlandırma için sadece % 10 luk verim kaybı yaşanmıştır [150].

Perovskit güneş hücrelerinde kullanılan birçok anorganik HTM arasından NiO_x uygun HOMO seviyesi ve 5,0 eV ila 5,6 eV arası iş fonksiyonu ile ön plana çıkmaktadır. NiO_x metilamonyum kurşun iyodür perovskit için iyi boşluk taşıyıcı özellik sergiler ve ITO üzerinde korozif etkileşim yapmaması cihaz performansının artmasına neden olur. Zhang ve arkadaşları FTO/TiO₂/perovskit/NiO/Spiro-OMETAD/Au konfigürasyonunda hazırladıkları hücrede farklı kalınlıklarda ürettikleri NiO filmlerinin hücre performanslarını incelemişlerdir. % 19,89 verim elde ettikleri hücreler 400 saat yaşlandırma sonucu verimi % 5,6'lık bir kayba uğramıştır [151]. Okside edilmiş nikel ve poly(4-vinilpiridin) (PVP) yalıtkan tabakası ile oluşturulan Ni/NiMgO_x/PVP anot yapısı kullanılarak üretilen p-i-n tipi hücrede potansiyel kayıpları engelleyerek V_{oc} 1,18 V ile iyi bir hücre performansı elde edilebilmiştir [152]. Ru ve çalışma arkadaşları çözelti bazlı kaplama ile uyguladıkları 3,6-difloro-2,5,7,8,8-hekzasiyaokuinodimetan (F2HCNQ) ile hazırladıkları hibrit NiO_x HTL ile ilk defa NiO_x bazlı HTL'ler içerisinde en yüksek hücre performansı ile % 22,13 hücre verimi elde etmişlerdir. Bunun dışında TCNQ, F2TCNQ ve F4TCNQ ile ölçümler yapmışlar ve Şekil 2.57'deki enerji seviyelerini ölçmüşlerdir. Diğer maddelerin verimlilikleri TCNQ, F2TCNQ ve F4TCNQ için sırasıyla %15,79, % 20,16 ve % 21,07 olmuştur. Esnek altlıklara uygulama yaptıkları hücreler % 20,01 verimdedir [153].



Şekil 2.57 : TCNQ, F2HCNQ, F2TCNQ ve F4TCNQ bileşikler ve bileşiklerin enerji seviyeleri [153].

Kararlı bakır oksitler (CuO_x), bakır(II) oksit (CuO) ve bakır(I) oksit (Cu_2O) iyi bilinen p-tipi yarı iletkenlerdir. Bakırın doğal bolluğu nedeniyle CuO_x , fotovoltaik sistemler için umut verici bir alternatif HTM haline gelmiştir. Çok çeşitli bakır bazlı kompozit malzemeler (Şekil 2.58) üretilerek verimlilikler % 20 üzeri üzerine çıkarılabilmektedir. [154].

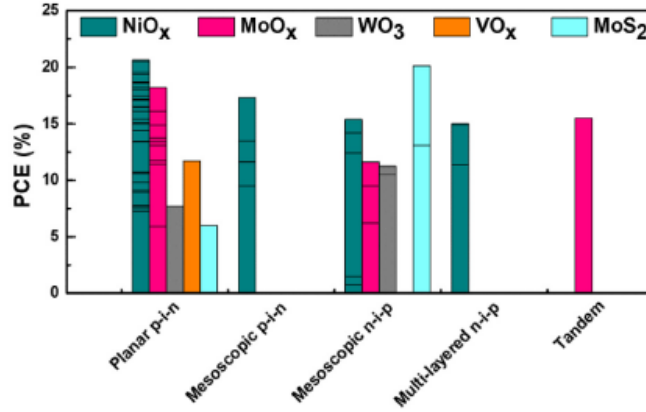


Şekil 2.58 : Çeşitli Cu bazlı HTM lerin enerji seviyeleri ve hücre verimlilikleri [154].

CuO_x 'un yüksek iş fonksiyonu, $\text{MAPbI}_3/\text{CuO}_x$ arayüzündeki ohmik temasını oluşturur ve V_{OC} kaybını azaltır. Düzgün yüzey özellikleri nedeniyle geniş taneli alanlara sahip düzgün perovskit filmler oluşturulurken, taşıyıcı rekombinasyonunun azalmasına yol açar ve böylece yüksek J_{SC} ve V_{OC} elde edilir. CuO_x 'in mükemmel boşluk ayrıştırma kabiliyetini birleştirerek, Yu ve çalışma arkadaşları PEDOT: PSS için % 11,98 ve CuO_x 'in ondan çok daha yüksek olan % 17,43 hücre verimini elde etmişlerdir. CuO_x tabanlı cihazlar, düşük nem ile oda sıcaklığındaki ortam şartlarında kararlıdır [155].

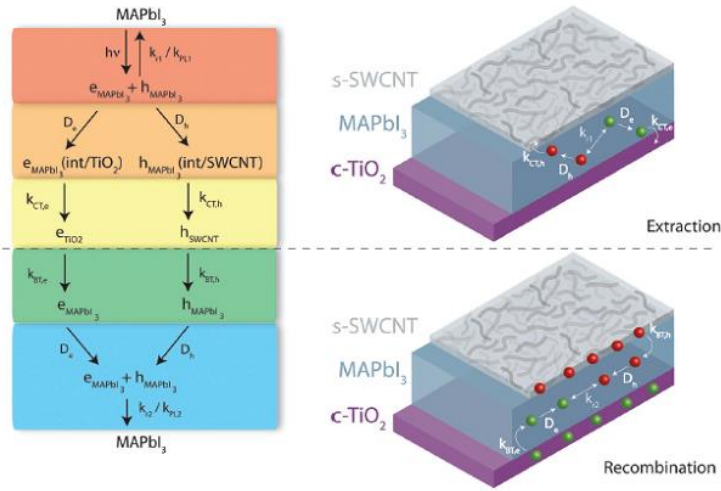
Peng ve çalışma arkadaşları farklı oranlarda Cl ile dopladıkları CuO_x HTL tabakası ile karışık halid perovskit aktif tabakalı ($\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) ürettikleri güneş hücresinde % 19 verim elde etmişlerdir [156].

Diğer anorganik oksitler (MoO_x , WO_3 ve VO_x) üzerine de çalışmalar yapılmıştır (Şekil 2.59). MoO_x tipi oksitler p-i-n yapısı için ~ % 18 PCE ile iyi cihaz performansı gösterirken; mezoporlu n-i-p ve tandem gibi diğer yapılar sırasıyla % 10 ve % 15 PCE göstermiştir. Bununla birlikte, WO_3 ve VO_x esaslı PSC'lerde sadece birkaç literatür çalışması mevcuttur, düzlemsel p-i-n ve mezoporlu n-i-p yapısında denenilen HTMLer en yüksek % 10 hücre verimi göstermiştir [157].



Şekil 2.59 : Çeşitli tiplerde üretilmiş anorganik HTMLer ve hücre verimleri [157].

İhly ve çalışma arkadaşları p tipi yarıiletkenlik gösteren KNTleri HTL ve aynı zamanda üst elektrot olarak kullanmışlardır. Yük ayrışım ve rekombinasyon mekanizmalarını (Şekil 2.60) inceledikleri çalışmada KNTler için p-tipi iletkenliğin aktif tabakada etkin yük ayrışımını sağlaması açısından önemli olduğu belirtilmiştir. Boşluk transferi KNT etkisiyle 3 ns ve TiO₂ ile elektron transferi 450 ns sürmektedir. Bu durum rekombinasyon süresini yavaşlatarak hücre performansını iyileştirmektedir [158].



Şekil 2.60 : KNT bazlı HTL ile hazırlanmış n-i-p tipi hücrenin yük ayrışım ve rekombinasyon mekanizmasının gösterimi [158].

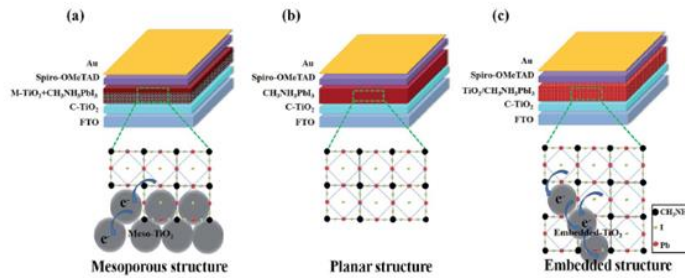
2.5.3 Perovskit ETL tabakası çalışmaları

n-tipi yarıiletken olan ETL, elektrot ile perovskit aktif tabaka arasında yer almakta ve elektronları seçici bir şekilde çıkararak (boşlukların bloke edilmesi ile) bunları elektrota iletmektedir. Hem elektron ayrışım verimi hem de elektron toplama verimi ETL'lerden hassas bir şekilde etkilenmektedir. TiO₂, çözelti bazlı uygulaması ve yüksek hücre verimi sağlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir ETL

malzemesidir. İki tip TiO_2 yapısı ETL tabakası oluşumu için kullanılmaktadır. İlk yapı kompakt TiO_2 (c- TiO_2) olarak adlandırılır ve düz bir yapı oluşturmaktadır. İkinci olarak yapısında porlar bulunduran ve mezoporlu TiO_2 (m- TiO_2) olarak adlandırılan gözenekli yapıdır. Genelde bu iki yapı üst üste kaplanarak ETL tabakası oluşturulur. Bunun dışında TiO_2 'nin farklı tekniklerle üretilimiyle oluşturulan nanoşekiller (nanotel, nanoüp ve nanoçubuk) yüksek yüzey alanı sağlayarak elektron transferini artırdıkları için alternatif yapı olarak kullanılmaktadırlar [159].

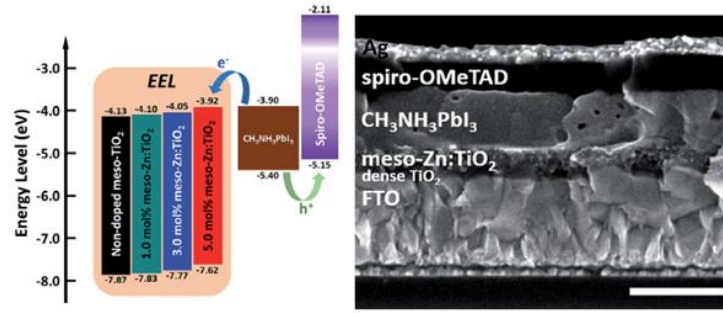
Salado ve çalışma arkadaşları 200 nm kalınlıkta 1-D dikine duran TiO_2 nanoçubuk formundan oluşan ETL tabakası ile hazırladıkları FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}(I_{0.85}Br_{0.15})₃/Spiro-OMeTAD/Au konfigürasyonundaki hücre ile % 16,80 hücre verimi elde etmişlerdir. 1-D nano yapılar sadece yük taşıma özelliklerine fayda sağlamazlar, genellikle düşük kırılma indeksleri nedeniyle ışığın yansımalarını en aza indirmeye katkıda bulunurlar ve böylece ışığın aktif malzeme tarafından emilmesini destekler ve ışık hasat verimini artırırlar [159].

ETL üzerine yapılan çalışmalarda TiO_2 yapısının modifiye edilmesine yönelik çalışmalar ağırlıktadır. Bu, morfolojide yapılan değişikliklerin yanı sıra çeşitli malzemelerle doplanması şeklinde de olabilir [160]. Morfolojide yapılan değişikliklere örnek olarak; Wei ve çalışma arkadaşları kompakt ve mezoporlu TiO_2 yapılarının yanı sıra gömülü TiO_2 yapısını (Şekil 2.61) üretmişler ve düz yapıda elde ettikleri % 16,6 hücre verimini bu yeni yapı ile % 19,2 seviyesine çıkarmışlardır. Burada esas olarak iyileşme sağlayan parametre gömülü TiO_2 yapısının, yüksek sıcaklıklarda işlem gerektiren ve perovskitin büyük tanecikler halinde büyümesini engelleyip direncini artıran m- TiO_2 yapısına karşı ters bir etki oluşturmaktadır. Ayrıca bu yapı ile 28 gün süresince % 80 oranında kararlı kalabilen güç üretimi elde edilmiştir [161].



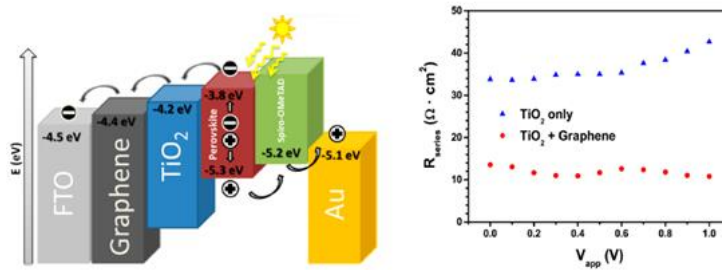
Şekil 2.61 : Perovskit ETL tabakası için kullanılan farklı TiO_2 yapıları a) mezoporlu b) düz c) gömülü [161].

Wu ve çalışma arkadaşları sol-jel ve hidrotermal sentez metotları ile sentezledikleri çinko ile doplanmış TiO_2 ETL üretmişlerdir. Çinkoyu farklı oranlarda katarak hücre performansına etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.62). Zn katkısı % 5 mol olana kadar hücre verimi artmış daha yüksek oranda azalmıştır. % 5 mol oranındaki hücre % 18,3 PCE göstermiştir. TiO_2 HTL Zn dışında Mg, Co, Sn, Li ve Ta gibi dopant malzemelerle katkılanırlabilir [162].



Şekil 2.62 : Farklı oranlarda Zn ile doplanmış TiO_2 ile üretilmiş perovskit güneş hücresinin enerji seviyeleri ve SEM görüntüsü [162].

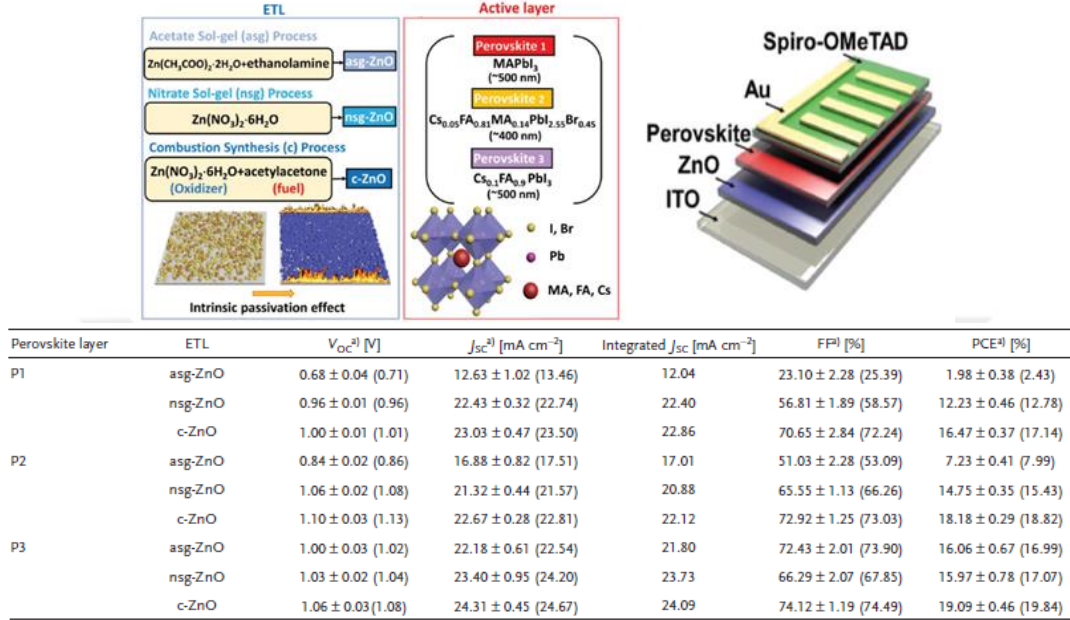
Wang ve çalışma arkadaşları grafen nanotabakaları ile anataz TiO_2 tabakasını birleştirerek seri direncini düşürmüşler (Şekil 2.63) ve böylelikle yüksek hücre verimli perovskit güneş hücresi üretebilmişlerdir. TiO_2 ETL ile V_{oc} 1,00 V, J_{sc} 17,7 mA/cm^2 , FF 0,61, % 10,0 PCE ve TiO_2 +grafen ETL ile V_{oc} 1,04 V, J_{sc} 21,9 mA/cm^2 , FF 0,73, % 15,6 PCE ölçülmüştür [163].



Şekil 2.63 : Grafen/ TiO_2 ETL kullanılarak hazırlanan perovskit güneş hücresinin enerji seviyesi ve ETL tabakasının voltaja karşı seri direnci diagramı [163].

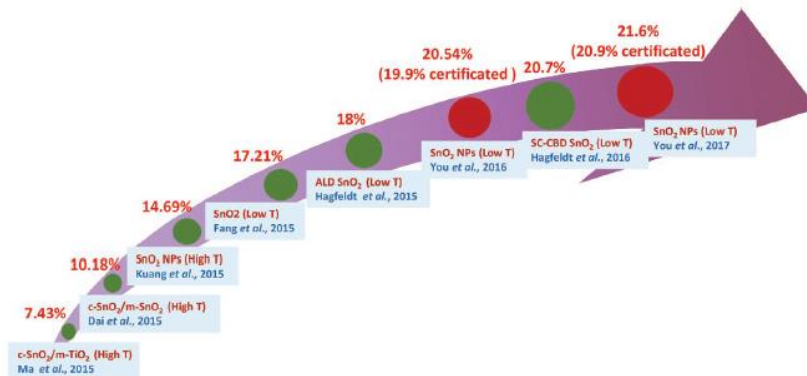
TiO_2 dışında kullanılan farklı ETL malzemeleri (C60-SAM, PCBM, ZnO, SnO_2 gibi) de vardır [164,165]. Bu malzemeler içerisinde çinko oksit (ZnO) enerji seviyesi TiO_2 ile benzer özelliktedir. Düşük sıcaklıkta kristal oluşturması, düşük üretim maliyeti açısından önemli bir avantajıdır [166,167]. Ancak düşük kristallenme yüzeyde boşluklar oluşturmakta ve perovskit ile yük iletiminde sorun oluşturmaktadır. Ayrıca perovskit aktif tabaka ile kimyasal uyumu ve kararlılığı düşüktür. Zheng ve çalışma

arkadaşları üç farklı sentez yöntemi (Şekil 2.64) kullanarak Zn bazlı ETL üretmişlerdir. Sol-jel yöntemiyle ilk olarak $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +etanolamin karıştırılarak asg-ZnO, ikinci olarak $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak nsg-ZnO ve son olarak yanma reaksiyonuyla $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +asetilasetonat karışımıyla c-ZnO üretilmiştir. Üretilen hücrelerden en yüksek % 19,09 PCE elde edilmiştir [168].



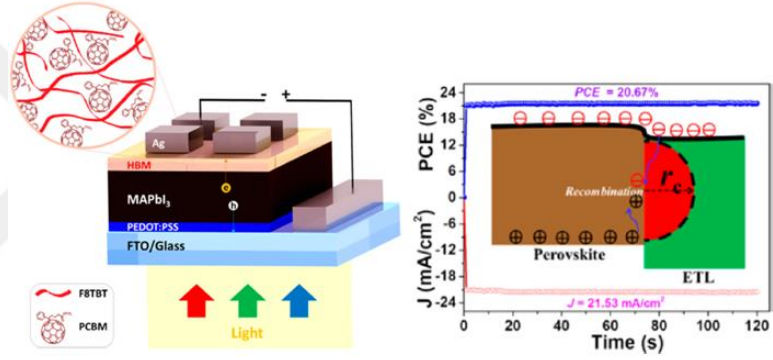
Şekil 2.64 : 3 farklı sentez metoduyla üretilen ZnO ETL, kullanılan farklı perovskit aktif tabakaları ve üretilen hücrelerin performansları [168].

Kalay oksit son yıllarda sıklıkla çalışılan ETL malzemesidir ve yüksek verimde güneş hücrelerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Şekil 2.65). Uygun bant yapısı, düşük sıcaklıkta üretilbilmesinin yanı sıra diğer ETL malzemelerine göre kararlılığının yüksek olması en önemli avantajıdır. 2015 yılından beri geliştirilen perovskit hücrelerde en yüksek verim 2017 yılında % 21, 6 verime sahip hücrede elde edilmiş ve % 20,9 PCE olarak sertifikalandırılmıştır [169].



Şekil 2.65 : SnO₂ bazlı ETL kullanılan hücrelerin yıllara göre verimlilik artışı [169].

Anorganik malzemelerin [170] dışında polimer bazlı ETL malzemesi PCBM özellikle p-i-n tipi perovskit hücre yapısı için kullanılmaktadır. İlk olarak organik güneş pillerinde n-tipi akseptör malzeme olarak aktif tabakada kullanılmış olup perovskit güneş pillerinde genel olarak ETL olarak kullanılmıştır. Fulleren (C_{60} ya da C_{61}) karbon allotropunun çözünürlüğü artırılmış polimer formu olan bu yapı farklı malzemelerle kombine edilerek hibrit yapılar oluşturulur. Böylelikle elektriksel iletkenliği ve optik özellikleri iyileştirilmektedir. Yang ve çalışma arkadaşları PEDOT:PSS ETL ile ürettikleri perovskit güneş hücreleri % 17,29 elde etmişlerdir . Daha sonra konjuge n-tipi polimer ile PCBM birleştirilerek hibrit (HBM) bir yapı elde edilmiştir (Şekil 2.66). Böylelikle bant yapısı daha uygun hale getirilmiş ve elektron iletkenliği artırılmıştır. Bu hibrit yapının etkisiyle hücre verimi % 20,60'a yükselmiştir [171].



Şekil 2.66 : PCBM:F8TBT hibrit ETL yapısı ile üretilen perovskit hücre gösterimi ve J-V grafiği [171].

2.5.4 Perovskit bozunma mekanizması çalışmaları

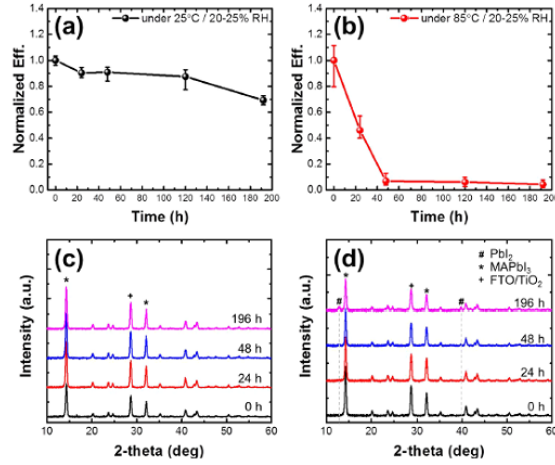
Perovskit güneş hücreleri küçük alan güneş pilleri için sertifikalandırılmış % 25,2 PCE ve 800 cm^2 den büyük alan güneş modülleri için % 16,1 PCE verime ulaşmışlardır. Birçok şirket çeşitli tiplerde ve büyüklüklerde modül üretimi yapmıştır (Çizelge 2.2). Ancak hücre verimlilikleri yüksek olmasına rağmen uzun ömürlü bir modül üretilemediği için bugüne kadar enerji panellerinde kullanılamamıştır [172].

Çizelge 2.2 : Farklı büyüklükte ve verimde perovskit modüllerin üretildiği araştırma merkezleri ve şirketler [172].

Co.name	County	Major progress
Oxford photovoltaics, Ltd	United Kingdom	A PCE of 27.3 % for perovskite/silicon tandem cell
Solaronix	Switzerland	A PCE of 12 % for 500 cm^2 module
EPFL	Switzerland	A PCE of 11.2 % for 100 cm^2 solar panels remained stable for over a year
Greatcell Solar, Ltd	Australia	Focused on the solar enablement of two principal substrates glass and steel
Toshiba	Japan	A PCE of 10.5 % for a 25 cm^2 flexible module
Microquanta Semiconductor Co., Ltd	China	A PCE of 17.9 % for a 227 cm^2 module

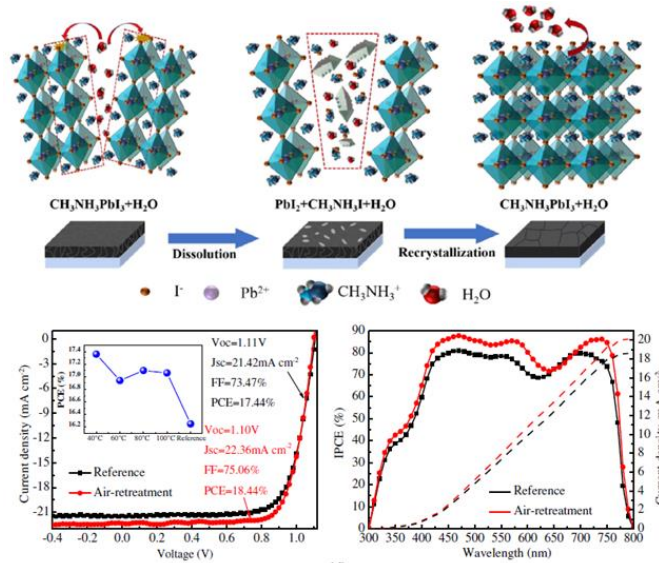
Yerel olarak yıllık ortalama 1900 kWsaat/m² bir aydınlanma ile hesaplanan % 19 verimdeki 20 yıllık bir ömre sahip modül için maliyet 4,34 dolar/kWsaat dir. Modülün her yıl % 1’lik verim kaybı hesaba katıldığında, 20 yıllık bir ömre sahip 5,50 dolar/kWsaat maliyetli silikon modül ile kolerasyonu ile ömür 14,7 yıla düşmektedir. Bu süre silikon modülün 20 yıllık ömrüne göre oldukça azdır. Maliyeti her ne kadar düşük olursa olsun perovskit hücrelerin ömürlerinin kısa olması ticarileşmesi açısından büyük bir engeldir. Hücre ömrünü belirleyen bozunma mekanizmalarının anlaşılması ve bozunmaya engel olacak yeni malzemelerin tasarlanması bu alandaki araştırmaların en güncel konusudur [173].

Perovskit bozunmasındaki ana neden, farklı katmanlarda deformasyona yol açabilen nem, sıcaklık, oksijen ve UV ışığı gibi çevresel faktörlerin etkisidir. Bu çevresel faktörlerin perovskit bozunma kinetiği üzerindeki etkisi, perovskit bileşimi tarafından belirlenen termal ve elektriksel kararlılık gibi diğer yapısal özelliklere bağlıdır. Daha kararlı bir kristal yapı elde etmek ve kısmen veya tamamen uzun süreli hücre ömrünü garanti etmek için perovskit aktif tabaka bileşimine özel önem verilmiştir. Bu kararlılık ve uzun hücre ömrü, yapısal çeşitlilikle elde edilebildiği gibi çeşitli katkı maddeleri etkisiyle de sağlanabilmektedir. Bütün bu yapısal modifikasyonların çevre şartlarında test edilmesiyle hücre ömrü ile ilgili bir tahmin yapılabilmektedir [174]. Sıcaklık etkisi, perovskit güneş hücreleri için gerçek dış mekân çalışma koşulları sırasında cihazların kolayca oda sıcaklığından 45 °C’den daha yüksek sıcaklıklara ulaşması nedeniyle kritik öneme sahiptir. Bu çalışmalar içinde sıcaklık etkisinin araştırılması için perovskit hücreler -5°C ile 80°C arasındaki sıcaklıklarda bir dizi termal strese maruz bırakılır. Genel değerlendirmede -5°C sıcaklıkta hücre veriminde, 22°C’deki verime kıyasla % 5’lik oranda bir kayıp yaşanırken, 80°C’de % 36,0±5,5 kayıp yaşanmaktadır. Bu nedenle sıcaklığa dayanım perovskit hücreler için önemli bir parametredir [175]. 2017 yılında yapılan çalışmada Kim ve çalışma arkadaşları 25°C ve 85°C’de ölçüm yaptıkları hücre verimlerinde, yüksek sıcaklıkta hızlı bir düşüş olduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 2.67). Yapılan XRD ölçümünde 25°C’de fazla bir bozunma görülmezken, 85°C’de PbI₂ pikinin tespit edilmesi perovskitin kristal yapısının ayrılarak PbI₂ başlangıç malzemesinin oluşumuna neden olduğunu göstermiştir [176].



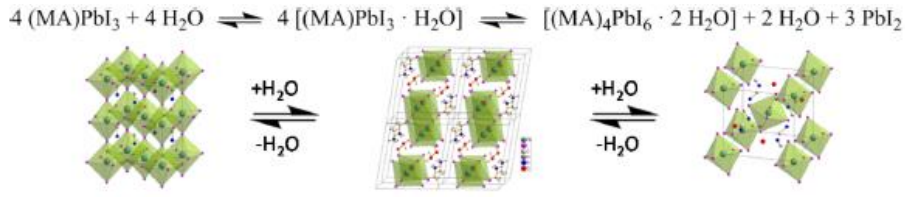
Şekil 2.67 : Normalize edilmiş hücre verimlerinin zamana karşı değişimi a) 25°C’de b) 85°C’de, XRD ölçümleri c) 25°C’de d) 85°C’de [176].

Sıcaklığın hücre ömrüne etkisini incelendiği bir başka çalışmada Zheng ve arkadaşları, 20°C, 60°C ve 85°C sıcaklıklarına maruz bıraktıkları perovskit hücre tabakalarından perovskit aktif tabakasının etkilenmediğini ancak HTM ve katkı maddelerinin hücre bozunmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız kullanılan HTM ile yüksek sıcaklıkta 800 saat kadar kararlılık sağlanabilmiştir [177]. Dai ve arkadaşları perovskit hücrelerini hava ile tekrar kristallendirerek oluşan etkileri incelemiş, farklı sıcaklıklarda (40-100°C) ve sabit nemde (% 24-39 RH) tuttıkları hücrelerde referans hücreye göre daha yüksek verim ve kararlılık elde edilmiştir. IPCE ölçümünde görüldüğü gibi (Şekil 2.68) hava işlemleri sistem fotonların ekziton oluşumunu arttırmıştır [178].



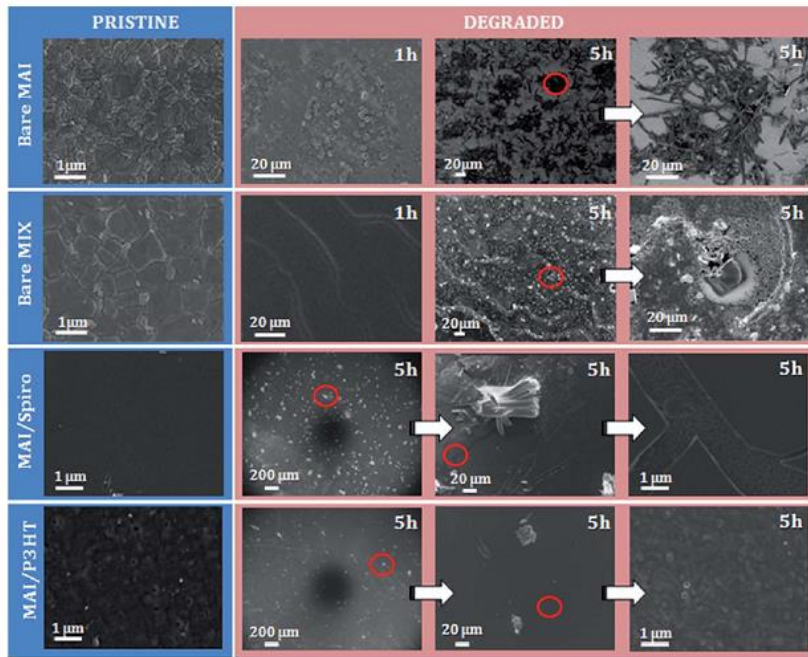
Şekil 2.68 : Hava ile işleme yöntemiyle tekrar kristallendirilen perovskit hücresinin gösterimi, hücre J-V diagramı ve sıcaklığa göre verimin değişimi, hava işlemleri ve işlemsiz hücrelerin IPCE ölçümü [178].

Sulu ortamlarda ise, perovskit su ile reaksiyon vererek yapısal değişikliğe uğramakta ve istenmeyen bir durum olarak PbI_2 açığa çıkmaktadır (Şekil 2.69) [179].



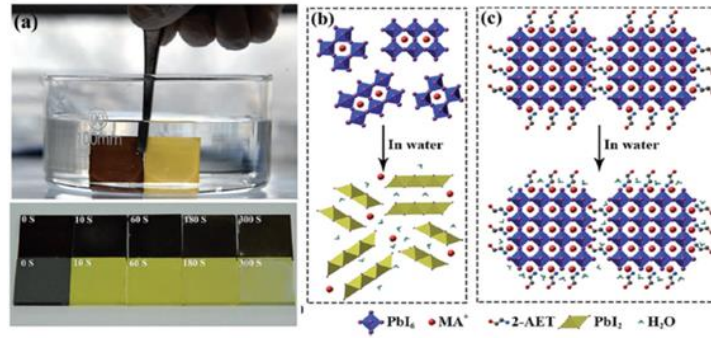
Şekil 2.69 : Perovskitin su ile reaksiyonunun şematik gösterimi [179].

Nem etkisini incelemek için Salado ve arkadaşları MAI, MIX ($\text{Cs}_{0.05}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}(\text{FAPbI}_3)_{0.85}$), MAI/Spiro ve MAI/P3HT tabakalarını üreterek beş saat süre ile % 90 RH nem ortamında tutmuşlardır. Şekil 2.70'deki SEM görüntülerinde aktif tabaka ve HTM malzemesinin nem etkisiyle ne oranda bozulduğu görülebilmektedir. Uzun süreli nemin etkisiyle yüzeyde dentrik yapıların oluştuğu ve yük rekombinasyonunu büyük oranda artırdığı belirtilmiştir [180].



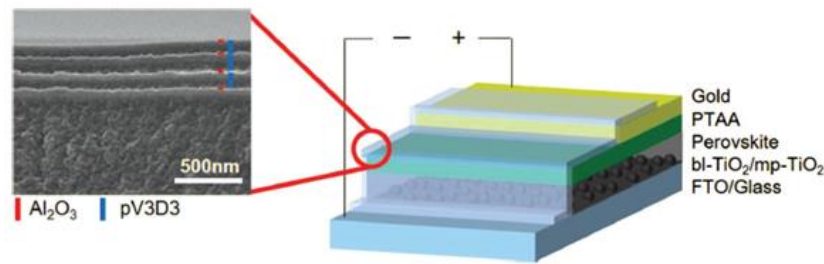
Şekil 2.70 : MAI, MIX, MAI/Spiro ve MAI/P3HT tabakaların nem ortamında (% 90 RH) oda sıcaklığında 1-5 saat arası alınan SEM görüntüleri [180].

Li ve arkadaşları 2-aminoetantiyol (2-AET) lidandını başlangıç malzemeleri arasında bir köprü (PbI_2)–2-AET–(MAI) oluşturmak için kullanmışlardır. Şekil 2.71'de gösterildiği gibi MAPbI_3 sadece 10 dk suya dayanıklı kalabilirken $\text{MAPbI}_3(0.5)2\text{-AET}$ hücresi suya iyi derece direnç gösterebilmiştir [181].



Şekil 2.71 : Perovskitin su ile reaksiyonunun şematik gösterimi [179]. Farklı sürelerde MAPbI₃(0.5)2-AET ve MAPbI₃ perovskit güneş hücrelerinin suda bekletildikten sonraki halleri ve bozunma mekanizmalarının gösterimi [181].

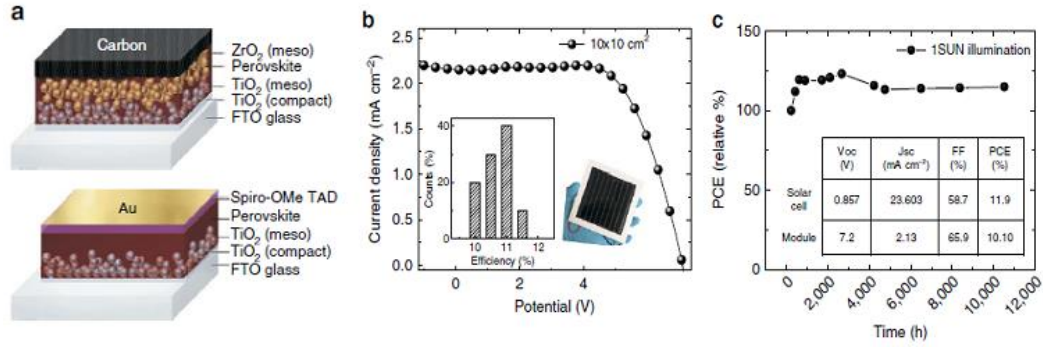
Perovskit hücrelerin nem, oksijen ve korozyon elementlerden etkilenmemesi için kapsülleme (encapsulation) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde koruyucu, esnek ultra ince tabakalar (Al₂O₃, SiO_x, SiN, TiO₂, Zn₂SnO₄, Parylene-C, ultra ince plazma polimerik filmler ya da organik-anorganik hibrit polimer tabakalar) vakum kaplama ile perovskit üzerine direkt olarak kaplanır. Lee ve arkadaşları Al₂O₃ ve poly(1,3,5-trimetil-1,3,5-trivinilsiklotrisiloksan) (pV3D3) organik tabakaları ile kapsülleme yaptıkları hücrelerde iyi derecede kararlılık sağlamışlardır (Şekil 2.72). Üretilen hücrenin verimi 300 saatlik 50°C ve % 50 RH deney koşulunda tutulduktan sonra % 97 oranında sabit kalabilmiştir. Bu koşul o zamana kadar test edilen hücrelerde elde edilmiş en iyi kararlılık değeridir [182].



Şekil 2.72 : Kapsülleme yapılmış perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü [182].

Kararlılığın artırılması için aktif tabakaya çeşitli katkı maddeleri eklenerek ya da ara tabakalar kullanarak perovskit hücreler modifiye edilmektedir [183,184]. Örneğin aktif tabakaya elementel kükürt eklendiğinde, metil amonyumun daha kararlı kalabildiği tespit edilmiştir [185]. Aynı şekilde supramoleküler bileşik olan β -siklodekstrin eklendiğinde % 20 üzeri verim ve 500 saat kararlılık sağlanabilmiştir [186]. Karbon nanotüp, grafen gibi yapılar hidrofobik özellikleri sayesinde hücrenin nemden etkilenmesini engellemektedirler. Bu malzemeler üst elektrot olan Au, Al ve

Ag gibi metallerin yerine kullanıldığında (Şekil 2.73) iç katmanlara metal difüzyonu engellenmiş olmaktadır. Bu hem hücre verimi arttırmakta hem de hücre ömrünü uzatmaktadır. Bunun dışında yeni bir çalışma konusu olan 2D perovskit yapısı ile oluşturulan 2D/3D melez perovskit aktif tabakaları sentezlenerek 1 yıl süresince dayanıklı kalabilen perovskit modülleri üretilebilmiştir [187].

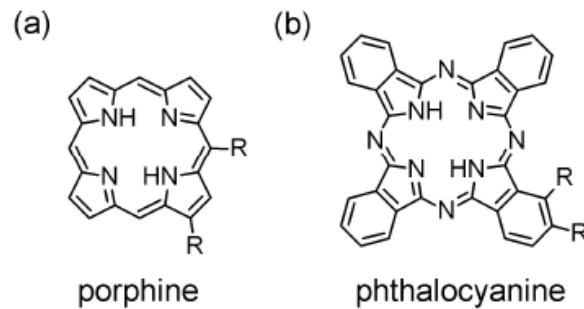


Şekil 2.73 : a) Karbon elektrotlu ve normal PSC b) PSC modülü J-V diagramı c) modülün zamana göre PCE grafiği [187].

2.6 Ftalosiyaninler

2.6.1 Ftalosiyanin yapısı ve tarihçesi

Ftalosiyaninler yüksek konjugasyonlu 18π elektronuna sahip 16 üyeli (sekiz karbon, sekiz azot) makrosiklik bileşiklerdir. Yapısal olarak 4 pirol ünitesinin α -karbonla bağlı metin köprüsüyle birleşimiyle oluşan porfirin molekülünün, benzen halkasıyla izoindol gruplarına dönüşmüş ve azot köprüsüyle bağlanmış formudur (Şekil 2.74). Ftalosiyaninler hemoglobin, klorofil-a ve B₁₂ vitamini gibi, porfirinlere yapısal olarak benzemelerine rağmen, doğada mevcut değildirler.

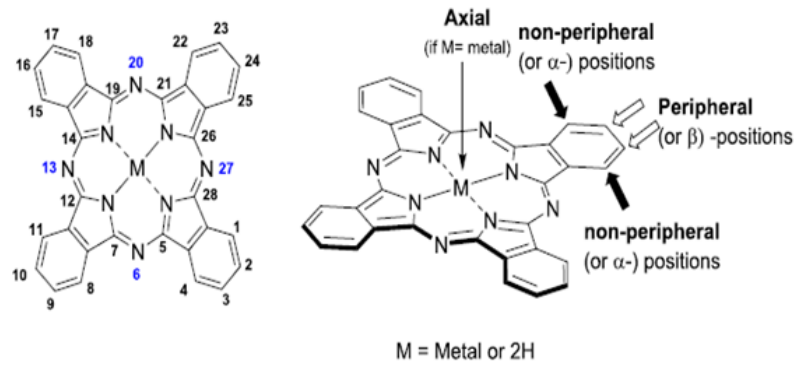


Şekil 2.74 : a) Porfirin ve b) ftalosiyanin moleküllerinin gösterimi.

Ftalosiyanin grubu bileşikler, metalsız ve metalli ftalosiyanin türevlerinden oluşmuştur. Molekülün merkezindeki iki hidrojen atomunun, metal, yarı metal ve hatta fosfor gibi ametaller ile yer değiştirmesiyle metalli ftalosiyaninler

hazırlanabilmektedir. Ftalosiyanin boşluğuna periyodik cetveldeki 70’den fazla element koordine olabilmektedir. Bazen metali ftalosiyaninlerin aksiyal pozisyonlarına çeşitli Lewis bazları da yerleştirilebilmektedir. Metalli ftalosiyaninler, örneğin Cu, Ni, Pt v.s. düzlemsel yapıda ve D_{4h} simetrisindedirler. Düzlemsellikten sapma 0,3 Å’dur. Eksenel pozisyonlara yeni grupların bağlanması ile 5 veya 6 koordinasyonlu kare piramidal veya oktahedral yapılar oluşturulabilmektedir. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık olarak 3,4 Å’dur. Makrosiklik halka 16 atomu ve 18- π elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik bir yapıdadır. Makrosiklik halkaya iki proton ya da iki değerlikli bir metal iyonu bağlanmasıyla nötrallik sağlanmaktadır. Ftalosiyaninin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metalin iyon çapı, ftalosiyanin boşluk çapından (1,35 Å) büyük ya da çok küçük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Periferal veya nonperiferal pozisyonlara (Şekil 2.75) süstituentlerin ilave edilmesi, ftalosiyaninlerin konjuge 18- π elektron sistemleri arasındaki mesafeyi arttırmakta ve çözünürlüklerini kolaylaştırmaktadır. Periferal pozisyonlara ilave olan süstitüentler, çözünürlüğü arttırdığı gibi ftalosiyanin bileşiklerine çok yönlülük kazandırır ve özelliklerinin amaca göre değiştirilebilmesini sağlar. Pc halkası üzerine farklı özelliklere sahip birçok grup ilave edilerek, kimyasal modifikasyonlar uygulanabilmektedir. Bu suretle fiziksel özelliklerinde istenilen değişiklikler yapılabilmektedir [188].



Şekil 2.75 : a) Porfirin ve b) ftalosiyanin moleküllerinin gösterimi.

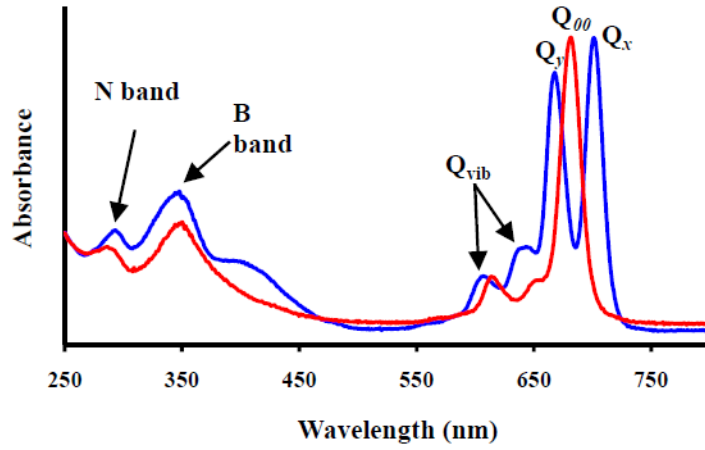
Tarihçesine bakıldığında ftalosiyaninler 1907’de Braun ve Tcherniac tarafından ilk defa o-siyano benzamid üretimi sırasında yan ürün olarak keşfetmiştir. 1927’de Diesbach ve Van der Weid benzenin nitrillerini sentezlerken CuPc kompleksi elde etmiştir. 1928’de ise Scottish Dyes Ltd. ftalimid üretimi sırasında safsızlık olarak FePc

elde etmiştir. 1928’de Pc’lere ait ilk patent alınmıştır. 1933’te Linstead ve arkadaşları metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapılarını aydınlatmış ve ftalosiyanin (Pc) terimi bu bileşikleri tanımlamak için ilk kez kullanılmıştır. 1935’te ilk defa büyük ölçüde ftalosiyanin üretimi Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından yapılmıştır [188].

Ftalosiyaninlerin genel özellikleri şu şekildedir:

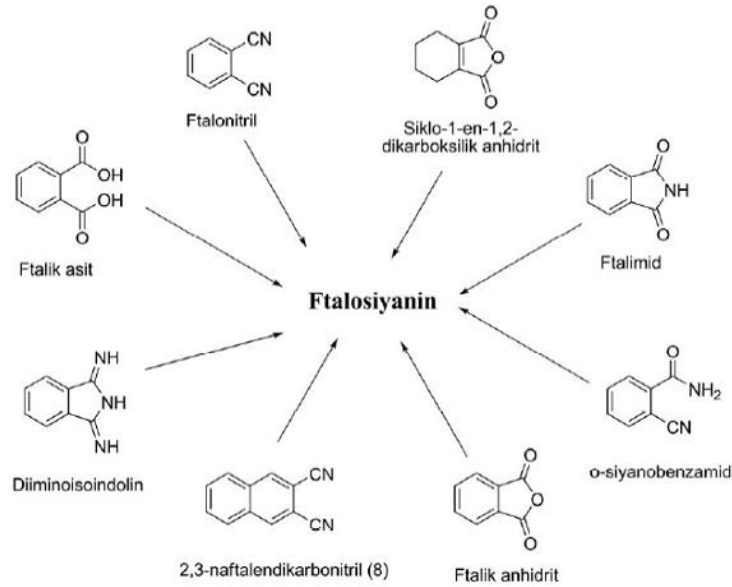
- ▶ Karakteristik mavi, yeşil renktedirler.
- ▶ Kimyasal ve ısısal olarak kararlıdır.
- ▶ Işığa dayanıklıdır.
- ▶ Sübstitüentsiz Pc’ler kuvvetli asitlere bazlara karşı dayanıklıdır.
- ▶ Bozunmadan süblimleşir ve kristallenirler.
- ▶ Makrosiklik halkadaki 18- π elektron sistemi UV-Vis spektrumunda 400-700 nm arasında absorpsiyona neden olur.
- ▶ Periyodik tablodaki pek çok element kompleks oluştururlar.
- ▶ Farklı kristal türleri vardır.
- ▶ Düzlemsel yapıdadırlar ancak çeşitli grupların aksel konumlarından metale bağlanmasıyla beş koordinasyonlu kare piramit ya da altı koordinasyonlu oktahedral komplekslere dönüşürler.
- ▶ Çözünürlükleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri merkezdeki atoma ve substitüentlere bağlı olarak değiştirilebilir.
- ▶ Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur.

Ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumunda (Şekil 2.76) 300-400 nm arasında B bandı ve 650-700 nm arasında Q bandı gözlenir. Metalli ftalosiyaninler (MPc) Q bandı bölgesinde şiddetli tek bir pik verirken, metalsiz ftalosiyaninlerde (H_2Pc) aynı bölgede nispeten daha düşük şiddetli ikiye ayrılmış pik gözlenir. Ftalosiyaninlerin merkezindeki metal veya periferik/nonperiferik konumlarından bağlanan fonksiyonel gruplar bu bantların yerini kaydırabilmektedir. Optik uygulamalar için ftalosiyaninlerin özellikle yakın-IR bölgede absorpsiyon yapması tercih edilen bir özelliktir.



Şekil 2.76 : MPC molekülün UV-VIS’de pikleri (Q ve B) [190].

Ftalosiyanın sentezi için farklı başlangıç maddeleri (Şekil 2.77) kullanılabilmesine rağmen en yaygın olarak kullanılan ftalonitril bileşikleridir. Ftalonitrillerin uygun bir metal tuzu ile yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde katalitik miktarda bir baz varlığında DBU yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile siklotetramerizasyon gerçekleştirilir. Metalsiz ftalosiyanın benzer bir yöntem ile metal tuzu kullanılmadan sentezlenebilirler.



Şekil 2.77 : Ftalosiyanın başlangıç malzemeleri [188].

2.6.2 Ftalosiyanın kullanım alanları

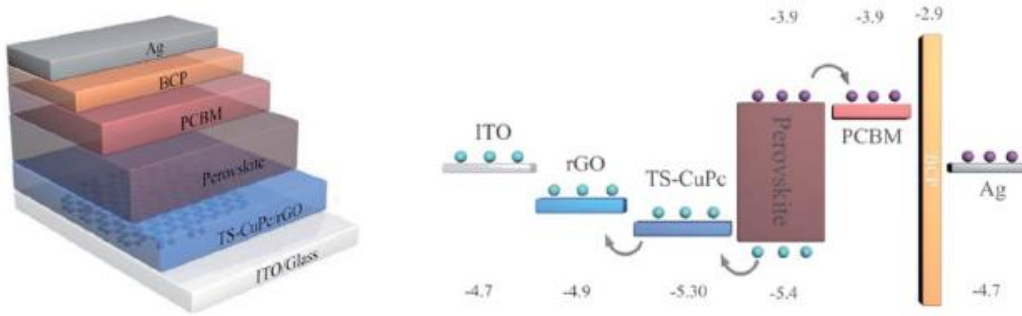
Ftalosiyanınlar pigment ve boyar madde olarak plastik ve metal yüzeylerin boyanmasında kullanıldıkları gibi, nonlinear optik, sıvı kristal, moleküler yarı iletken, elektrofotografi, optik veri depolama, yakıt hücreleri, fotoelektrokimyasal hücreler,

fotovoltaik hücreler, gaz sensör, elektrokromik madde ve fotosensitör olarak fotodinamik kanser tedavisi (PDT) gibi pek çok farklı alanda kullanılabilmektedirler. Bakır ftalosiyanınlar mavi renklerinden dolayı ilk olarak pigment ve boyar madde olarak kullanılmıştır (Şekil 2.78). DuPont firmasına ait bir ürün 1935 yılında Monastral mavisi olarak piyasa sürülmüştür. Monstral yeşili olan bir diğer ürün de CuPc molekülünün klorlanmış halidir ve yeşil renktedir [191].



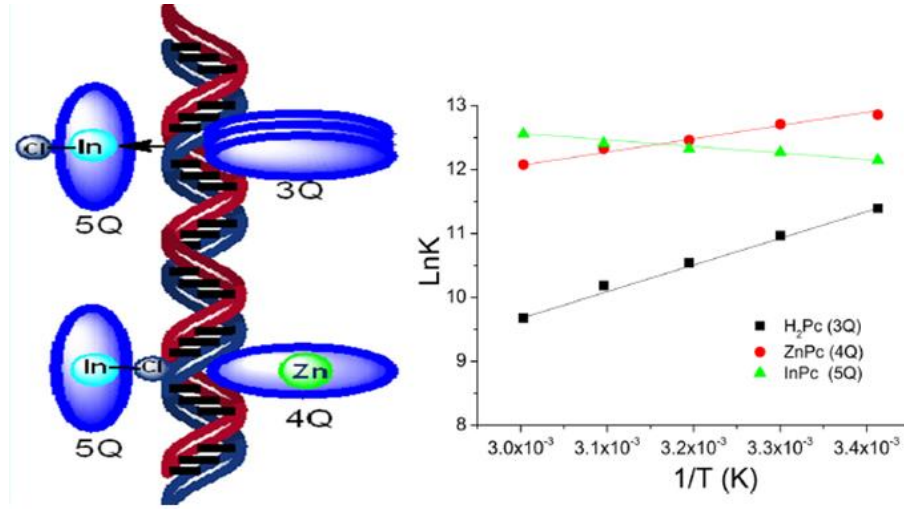
Şekil 2.78 : Mavi renkli CuPc boyar maddesi [192].

Daha sonra keşfedilen optik ve elektronik özellikleri nedeniyle ftalosiyanınların optoelektronik cihazlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Zou ve çalışma arkadaşları tetra sulfonatlı CuPc ile kombine GO ile hazırladıkları perovskit fotodetektör (Şekil 2.79) ile iyi derecede fotocevap sağlamışlardır [193].



Şekil 2.79 : Perovskit fotodetektör ve enerji seviyeleri [193].

Ftalosiyanınların diğer bir kullanım alanı ise biyoloji ve tıptaki uygulamalarıdır. Pc'ler fotodinamik terapide (PDT) fotosensitör olarak kullanılabildikleri gibi sedef, kanser, displastik ve bulaşıcı hastalıklar gibi değişik patolojik hastalıkların tedavisinde de kullanılabilmeleridir. Örneğin Koçan ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada tıbbi uygulamalar için Pc molekülünün DNA sarmalına bağlanma (Şekil 2.80) özellikleri incelemişlerdir [194].



Şekil 2.80 : Perovskit fotodedektör ve enerji seviyeleri [193]. DNA sarmalına bağlanan Pc moleküllerinin gösterimi ve van't Hoff grafiği [194].

Son yıllarda ise ftalosiyanınlar, enerji teknolojilerindeki uygulamalar için ilgi çekmiş ve bu konudaki pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Pc'ler şimdiye kadar boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC), organik güneş hücreleri (OSC) ve perovskit güneş hücreleri (PSC) gibi pek çok farklı güneş hücresinde kullanılmıştır [195]. Örneğin DSSC'lerde boya duyarlaştırıcı molekül olarak [189, 196, 197], organik güneş pillerinde aktif tabaka içine katılarak [198, 199], perovskit hücrelerde ise genellikle kararsız yapıdaki Spiro-OMeTAD gibi HTM'lere alternatif olarak boşluk taşıyıcı tabakanın üretiminde kullanılmıştır [200-202]. Az sayıda çalışmada ise aktif tabaka içerisine katkı maddesi olarak kullanılmıştır [203].

2.6.3 Ftalosiyanın perovskit güneş hücrelerinde kullanımı

Perovskitin aktif tabaka ve ftalosiyanınların boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı cihazlarda hem ftalosiyanın halkasında hem de tabakalarda modifikasyonlar yapılarak cihaz performansı değiştirilebilmektedir. Bu durum, kolay sentezlenen ve saflaştırılan ayrıca özellikleri farklı sübstituent kullanılarak iyileştirilebilen ftalosiyanınların boşluk taşıyıcı olarak güneş pillerinde kullanılmaya devam edeceğini göstermektedir [204].

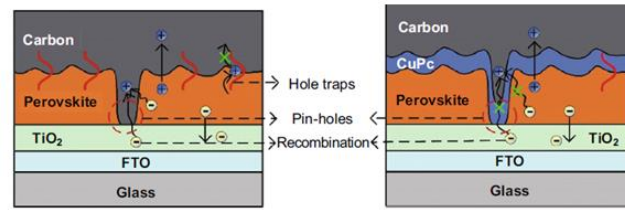
Ftalosiyanınların ince filmleri üretilirken genellikle çözelti bazlı teknikler kullanılır, az sayıdaki çalışmada termal buharlaştırma yöntemiyle kaplama yapılmıştır. Ftalosiyanınlar perovskit güneş hücreleri üretimi için çözelti kaplama teknikleriyle kullanılabilmesi için yaygın çözücülerde (Şekil 2.81) çözünürlüğünün iyi olması gerekmektedir. Tasarlanan Pc molekülleri fonksiyonel gruplarının cinsine göre farklı çözünürlük davranışları gösterebilmektedir. Düşük çözünürlük kaplamanın kalitesini

olumsuz etkilemekte ve yük transferini engellemektedir. Bu nedenle çözünürlüğü iyi olup, homojen ince film oluşturmaları ftalosiyanimler için aranan bir özelliktir.



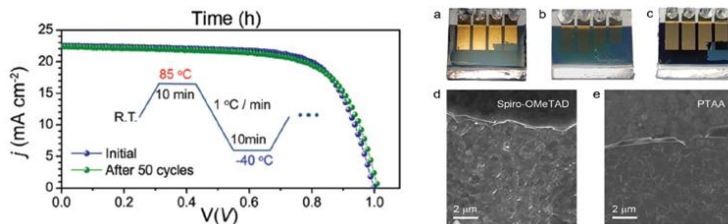
Şekil 2.81 : Ftalosiyanimin molekülünün çeşitli çözücülerde çözünmüş hali [205].

Yapılan bir çalışmada, CuPc HTL olarak kullanıldığında boşluk tuzağı ve yük rekombinasyonunu nasıl engellediği bir şema halinde gösterilmiştir (Şekil 2.82). Perovskit yüzeyinde yer alan boşluklar CuPc HTL tabakası ile doldurulduğunda, yüklerin ayrışması için yeterli alan sağlanmış olup elektrotta yaşanan boşluk tuzakları da engellenmektedir [206].



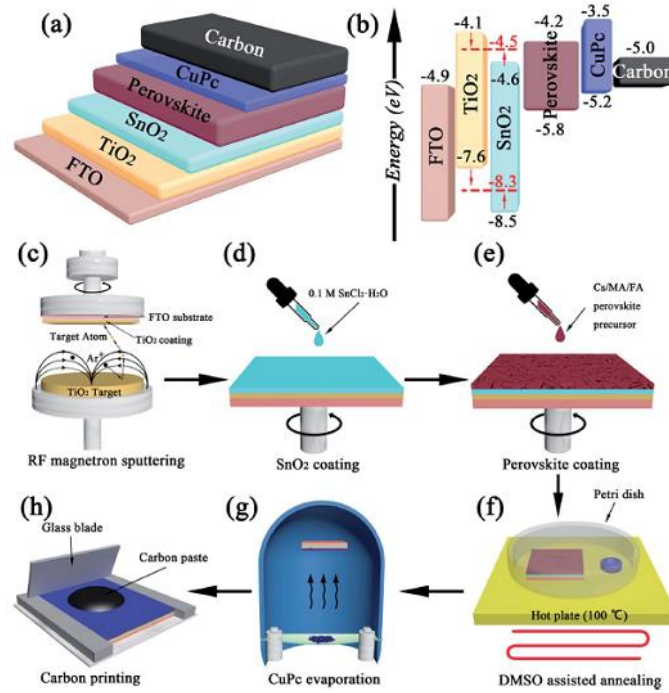
Şekil 2.82 : CuPc HTL'nin boşluk tuzağı ve yük rekombinasyonunu engelleme mekanizmasının gösterimi [206].

Ftalosiyanimlerin termal ve mekanik kararlılıkları hücre ömürünü artırması açısından önemli bir başka parametredir. Pc içeren bir hücrenin yapılan termal döngü testlerinde (50 döngü, -45 °C, - 85 °C) hücre veriminde herhangi bir değişiklik olmadığı ve hücrenin kararlı kaldığı belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin değerlendirildiği bant testinde ise Şekil 2.83'te gösterildiği gibi yapıştırılan bantın Pc tabakasında herhangi bir hasara sebep olmadığı ve sadece Au tabakasını kaldırdığı görülmüştür. Diğer HTM malzemelerinden Spiro-OMeTAD ve PTAA kaplamalarında ise gözle görülür hasarlar tespit edilmiştir [207].



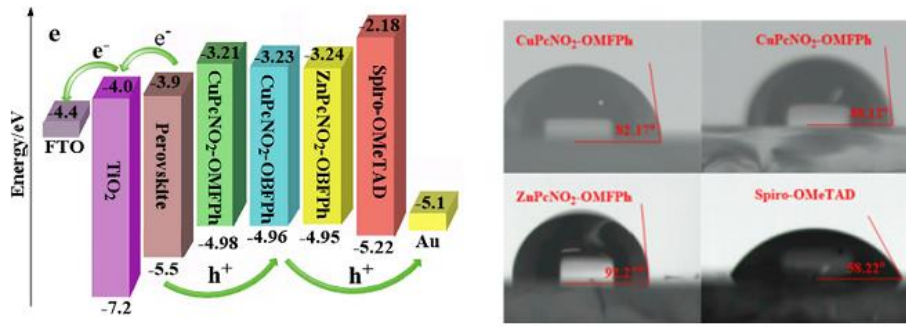
Şekil 2.83 : Termal döngünün etkisinin hücre verimine etkisi ve bant testi yapılan hücrelerin fotoğraf ve SEM görüntüleri [207].

Ftalosiyaninlerin HTL olarak PSC içerisinde kullanımı son beş yılda başlanmış olup halen araştırmalar sürdürülmektedir. Konuyla ilgili olarak 2016 yılında yapılan bir çalışmada Sfyri ve arkadaşları trifenilamin grupları taşıyan tetra sübsititüe çinko ftalosiyanin (ZnPc) HTM ile ürettikleri perovskit hücrelerinde en yüksek % 4,3 verim elde etmişlerdir [208]. Bir başka çalışmada Nouri ve arkadaşları n-butil sübsititüe bakır ftalosiyanin (CuPc) kullandıkları hücrede % 7,3 verim elde etmişlerdir. Daha sonra Al_2O_3 ve GO aratabakaları eklediklerinde verimi artırabilmişlerdir. Bu ara tabakalar, LUMO seviyeleri birbirine çok yakın olan perovskit ve CuPc bant aralığını yükselterek elektronların bloke edilmesini sağlamıştır [209]. Benzer şekilde 5-hekzil-2-tiyofen sübsititüe ZnPc ile meso- Al_2O_3 ara tabakası kullanılan çalışmada ise % 12,8 PCE elde edilmiştir [210]. Torabi ve çalışma arkadaşları termal buharlaştırma yöntemiyle kapladıkları CuPc HTL ile ürettikleri FTO/ TiO_2 /MAPbI₃/CuPc/Au yapısındaki hücrede % 13,4 PCE elde etmişlerdir [211]. Benzer şekilde termal buharlaştırma ile kaplanan 60 nm kalınlıkta CuPc HTL ile FTO/ C_{60} /MAPbI₃/CuPc/Au konfigürasyonundaki hücrede ise % 15,3 PCE elde edilmiştir [212]. Liu ve çalışma arkadaşları Şekil 2.84'te gösterilen metotlarla ürettikleri PSC'de % 15,4 verim elde etmişlerdir. Thermal buharlaştırma yöntemiyle kapladıkları CuPc HTL ile hazırlanan hücrede hava ortamında 1200 saat bekledikten sonra verimde neredeyse hiç değişiklik görülmüştür [213].



Şekil 2.84 : a)-f) Hücresinin üretim metodunun şematik gösterimi [213].

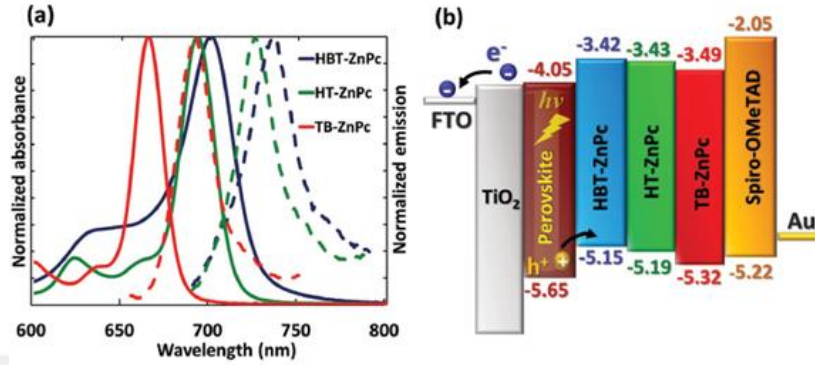
Sfyri ve arkadaşları tetra metil sübstütü CuPc ile % 5,2 PCE sağlarken [214], Yang ise okta metil sübstütü CuPc ile üretilen hücrelerde % 14,3 hücre verimi elde etmiştir ve bu hücreler % 50 nem ortamında 2000 saat işlem sonrası verimin % 95'ini korumuştur [215]. Aynı şekilde oktametil sübstütü H₂Pc and ZnPc ile sırasıyla % 14,5 ve % 14,1 verim elde edilmiştir [216]. Guo ve çalışma arkadaşları (4-metilformiyat)fenoksi ya da (4-butylformiyat)fenoksi sübstütü Zn ve CuPc'leri (CuPcNO₂-OMFPh, CuPcNO₂-OBFPh, ZnPcNO₂-OBFPh) sentezlemiş ve PSC üretimini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.85). Sentezlenen ftalosiyanınların enerji seviyeleri birbirine benzer seviyededir ve perovskit tabakasıyla uyumludur. Temas açısı ölçümlerinde üretilen HTL tabakaların Spiro-OMeTAD HTL'ye göre daha hidrofobik yapıda olduğu görülmüştür [217].



Şekil 2.85 : Perovskit hücrelerin enerji seviyeleri ve HTL tabakalarının temas açısı ölçümleri [217].

4-tert-oktilfenoksi sübstütü CuPc ve ZnPc ile % 8,3 ve %5,7 PCE [218], amino donor sübstütü ZnPc ile % 11,7 PCE [219], tetra-metil sübstütü CuPc ve tetra etil sübstütü CuPc ile sırasıyla % 11,7 ve % 11,5 PCE [220], triizopropilsililetinil (TIPS) sübstütü CuPc ile % 12,6 PCE [221], tert-butyl sübstütü ZnPc (simetrik) ve karboksil+ tert-butyl sübstütü ZnPc (asimetrik) ile üretilen hücrelerde sırasıyla % 13,7 ve % 13,0 PCE [222], tetra-4-(bis(4-tert-bütilfenil)amino) fenoksi-sübstütü CuPc ile % 13,5 PCE [223], tetra-propil sübstütü CuPc ile % 1,8 PCE [224], metoksidifenilamin sübstütü CuPc ve metoksitriifenilamin sübstütü CuPc ile MAPbI₃ aktif tabakası için sırasıyla % 13,3 ve % 16,2, Cs_{0.05}(MA_{0.13}FA_{0.87})_{0.95}Pb(I_{0.87}Br_{0.13})₃ aktif tabakası için sırasıyla % 15,6 ve % 19.0 PCE elde edilmiştir [225]. Cho ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada tetra-5-hexylthiophene (HT-ZnPc), tetra-5-hexyl-2,2'-bisthiophene (HBT-ZnPc) ve tetra-tert-butyl (TB-ZnPc) grupları taşıyan ftalosiyanınlar sentezlenmiş ve karışık halid perovskit [HC(NH₂)₂]_{0.85}(CH₃NH₃)_{0.15}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃ hücresinde HTL olarak kullanmışlardır. HT-ZnPc için % 17,5, HBT-ZnPc için % 15,5 ve TB-ZnPc için %

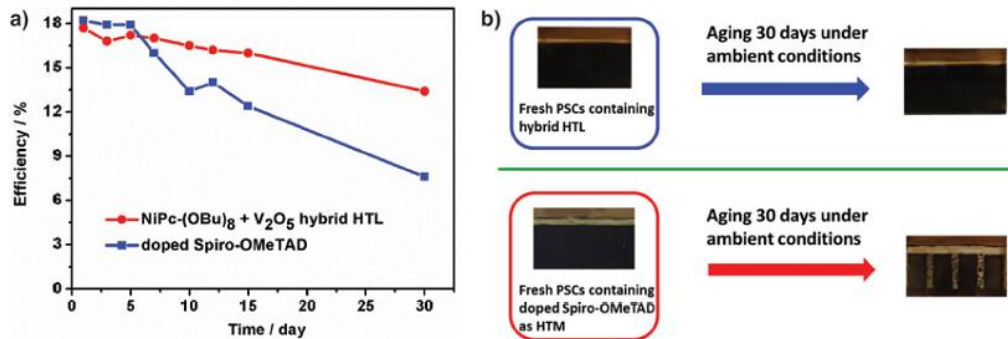
13,3 hücre verimi elde edilmiştir. UV-Vis spektrumlarına bakıldığında TB-ZnPc'nin Q-bandı 665 nm' de iken, tiyofen grubu varlığında batokromik kayma nedeniyle HT-ZnPc için Q-bandı 690 nm' ye, HBT-ZnPc için ise 702 nm ye kadar kaymıştır (Şekil 2.86).



Şekil 2.86 : Üretilen HTM malzemelerinin a) UV-VIS grafiği ve b) enerji seviyeleri [226].

Yakın IR bölgeye kayma sonucu daha fazla enerji dönüşümü gerçekleşmiş ve hücre verimi artmıştır [226].

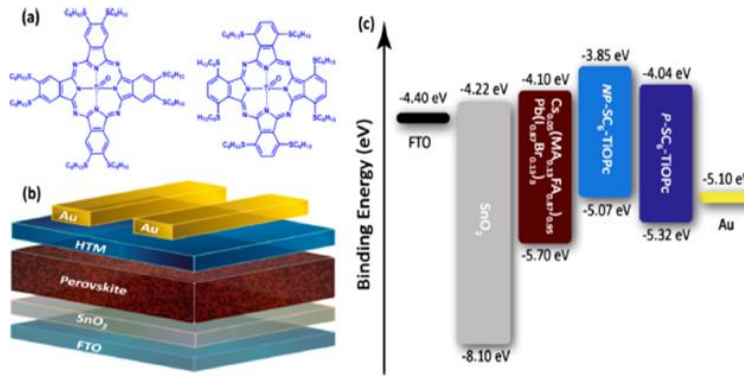
Doplanmamış metoksi sübstitüe CuPc (CuPc-(OMe)₈) kullanılan çalışmada Ding ve arkadaşları hücre verimini % 18,3 tespit etmişlerdir. Referans doplanmış Spiro-OMeTAD ise % 18,7 verimdedir. Boşluk hareketliliği CuPc-(OMe)₈ için $1,10 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ doplanmış Spiro-OMeTAD için $2,19 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ölçülmüştür. Bu grup bir başka çalışmalarında doplanmamış NiPc-(OBU)₈ ve V₂O₅ organik-anorganik hibrit HTL ile % 17,6 PCE elde etmiştir [227]. Şekil 2.87'de gösterildiği gibi hibrit HTL ile üretilen hücreler 30 gün yaşlandırma sonrası ilk verimi % 75 oranında koruyabilmiştir [228].



Şekil 2.87 : Hibrit ve referans HTL kararlılık çalışması a) hücre verimliliğinin zamana göre değişimi b) hücrelerin 30 gün yaşlandırma sonrası görüntüleri [228].

Literatürde çinko ve bakır Pc'ler dışında kalay, nikel ve titanyum ftalosiyanınların HTL olarak kullanıldığı çalışmalarda bulunmaktadır. Lai ve arkadaşları SnPc HTL ile oluşturdukları FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/SnPc/Spiro-OMeTAD/Au konfigürasyonundaki hücrelerde, sadece Spiro-OMeTAD kullanılan hücrede % 13,2, SnPc+Spiro-OMeTAD kullanılan hücrede ise % 16,5 PCE elde edilmişlerdir. Çalışmada, hidrofobik SnPc tabakasının Spiro-OMeTAD yüzey boşluklarından su moleküllerinin geçişini engellediği ve 90 gün kararlılık sağladığı belirtilmiştir [229].

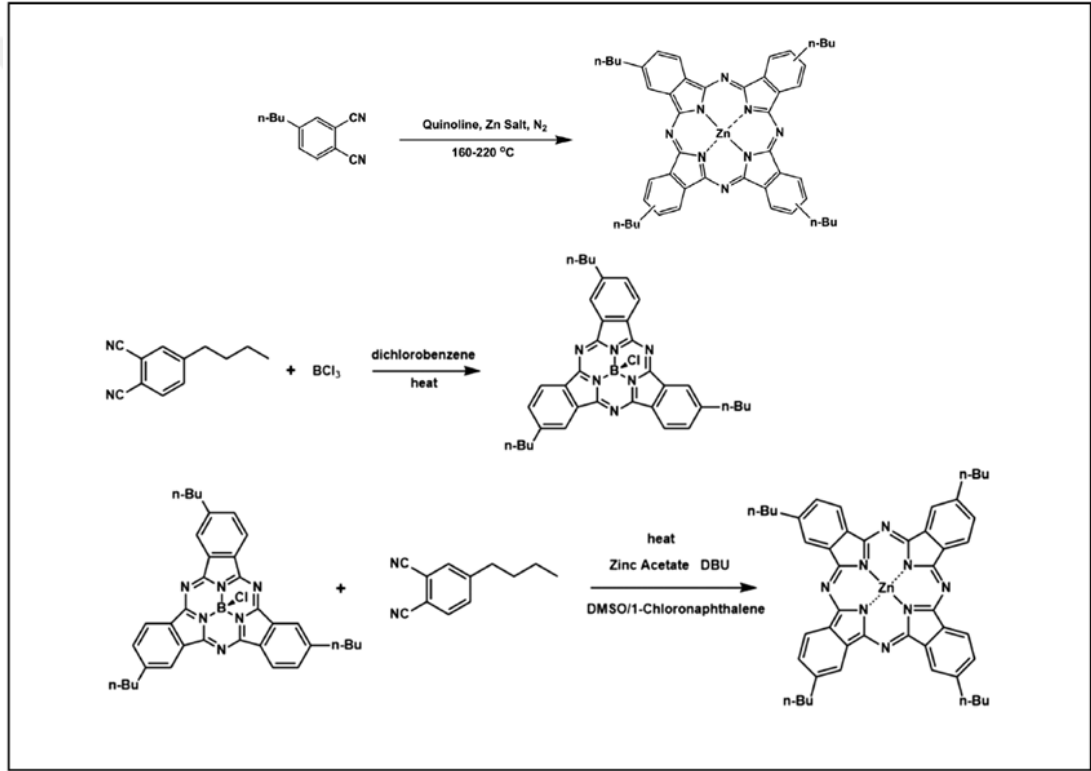
Literatürde nonperipheral süstitüe Pc'lerin HTL olarak kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur. Bu çalışmaların birinde oktapentil süstitüe H₂Pc (C₅PcH₂) ile üretilen hücrede % 11,5 PCE elde edilmiştir [230]. Bir başka çalışmada ise Jiang ve arkadaşları nonperiferal butil ve butoksi süstitüe bakır ftalosiyanınları HTL olarak kullanmış ve 3D/2D perovskit aktif tabakaya sahip hücreleri üretmişlerdir. Ürettikleri hücreden CuPc-Bu % 14,3 ve CuPc-OBu % 17,6 PCE göstermiştir [231]. Hu ve arkadaşları ise n-hekziltiyo grupları taşıyan hem periferal (P-SC₆-TiOPc) hem de nonperiferal (NP-SC₆-TiOPc) titanyum ftalosiyanınları sentezlemiştir. Çalışmada nonperiferal Pc'nin yakın-IR bölgedeki absorpsiyonu nedeniyle daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir. Periferal süstitüe Pc için verim % 6,8 iken nonperiferal Pc için % 16,87 olarak ölçülmüştür. Şekil 2.88'de görüldüğü gibi periferal Pc molekülünün LUMO seviyesinin perovskitin LUMO seviyesine yakın olması elektronların bloke edilmesini zorlaştırmıştır [232].



Şekil 2.88 : a) periferal ve non-periferal Pc molekülleri b) hücrenin şematik gösterimi c) enerji seviyesi [232].

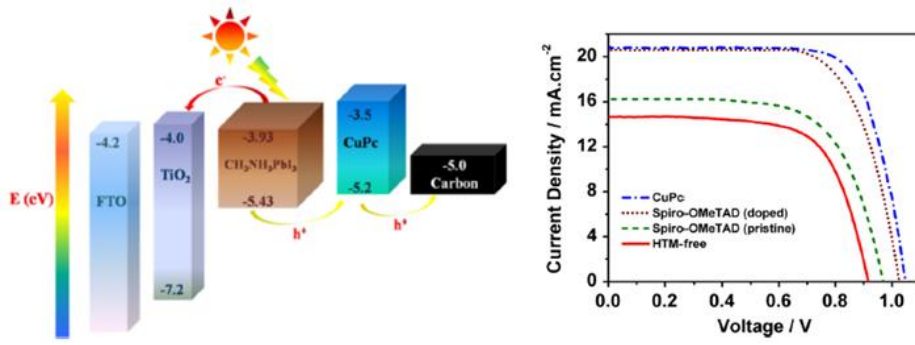
Bu grubun yaptığı bir başka çalışmada, mono n-bütıl süstitüe ZnPc (H₆Bu-ZnPc) ve hekzametıl-mono-n-bütıl süstitüe ZnPc (Me₆Bu-ZnPc) kullanılan hücrelerde % 8,5 ve % 15,9 PCE olarak raporlamıştır [233]. Aynı grubun dikkat çeken bir başka çalışması ise son yıllarda gündemde olan tek isomerli yapılar üzerinedir. Esasen bu

konunun önemi ilk olarak Michael Gratzel ve ekibi tarafından PCBM polimeri için açıklanmıştır. HTM olarak kullanılan bir bileşiğin eş zamanlı birçok izomerinin bulunması aktif tabakada morfolojik ve enerjisel anomaliye neden olarak J_{sc} 'yi olumsuz etkilemektedir. Bunu engellemek için halka genişletme metoduyla (Şekil 2.89) izomersiz 2,9,16,24-tetra-n-butil sübsitü RE-ZnBu₄Pc sentezlenmiş ve izomerli yapıyla (ZnBu₄Pc) özellikleri karşılaştırılmıştır. İzomerli yapı, ftalonitrilin serbest reaksiyonu sebebiyle C_{4h} , D_{2h} , C_{2v} ve C_s simetrilerinde olabilmektedir. Ancak izomersiz yapının, yapılan NMR ölçümüyle sadece C_s simetrisinde olduğu belirlenmiştir. Hücre ölçüm sonuçlarında ZnBu₄Pc için verim % 9,51 iken RE-ZnBu₄Pc için % 11,40 olarak raporlanmıştır [234].



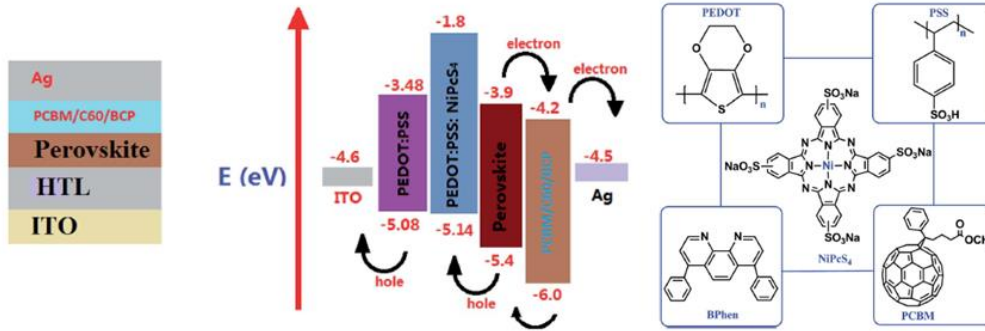
Şekil 2.89 : Halka genişletme metoduyla izomersiz ve geleneksel sentez metoduyla izomerli üretilen Pc molekülleri [234].

Ftalosiyaninler optik ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi için farklı yapılarda (nanoçubuk, nanotel, kuantum nokta) üretilebilmektedirler [235, 236]. Zhang ve arkadaşları nanoçubuk formunda (40 nm uzunluk ve 20 nm çapta) ürettikleri CuPc ile oluşturulan HTL'nin kullanıldığı perovskit güneş hücresinde (Şekil 2.90) % 16,1 PCE elde etmişlerdir. Nanoçubuk formu yük transfer kanallarını arttırmış, yüzey alanını genişleterek perovskitle iyi bir temas sağlamış böylece boşluk ayrışımı ve performansı yükseltmiştir [237].



Şekil 2.90 : CuPc HTL kullanılan PSC enerji seviyeleri ve J-V grafiği [237].

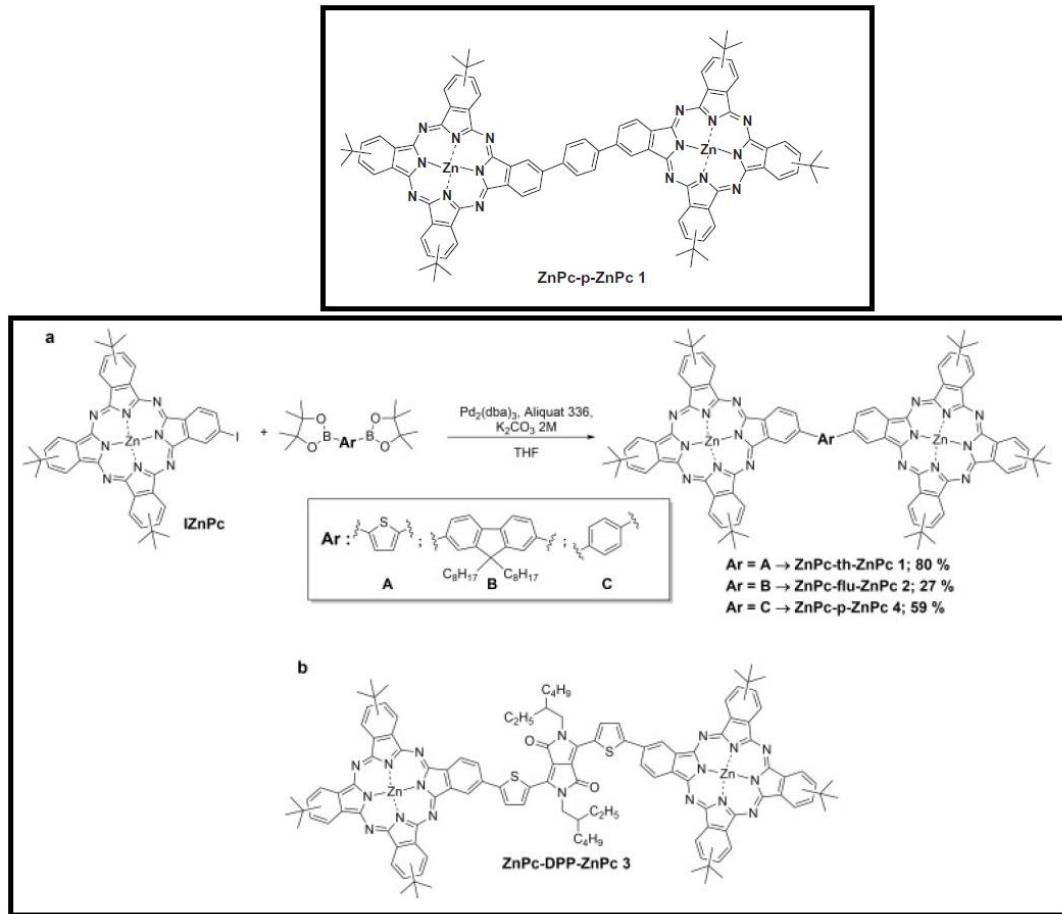
Literatürde n-i-p tipi hücreler üzerine çok fazla sayıda çalışma olmasına rağmen p-i-n tipi hücre çalışmaları oldukça sınırlıdır. Ancak son yıllarda bu konuda yapılan çalışmalarda artmaktadır. 2016 yılında yapılan bir çalışmada Hou ve arkadaşları kurşun ftalosiyenin (PbPc) HTL ile ürettikleri hücrede % 10,79 verim elde etmişlerdir [238]. Zhang ve arkadaşları ise nikel ftalosiyenin tetrasülfonat tuzu (NiPcS₄) ile PEDOT:PSS kompoziti üretmişler ve Şekil 2.91’de gösterildiği gibi tersine çevrilmiş hücrede ağırlıkça % 10 NiPcS₄ ile katkılandırılmış PEDOT:PSS HTL kullanılarak % 18,90 PCE elde etmişlerdir. AFM ölçümlerinde yüzey pürüzlülüğü PEDOT:PSS tabakası için 2,1 nm RMS ve PEDOT:PSS+% 10 NiPcS₄ tabakası için 1,5 nm RMS olarak ölçülmüştür. Çalışmada kompozit tabakanın perovskit için daha düzgün bir yüzey oluşturarak kristallenmeyi sağladığı belirlenmiştir [239].



Şekil 2.91 : Hücre üretiminde kullanılan tabakalar ve enerji seviyeleri, kullanılan moleküller [239].

Wang ve çalışma arkadaşları, çözelti bazlı kapladıkları 3,4',4'',4'''-tetra-sülfonat asit tetra sodyum tuzu TS-CuPc HTL tabakasını F4-TCNQ ve MoO₃ ile belli oranlarda doplamışlar ve tersine çevrilmiş hücrede etkilerini incelemişlerdir. Tek başına TS-CuPc HTL düşük iletkenliği nedeniyle % 8,71 PCE gösterirken, MoO₃ ile doplandığında % 10,46, F4-TCNQ ile doplandığında % 16,14 gibi yüksek hücre verimlerine ulaşılmıştır [240].

Yakın zamanda ise ftalosiyenin dimerleri HTL olarak ilgi çekmeye başlamıştır. 2019 yılında yapılan bir çalışmada p-fenilen köprülü ZnPc dimerinin HTL olarak kullanıldığı PSC’de % 15,2 verim elde edilmiştir [241] (Şekil 2.92). 2020 yılındaki bir başka çalışmada ise 2,5-tienil, 2,7-fluorenil, 3,6-bistienildiketopiropirol ve 1,4-fenil köprülü dört farklı ZnPc dimeri kullanılmış ve tüm dimerler için % 15’in üzerinde bir verim elde edilmiştir [242] (Şekil 2.92). Bu çalışmalar özellikle elektron itici-elektron çekici (push-pull) özellikteki dimerlerin yaygın olarak kullanılan malzemelere alternatif olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.92 : HTL olarak kullanılan dimerik çinko ftalosiyenler [242].



3. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Ftalosiyeninler (Pcs), molar absorpsiyon katsayıları yüksek, ısısal ve kimyasal olarak kararlı, yük hareketlilikleri fazla olan moleküllerdir. Sahip oldukları 18- π elektronu, bu kararlılığın yanı sıra ftalosiyeninlere yarı iletken özellik kazandırmaktadır. Özellikle metalli ftalosiyeninler opto-elektronik cihazlarda, transistörlerde, ışık yayan diyotlarda ve boyaya hassaslaştırılmış güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyeninler sadece boya hassaslaştırılmış güneş pillerinde değil, son yıllarda perovskit güneş pillerinde de boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadırlar. Pcs'lerin yakın infrared (IR) ve IR bölgede absorpsiyon yapmaları, HOMO-LUMO enerji seviyeleri onları boşluk taşıyıcı malzeme olarak perovskit güneş pilleri için uygun aday haline getirmektedir.

Tez çalışmasında diklorobenzenitiyo grupları taşıyan periferik okta ve tetra süstitüe çinko ve bakır (Zn, Cu) ftalosiyeninler ile nonperiferik okta süstitüe bakır (Cu) ftalosiyenin sentezi amaçlanmıştır. Bu nedenle ilk olarak, 4,5-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2), 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) ve 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) başlangıç maddeleri hazırlanmıştır. Karakterizasyonu yapılan ftalonitril bileşiklerinin (2, 6, 10) çinko ve bakır tuzları ile DBU varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyeninlere (3, 4, 7, 8, 11) geçilmiştir. Sentezlenen ftalosiyeninler tetrahidrofur (THF), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve klorobenzen'de çözünmektedir. Tez kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin (2-11) yapıları $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, kütle ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Tez çalışmasında ayrıca ftalosiyeninlerin perovskit güneş pillerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanımına yönelik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla sentez ve karakterizasyonu tamamlanmış olan çinko ve bakır ftalosiyeninlerin (3, 4, 7, 8) ilk olarak HOMO ve LUMO seviyeleri döngüsel voltametri (CV) ile ölçülmüştür. Güney Kore Seul'de bulunan "Hanyang University"inde ince filmlerini hazırlanarak güneş pillerinde HTM olarak uygulama çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmalarda standart sübstitüentsiz çinko ftalosiyenin ile okta ve tetra sübstitüe çinko ve bakır ftalosiyeninler hem doplanmadan hem de doplanarak kullanılmış, n-i-p tipi ve p-i-n tipi güneş hücrelerinde HTM olarak özellikleri incelenmiştir.



4. KULLANILAN CİHAZ VE MALZEMELER

4.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometresi	: Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR
Ultraviyole-Vis. Spektrofotometresi	: Scinco UV/ Vis spektrofotometre
¹ H NMR Spektrometresi	: NMR (500 MHz-Agilent)
Kütle Spektrometresi	: Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS
Döngüsel Voltametre (CV)	: Gamry brand, Reference 600 model potentiostat/galvanostat/ZRA
Atomik Kuvvet Mikroskopisi	: Shimadzu SPM-9600
Taramalı Elektron Mikroskopisi	: Zeiss EVO LS 10
Temas Açısı	: Biolin Scientific Theta Line
Güneş Simülatörü	: LCS-100 AM 1.5

4.2 Kullanılan Malzemeler

4,5-dikloro-1,2-benzendikarboksilikasit (4,5-dikloroftalonitril), 4-nitroftalonitril, 2,4-diklorobenzentiyol, 3,6-dihidroksiftalonitril p-toluensulfonilklorür, potasyum karbonat (K₂CO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), çinko asetat (Zn(CH₃COO)₂), bakır(II)klorür (CuCl₂), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), etanol, metanol, n-pentanol, dimetil formamid (DMF), hekzan, kloroform (CHCl₃), diklormetan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), etil asetat, dimetil sülfoksit (DMSO), hidroklorik asit, sodyum hidroksit, sülfirik asit, azot gazı, dumanlı nitrat asidi, amonyak, tiyonil klörür (SOCl₂), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), sodyum sülfat (Na₂SO₄), aseton, DBU, n-pentanol, dietil eter, toluen, silika jel, indiyum kalay oksit (ITO) camlar, deionize su, 2-propanon, 2-propanol (IPA), klorobenzen. ITO cam, FTO cam, etanol, izopropil alkol (IPA), aseton, klorobenzen, Spiro-OMeTAD, PCBM, PEDOT:PSS, ticari ZnPc, PTFE filtre, CA filtre, metil amonyum iyodür (CH₃NH₃I), kurşun iyodür (PbI₂), Al, Au.



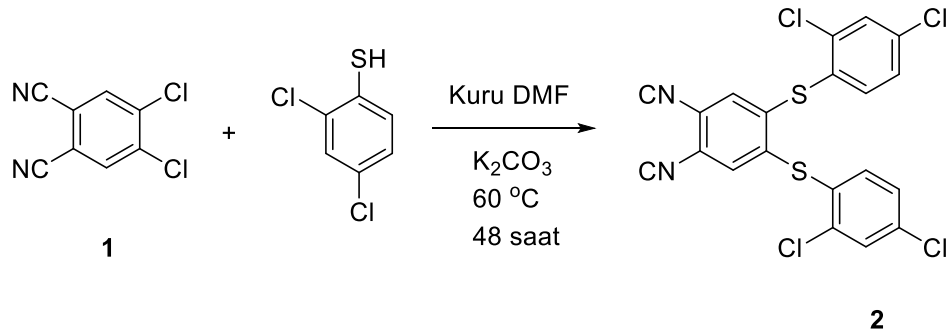
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Başlangıç Maddelerinin ve Yeni Maddelerin Sentezi

4,5-Dikloroftalonitril (1) ve 4-nitroftalonitril (5) bileşikleri literatüre göre hazırlanmıştır [243, 244].

5.1.1 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2)

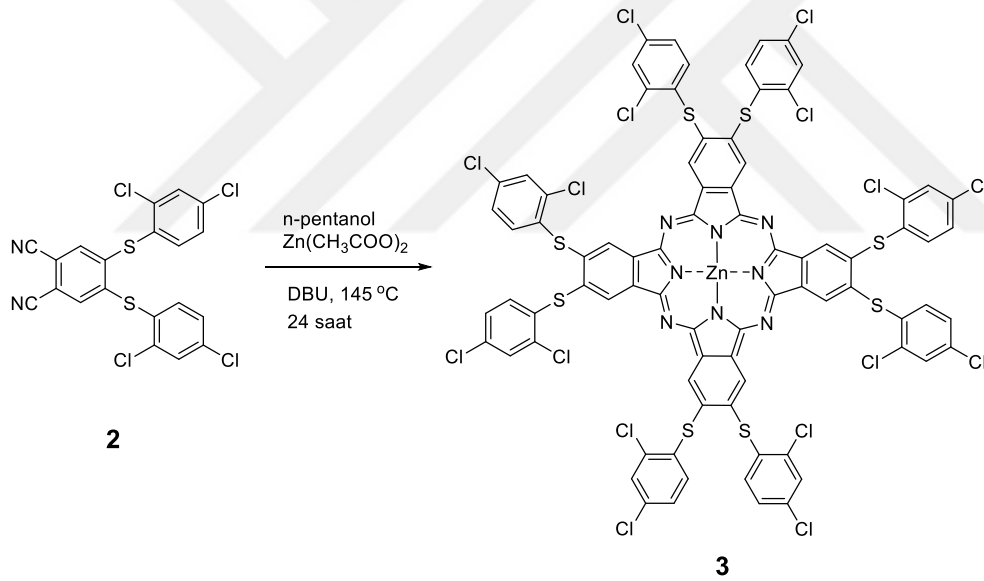
1,0 g (5,07 mmol) 4,5-dikloroftalonitril 20 mL kuru N,N-dimetilformamid içinde azot atmosferi altında çözülür. Üzerine 1,6 mL (12,7 mmol) 2,4-diklorobenzenitiol eklenerek 5 dakika süreyle karıştırılır. Ardından 2,8 g (20 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) 2 saat boyunca porsiyonlar halinde eklenir ve reaksiyon $60^\circ C$ 'de 48 saat azot atmosferinde karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı önce 400 mL buzlu suya dökülüp ardından süzülür bol su ile nötralleşinceye kadar yıkanıp kurutulur. Ele geçen katıya 2:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile krem rengi saf ürün elde edilir. Verim: 1,85 g (% 75), E.N. $156^\circ C$; $C_{20}H_8Cl_4N_2S_2$ (482,22 g/mol); IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3075-3000 (Ar-H), 2230 ($C\equiv N$), 1562, 1548, 1519, 1443, 1221, 1093, 809; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ , ppm: 7,64 (d, 2H, Ar-H), 7,48 (d, 2H, Ar-H), 7,38 (d, 2H, Ar-H), 7,10 (s, 2H, Ar-H); 482,01 $[M]^+$, 445,03 $[M-Cl]^+$ 268,09 $[M-2Cl-C_6H_4Cl_2]^+$.



Şekil 5.1 : 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril sentezi.

5.1.2 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato çinko (II) sentezi (O-ZnPc) (3)

0,2 g (0,42 mmol) 4,5-bis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,02 g (0,10 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve katalitik miktarda DBU ve 1,0 mL n-pentanol içinde azot atmosferinde 145°C 'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır, birkaç defa metanol:su karışımı ile yıkanıp kurutulur. Yeşil renkli madde 3:1 hekzan:THF kullanılarak silika sabit faz üzerinden kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim: 0,16 g (% 77), E.N.> 200°C , $\text{C}_{80}\text{H}_{32}\text{Cl}_{16}\text{N}_8\text{S}_8\text{Zn}$ (1994,25 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3081 (Ar-H), 1594, 1566, 1450, 1367, 1282, 1097, 1030; ^1H NMR (DMSO- d_6): δ , ppm: 7,52 (br s, 8H, Ar-H), 7,46 (br s, 8H, Ar-H,) 7,19 (br s, 16H, Ar-H); UV-Vis (THF): λ_{max} , nm: 366, 706; (klorobenzen): λ_{max} , nm: 372, 713; MS (MALDI-TOF): m/z 1991.60 [M-3H] $^{+}$.

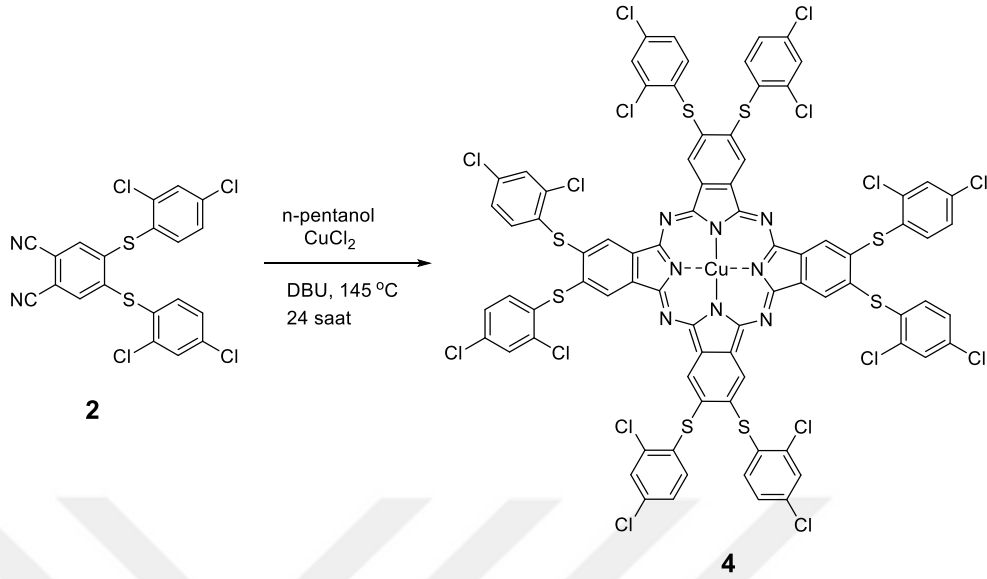


Şekil 5.2 : Okta sübstitüe çinko ftalosiyanimin sentezi.

5.1.3 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır (II) (O-CuPc) (4)

0,2 g (0,42 mmol) 4,5-bis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,01 g (0,10 mmol) CuCl_2 ve katalitik miktarda DBU ve 1,0 mL n-pentanol içinde azot atmosferinde 145°C 'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılıp yıkanıp kurutulur. Yeşil renkli madde sıcak metanol, etanol, aseton ile yıkanıp saflaştırılır. Verim: 0,08 g (% 40), E.N.> 200°C , $\text{C}_{80}\text{H}_{32}\text{Cl}_{16}\text{CuN}_8\text{S}_8$ (1992,42 g/mol). IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3079 (Ar-H),

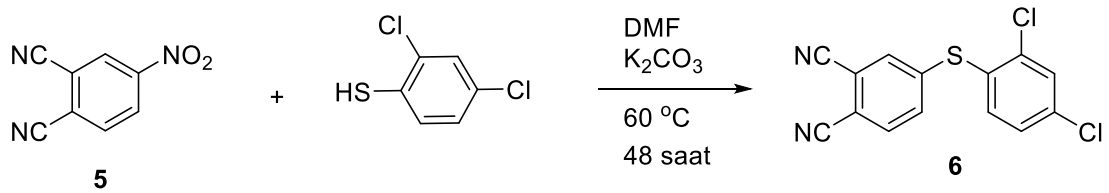
1593, 1566, 1449, 1369, 1097, 1030; UV-Vis (THF): $\lambda_{\max}$, nm 366, 706; (klorobenzen):
 $\lambda_{\max}$, nm: 362, 716; MS (MALDI-TOF): m/z 1992,06 [M]⁺.



Şekil 5.3 : Okta süstitüe bakır ftalosiyanin sentezi.

5.1.4 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril sentezi (6)

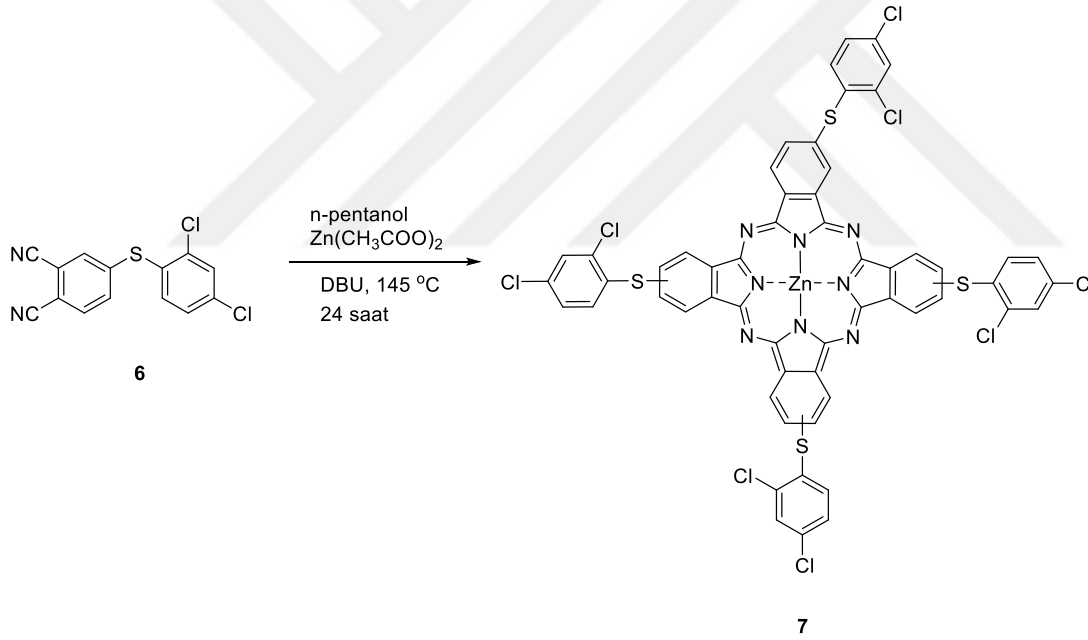
1,0 g (7,2 mmol) 4-nitroftalonitril 30 mL kuru N,N-dimetilformamid içinde azot atmosferi altında çözülür. Üzerine 1,4 mL (10,8 mmol) 2,4-diklorobenzentiol eklenerek 5 dakika süreyle karıştırılır. Ardından 3,0 g (21,6 mmol) potasyum karbonat (K₂CO₃) 2 saat boyunca porsiyonlar halinde eklenir ve reaksiyon 60°C’de 48 saat azot atmosferinde karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı önce 400 mL buzlu suya dökülüp ardından süzülür bol su ile nötralleşinceye kadar yıkanıp kurutulur. Ele geçen katıya 4:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile krem rengi saf ürün elde edilir. Verim: 1,30 g (% 60), E.N. 165,3 °C; C₁₄H₆Cl₂N₂S (303,96 g/mol); IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3091 (Ar-H), 2228 (C≡N), 1580, 1566, 1450, 1370, 1213, 1098, 813; ¹H-NMR (CDCl₃): δ , ppm: 7.65 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (d, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.40 (d, 1H, Ar-H), 7.36 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (s, 1H, Ar-H); GC-MS: m/z 304,04 [M+1]⁺, 269,09 [M-Cl]⁺, 243,13 [M-2Cl]⁺.



Şekil 5.4 : 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril bileşiğinin sentezi.

5.1.5 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyininato çinko (II) (T-ZnPc) (7)

0,2 g (0,65 mmol) 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,03 g (0,16 mmol) of Zn(CH₃COO)₂ ve katalik miktarda (1,8- diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU)) 1,5 mL n-pentanol içerisinde azot atmosferinde 145°C’de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır, birkaç defa metanol ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen yeşil renkli katı kolon kromatografide (sabit faz silika) 3:2 hekzan:THF (hareketli faz) kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,17 g (% 85), E.N.>200°C, C₅₆H₂₄Cl₈N₈S₄Zn (1286,08 g/mol). IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3075 (Ar-H), 1600, 1449, 1368, 1303, 1260, 1096, 1030; ¹H NMR (DMSO-d₆): δ, ppm: 8.82-8.69 (m, 12H, Ar-H), 8.14-8.07 (m, 6H, Ar-H,) 7.53-7.46 (m, 6H, Ar-H); UV-Vis (THF):λ_{max}, nm 358, 683, (Klorobenzen): λ_{max}, nm: 359, 690; MS (MALDI-TOF): m/z 1286,06 [M]⁺.

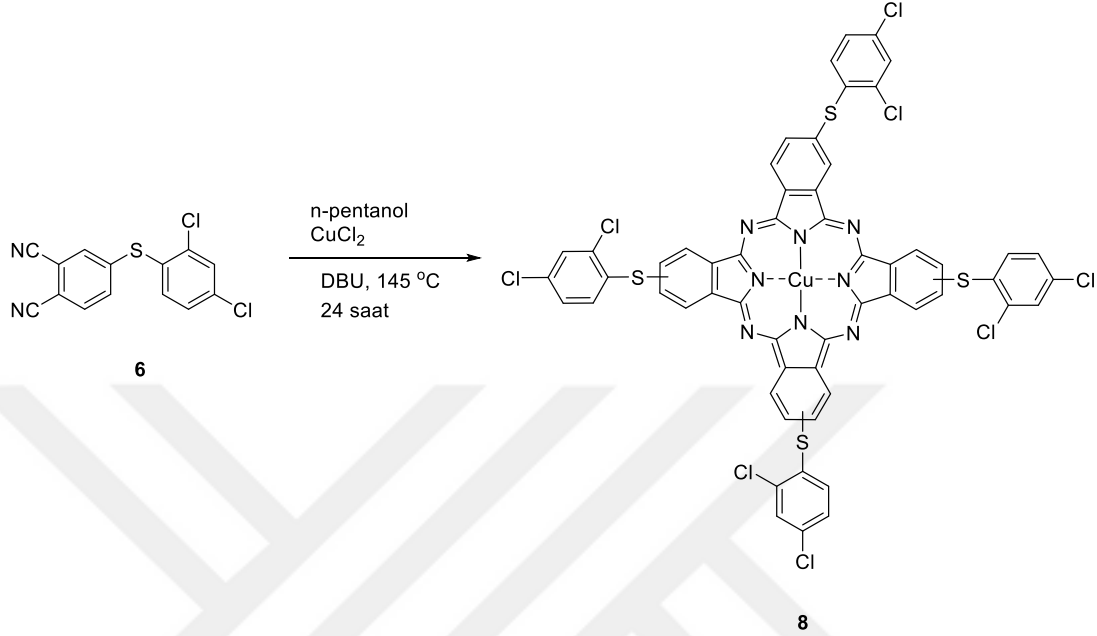


Şekil 5.5 : Periferal tetra sübsitüe çinko ftalosiyanın sentezi.

5.1.6 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyininato bakır (II) (T-CuPc) (8)

0,2 g (0,65 mmol) 4-((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,02 g (0,16 mmol) of CuCl₂ ve katalitik miktarda DBU 1,5 mL n-pentanol içerisinde azot atmosferinde 145°C’de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır ve birkaç defa metanol ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen yeşil renkli katı kolon kromatografisinde

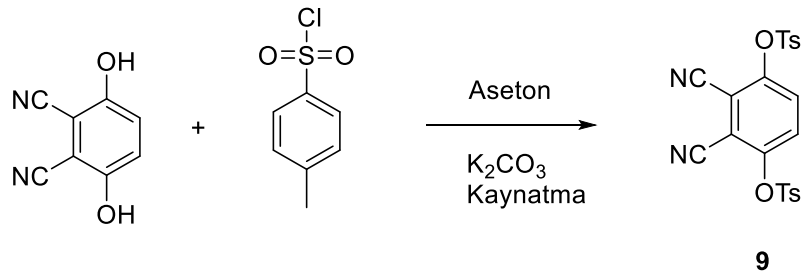
(sabit faz silika) THF:hekzan (10:3) (hareketli faz) kullanılarak saflaştırılır. Verim: 0,11 g (% 57), E.N.>200°C, C₅₆H₂₄Cl₈CuN₈S₄ (1284,25 g/mol) IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3079 (Ar-H), 1590, 1566, 1449, 1369, 1097, 1030; UV-Vis (THF): $\lambda_{\max}$, nm 350, 683; (klorobenzen): $\lambda_{\max}$, nm: 349, 691; MS (MALDI-TOF): m/z 1284,11 [M]⁺.



Şekil 5.6 : Periferel tetra sübsitüe bakır ftalosiyenin sentezi.

5.1.7 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril (9) [245]

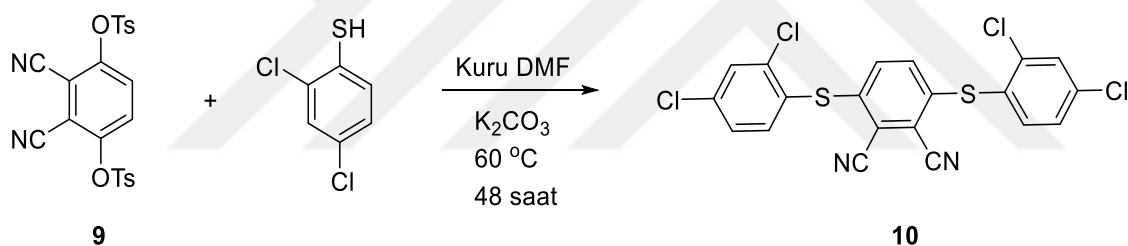
1 g (6,25 mmol) 3,6-dihidroksiftalonitril (2,3-disiyanohidrokinon) 15 ml aseton içinde çözülür ve üzerine 4.75 g (25 mmol) p-toluensulfonilklorür eklenir. Ardından 5,17 g (37 mmol) potasyum karbonat (K₂CO₃) ilave edilerek kaynama sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırılır. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı buzlu suya ilave edilerek ürünün çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülüp bol su ile yıkanıp kurutulur. Beyaz renkli ürün 2:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Verim: 2,6 g (% 89), IR ($\nu_{\max}$, cm⁻¹): 3077 (Ar-H), 2972-2928 (Alifatik-CH), 2240(C≡N), 1594, 1466, 1379, 1235, 1190.



Şekil 5.7 : 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril sentezi.

5.1.8 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10)

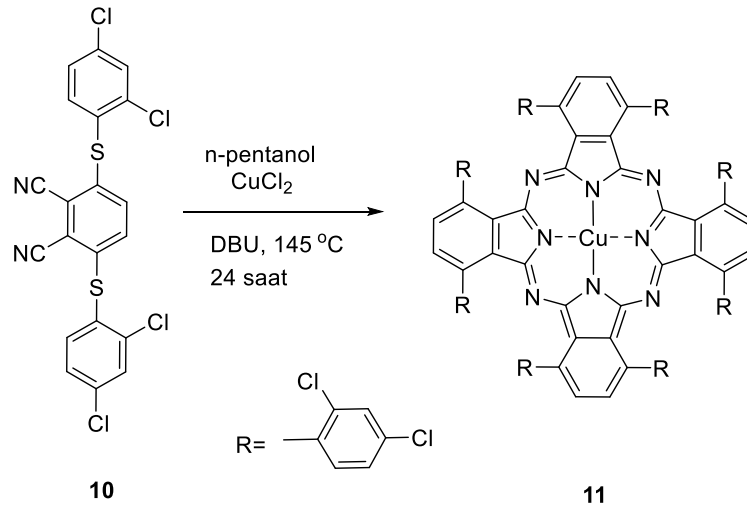
0,5 g (1,0 mmol) 3,6-bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril 15 mL kuru N,N-dimetilformamid içinde azot atmosferi altında çözülür. Üzerine 0,4 mL (3,0 mmol) 2,4-diklorobenzentiol eklenerek 5 dakika süreyle karıştırılır. Ardından 0,82 g (6,0 mmol) potasyum karbonat (K_2CO_3) 2 saat boyunca porsiyonlar halinde eklenir ve reaksiyon $60^\circ C$ 'de 48 saat azot atmosferinde karıştırılmaya devam edilir. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı önce 400 mL suya dökülüp ardından DCM ile ekstrakte edilir. Toplanan organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden kurutulup çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Ele geçen katıya 1:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile kremi renkte ürün elde edilir. Verim: 0,15 g (% 30); $C_{20}H_8Cl_4N_2S_2$ (482,22 g/mol); IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3076 (Ar-H), 2225 ($C\equiv N$), 1567, 1551, 1446, 1369, 1094, 1027; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ , ppm: 7,56 (d, 2H, Ar-H), 7,51 (d, 2H, Ar-H), 7,33 (dd, 2H, Ar-H), 7,03(s, 2H, Ar-H).



Şekil 5.8 : 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril sentezi.

5.1.9 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktakis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalosiyanimato bakır (II) (NO-CuPc) (11)

0,10 g (0,20 mmol) 3,6-bis((2,4-diklorofenil)tiyo)ftalonitril, 0,007 g (0,051 mmol) of $CuCl_2$ ve katalitik miktarda DBU 1 mL n-pentanol içerisinde azot atmosferinde $145^\circ C$ 'de 24 saat karıştırılır. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına metanol ilave edilerek ürünün katı halde çökmesi sağlanır. Oluşan çökelti santrifüj ile ayrılır, birkaç defa metanol:su karışımı ile yıkanıp kurutulur. Elde edilen yeşil renkli katı kolon kromatografide (sabit faz silika) hekzan:THF (3:2) (hareketli faz) kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 0,02 g (%20), E.N.> $200^\circ C$, $C_{80}H_{32}Cl_{16}CuN_8S_8$ (1992,42 g/mol) IR (ν_{max} , cm^{-1}): 3075 (Ar-H), 1567, 1449, 1369, 1219, 1139, 1095; UV-Vis (THF): λ_{max} , nm 351, 763; MS (MALDI-TOF): m/z 1992,68 [M]⁺.



Şekil 5.9 : Non-periferal okta substitüe bakır ftalosiyanin sentezi.

5.2 Elektrokimyasal Ölçümler

Sentezlenen ftalosiyaninlerin (3, 4, 7, 8) döngüsel voltametrik (CV) ölçümleri, Gamry marka 600 model potansiyostat/galvanostat/ZRA elektrokimyasal iş istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV analizleri için, tetrabutilamonyum perklorattan oluşan bir 0,1 M derişimde diklorobenzen çözeltisi hazırlanmış ve geleneksel üç-elektrot sistemi kullanılmıştır. Bunlar 0.071 cm² yüzey alanına sahip camsı karbon çalışma elektrodu, platin tel karşı elektrot ve doymuş kalomel referans elektrodu, içtandart olarakta ferrosen kullanılmıştır.

5.3 Perovskit Güneş Hücresinin Üretimi

5.3.1 Konvansiyonel (n-i-p) tip perovskit güneş pili üretimi

- FTO camlar (2cm×2cm) kaplamadan önce, ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca deiyonize su, aseton ve izopropil alkolle (IPA) temizlenir. Ardından, yüzeydeki organik kirleticileri tamamen uzaklaştırmak amacıyla 20 dakika boyunca UV-Ozon temizleme sisteminde tutulur. Daha sonra FTO elektrotunun bir tarafını örtmek için sarı bant (Cu folyo) kullanılır.

- ETL tabakasını hazırlamak için iki tip TiO₂ çözeltisi (kompakt (c-TiO₂) ve mezoporus (m-TiO₂)) kullanılır. İlk olarak, 0,4 mL TiCl₄ ve 0,4 mL susuz etanol karıştırılır ve c-TiO₂ çözeltisi 30 dakika vorteksleme usulüyle hazırlanmış olur. İnce film PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle kaplanır ve 10 dakika 125°C'de kalsine edilir. İkinci olarak, 125 mg TiO₂ macunu, 0,5

mL 1-propanol ve 110 μ L terpineol ile karıştırılır ve 30 dakika boyunca vorteksleme yöntemi ile hazırlanır. İnce film CA filtresi kullanılarak 20 saniye boyunca 4000 rpm' de dönel kaplama yöntemiyle ve 10 dakika boyunca 125°C'de kalsine edilerek c-TiO₂ tabakası üzerinde oluşturulur. Bundan sonraki aşamada sarı bant çıkarılır ve camlar 2 saat boyunca 500°C'de fırında sinterlenir.

- Perovskit tabakası için, 461 mg PbI₂ ve 159 mg CH₃NH₃I, 0,64 mL DMF ve 71 μ L DMSO içerisinde çözülür. Sarı renkli çözelti glove box içerisinde 2 saat karıştırılır. Perovskit ince filmi, PTFE filtresi kullanılıp son 7 saniyede 100 μ L antisolvent (klorobenzen) damlatılarak 4000 rpm'de kaplanır ve 100°C'de 10 dakika kalsine edilerek m-TiO₂ tabakası üzerinde oluşturulur.

- Referans HTL olarak, 56 mg Spiro-OMeTAD ve dopant malzemeleri 5,8 mg Li-TFSI ve 33,8 μ L tBP çözeltisi hazırlanır ve glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 20 saniye boyunca 2500 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle perovskit tabakası üzerinde oluşturulmuştur. Bundan sonra hücrenin bir tarafı FTO elektrotu ortaya çıkarmak için kazınır.

- Son olarak, 80 nm Au elektrotu, termal buharlaştırma ile oluşturulur.

5.3.2 Ters çevrilmiş (p-i-n) tipi perovskit güneş pili üretimi

- ITO camlar (2cm×2cm) kaplamadan önce, ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca deiyonize su, aseton ve IPA temizlenir. Ardından, yüzeydeki organik kirleticileri tamamen uzaklaştırmak amacıyla 20 dakika UV-Ozon temizleme sisteminde tutulur. Daha sonra FTO elektrotunun bir tarafını örtmek için Cu folyo kullanılır.

- Referans HTL olarak, PEDOT:PSS (CLEVIOS™ HTL Solar) çözeltisi kullanılır. İnce film, CA filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO substratı üzerinde oluşturulur. Hazırlanan hücreler 10 dakika boyunca vakumda tavlınır.

- Perovskit tabakası için, 218,3 mg PbI₂ ve 82,8 mg MAI, 0,35 mL DMF ve 0,15 mL DMSO içerisinde çözündürülür ve sarı renkli çözelti glove-box içerisinde 2 saat karıştırılır. Çözelti iki aşamada PTFE filtresi kullanılarak dönel kaplama yöntemiyle kaplanarak HTL üzerinde oluşturulur. 3000 rpm'de 40 s ve son 5 saniye içinde 70 μ L antisolvent (klorobenzen) damlatılarak 5000 rpm'de 5 s boyunca kaplanır. Daha sonra camlara 10 dakika boyunca 95°C'de kalsinasyon yapılır.

-ETL hazırlamak için 30 mg PC₆₁BM ve 1 mL klorobenzen glove box içerisinde 3 saat karıştırılır ve hazırlanan çözelti 1500 rpm'de 30 saniye boyunca perovskit katmanının üzerine PTFE filtresi kullanılarak döndürülerek kaplanır. Bundan sonra hücrenin bir tarafı ITO elektrotu ortaya çıkarmak için kazınır.

Son olarak, 100 nm Al elektrotu, termal buharlaştırma ile kaplanır.

-Elde edilen HTL malzemelerinin düşük miktarından dolayı, ticari ürün (sübstitüentsiz ZnPc) kullanılarak pil optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

-Güneş hücrelerinin $J-V$ özellikleri, bir LCS-100 serisi küçük alan güneş simülatörü kullanılarak ölçülmüştür. Güneş pili performansı, 100 mWcm^{-2} ışınlama yoğunluğuna sahip bir air mass 1.5 Global (AM 1.5 G) koşulları kullanılarak test edilmiştir.





6. SONUÇLAR

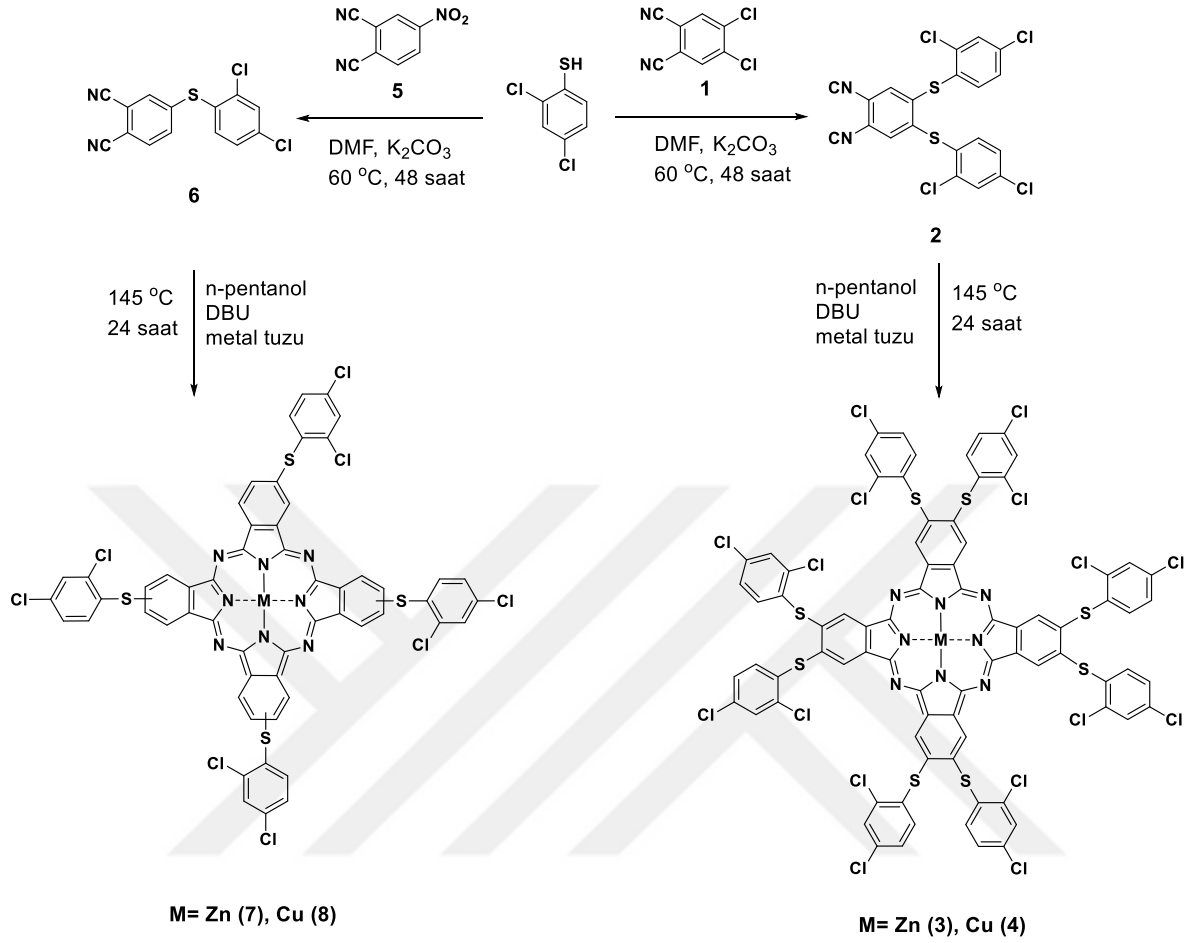
6.1 Sentez ve Karakterizasyon

Bu tez çalışmasında periferel pozisyonlarında diklorobenzentiyol grupları taşıyan periferel okta (3, 4) ve tetra süstitüe (7, 8) çinko ve bakır ftalosiyeninler ile non-periferel okta süstitüe bakır ftalosiyenin (11) sentezi, karakterizasyonu ve boşluk taşıyıcı malzeme olarak perovskit güneş pillerinde kullanımına yönelik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamında, ilk olarak 4,5-bis[(2,4-dikloro)feniltiy]ftalonitril (2), 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) ve 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiy]ftalonitril (10) başlangıç maddeleri hazırlanmıştır. Sentezlenen ftalonitril bileşiklerinin (2, 6, 10) çinko ve bakır tuzları ile DBU varlığında 1-pentanol içerisindeki reaksiyonundan metalli ftalosiyenlere (3, 4, 7, 8, 11) geçilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen tüm bileşiklerin (2-11) yapıları ¹H-NMR, FT-IR, GC-MS ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiy]ftalonitril (2) bileşiği, 4,5-dikloroftalonitrilin (1) 2,4-diklorobenzentiyol ile DMF içerisinde K₂CO₃ varlığındaki reaksiyonundan sentezlenmiştir (Şekil 6.1). Krem rengi ürün 2:1 DCM: hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve % 75 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda aromatik gerilme titreşimleri 3075-3000 cm⁻¹'de, C≡N gerilmesi ise 2230 cm⁻¹'de gözlenmiştir. CDCl₃ içerisinde alınan ¹H-NMR spektrumunda yapıya ait aromatik protonlar 7,64; 7,48 ve 7,38 ppm'de dublet 7,10 ppm'de ise singlet olarak tespit edilmiştir. Bileşiğin GC-MS spektrumunda moleküler iyon 482,01'de yapıyı destekler niteliktedir.

Tezdeki diğer başlangıç maddesi olan 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6), 2 bileşiğine benzer bir yöntem ile bu kez 4-nitroftalonitrilin (5) 2,4-diklorobenzentiyol ile reaksiyonundan hazırlanmıştır (Şekil 6.1). Ürün, 4:1 DCM:hekzan karışımında (sabit faz silika) yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve % 60 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda 3091 cm⁻¹'de aromatik CH gerilmesi, 2228 cm⁻¹'de de C≡N gerilmesi tespit edilmiştir. Bileşiğin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 7.65 ppm'de singlet, 7.64; 7.56; 7.40 ve 7.36 ppm'

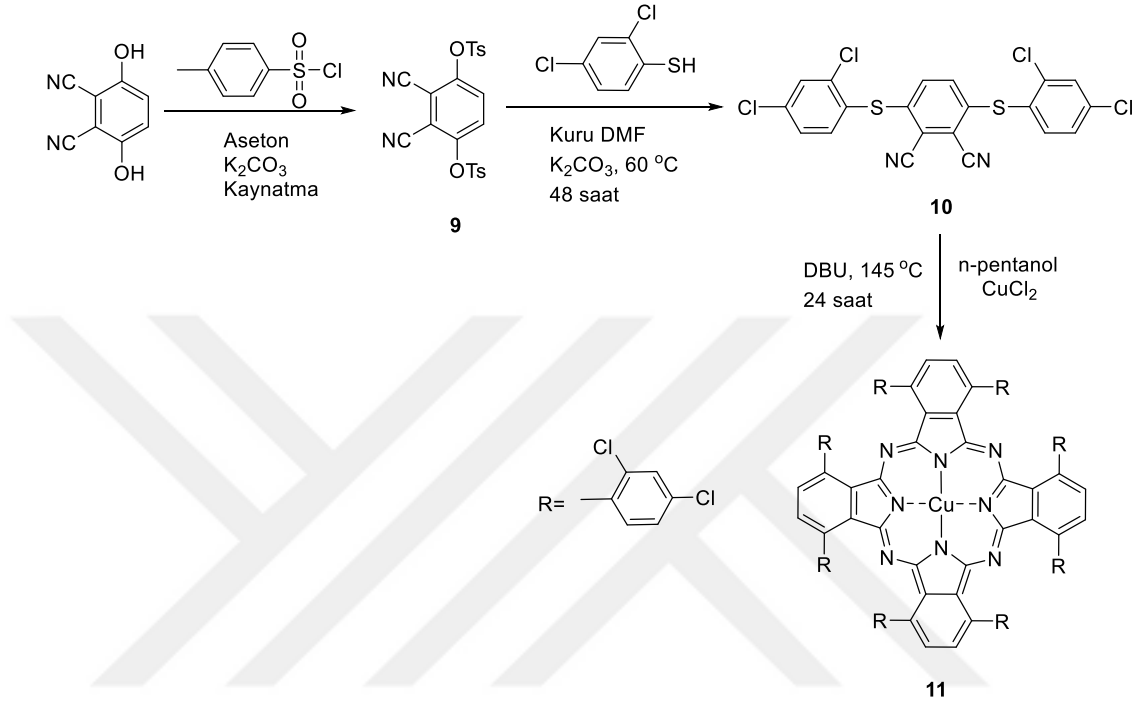
de dublet, 7.35 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. GC-MS spektrumunda moleküler iyon piki 304,04'de elde edilmiştir.



Şekil 6.1 : Periferel okta ve tetra süstitüe ftalosiyeninler ve başlangıç maddeleri.

Tezdeki bir diğer başlangıç maddesi olan 3,6- bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) ticari olarak satın alınan 3,6-dihidroksiftalonitrilden iki kademede hazırlanmıştır (Şekil 6.2). İlk kademede 3,6-dihidroksiftalonitrilin -OH grupları *p*-toluensulfonilklorür (tosil) kullanılarak tosillenmiş ve 3,6-bis(4'-metilfenilsulfoniloksi)ftalonitril (9) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon aseton içerisinde K_2CO_3 varlığında gerçekleştirilmiştir. Oluşan bileşiğin IR spektrumunda 2972-2928 cm^{-1} 'de alifatik-CH gruplarına ait gerilme titreşimlerinin gözlenmesi tosil gruplarının bağlandığını göstermektedir. İkinci kademede tosil bağlı bileşiğin (9) 2,4-diklorobenzenitiyol ile K_2CO_3 varlığında kuru DMF içerisindeki süstitüsyon reaksiyonundan 3,6-bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) elde edilmiştir. 10 bileşiğin IR spektrumunda alifatik gerilme titreşimleri kaybolurken, 3076 cm^{-1} 'de aromatik ve 2225 cm^{-1} 'de $C\equiv N$ gruplarına ait titreşimler tespit edilmiştir. Buda

sübstitüsyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Silika jel sabit faz üzerinden 1:1 DCM: hekzan yürütücüsü ile yapılan kolon kromatografisi saflaştırılan ürün % 30 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin dötoro-kloroform içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda ise aromatik protonlar 7,56; 7,51; 7,33 ve 7,03 ppm'de yapıyı doğrulayacak şekilde gözlenmiştir.



Şekil 6.2 : Non-periferal okta sübstitüe bakır ftalosiyeninler ve başlangıç maddesi.

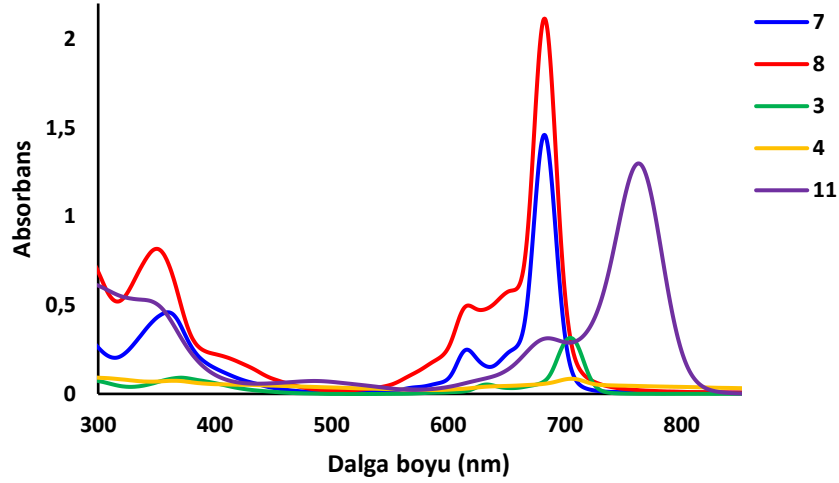
Metalli ftalosiyeninler, ftalonitrillerin yüksek kaynama noktalı bir çözücü içerisinde DBU gibi bir baz varlığındaki reaksiyonundan elde edilirler. Tez kapsamındaki metalli ftalosiyeninler (3, 4, 7, 8, 11), dinitril bileşiklerinin (2, 6 veya 10 numaralı) uyum metal tuzları ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve CuCl_2) ile DBU varlığında n-pentanol içerisinde 145°C 'de 24 saatlik reaksiyonundan hazırlanmıştır (Şekil 6.1 ve Şekil 6.2). Periferel okta sübsitüe çinko ve bakır ftalosiyeninler (3, 4) 2 numaralı ftalonitril bileşiğinden, periferel tetra sübstitüe ftalosiyeninler (7, 8) 6 numaralı ftalonitril bileşiğinden ve non-periferel bakır ftalosiyenin (11) ise 10 numaralı ftalonitrilden hazırlanmıştır. Elde edilen ftalosiyeninler uygun çözücüler ile çöktürölüp ayrıldıktan sonra 3, 7, 8 ve 11 numaralı ftalosiyeninler kromatografik yöntemlerle, 4 numaralı bakır ftalosiyenin ise yıkamalarla saflaştırılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen ftalosiyeninler tetrahidrofuran (THF), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO) ve klorobenzende çözünmektedir.

Sentezlenen metalli ftalosiyenin (3, 4, 7, 8, 11) IR spektrumları birbirine benzemektedir. Spektrumlar incelendiğinde, başlangıç bileşiğinin (2, 6 veya 10 numaralı) $C\equiv N$ gruplarına ait yaklaşık 2228 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimlerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum siklotetramerizasyonların gerçekleştiğinin en önemli kanıtıdır. Elde edilen metalli ftalosiyenin IR spektrumlarında aromatik CH gerilmeleri $3081\text{-}3075\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir.

Okta süstitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşiğinin DMSO- d_6 içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda hem Pc halkasına hem de süstitüe gruplara ait 32 adet aromatik proton $7,52$; $7,46$ ve $7,19\text{ ppm}$ 'de broad singlet olarak tespit edilmiştir. Tetra süstitüe çinko ftalosiyenin (7) bileşiğinin yine DMSO- d_6 içerisinde alınan 1H -NMR spektrumunda 24 adet aromatik proton $8,82\text{-}7,46\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin 1H -NMR pikleri, başlangıç maddelerinin 1H -NMR piklerine kıyasla daha geniştir ve sinyaller daha zayıftır. Paramanyetik merkez atomdan dolayı tezde sentezlenen bakır ftalosiyenlere (4, 8, 11) 1H NMR ölçümü yapılmamıştır.

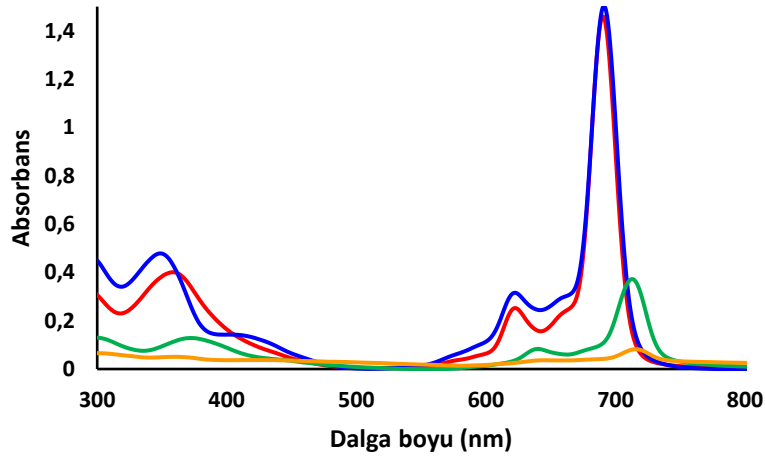
Tez çalışmasında sentezlenmiş olan metalli ftalosiyenin (3, 4, 7, 8, 11) kütle spektrumları alınmış ve karakteristik moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z = 1991,60$ $[M-3H]^+$ (3), $m/z = 1992,06$ $[M]^+$ (4), $m/z = 1286,06$ $[M]^+$ (7), $m/z = 1284,11$ $[M]^+$ (8) ve $m/z = 1992,60$ $[M]^+$ (11)'de tespit edilmiştir.

Ftalosiyenler UV-Vis spektrumunda karakteristik iki pike sahiptirler. Bunlar $300\text{-}400\text{ nm}$ arasındaki B bandı ve $600\text{-}750\text{ nm}$ aralığındaki Q bandıdır ($\pi \rightarrow \pi^*$, HOMO $\rightarrow$ LUMO). Ftalosiyenlerin periferel veya non-periferel konumlarından bağlanan süstitüentler onların absorpsiyonlarını etkileyebilmektedir. Bu tez kapsamında elde edilen ftalosiyenler (3, 4, 7, 8, 11) aromatik süstitüentler nedeniyle THF, klorobenzen, DMF ve DMSO gibi sınırlı sayıda çözücünde çözölmektedirler. Bileşiklerin (3, 4, 7, 8, 11) THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumunda Q bandları sırasıyla 706 (3), 706 (4), 683 (7), 683 (8) ve 763 (11) nm 'de gözlenirken B bandları $351\text{-}366\text{ nm}$ aralığında tespit edilmiştir (Şekil 6.3). Periferel okta süstitüe ftalosiyenlerin (3, 4) Q bandı, periferel tetra süstitüe Pc'lerin (7, 8) Q bandına göre yaklaşık $10\text{-}15\text{ nm}$ kadar kırmızıya kaymıştır. Ancak en çok kayma non-periferel süstitüe bakır ftalosiyenin (11) Q bandında gözlenmiştir. 11 bileşiğinin Q bandı periferel süstitüe olan ftalosiyenlere (3, 4, 7, 8) göre yaklaşık $58\text{-}70\text{ nm}$ kırmızıya kaymıştır. Ftalosiyen halkasının α -pozisyonundan süstitüsüyonu, HOMO-LUMO boşluğunu düşürerek kırmızıya kaymaya neden olmaktadır.



Şekil 6.3 : 3, 4, 7, 8, 11 numaralı ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M, THF).

3, 4, 7, 8 numaralı çinko ve bakır ftalosiyanınların ayrıca klorobenzen içerisinde de UV-Vis spektrumları alınmış ve B ve Q bandları ZnPc (3) için 372, 713 nm, CuPc (4) için 362, 716 nm, ZnPc (7) için 359, 690 nm ve CuPc (8) için 349, 691 nm’de tespit edilmiştir (Şekil 6.4).

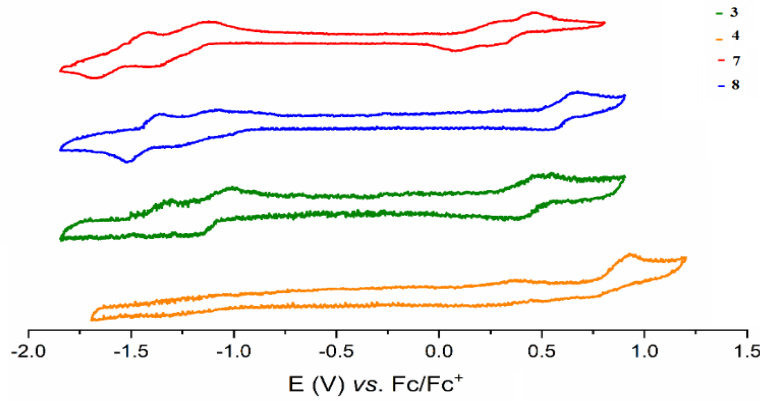


Şekil 6.4 : Periferel okta ve tetra sübstitüe ftalosiyanınların UV-Vis spektrumu (6×10^{-6} M, klorobenzen).

6.2 Elektrokimyasal ölçümler

Tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanınların güneş pillerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanımına yönelik özelliklerin incelenmesi de amaçlanmıştır. Bu nedenle periferel okta (3, 4) ve tetra süzbstitüe (7, 8) çinko ve bakır

ftalosiyeninlerin elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Çünkü eğer boşluk taşıyıcı malzemenin HOMO enerji seviyesi, perovskitin değerlik bandından biraz yüksekse ve LUMO seviyesi iletim bandından oldukça yüksekse, HTM malzemesi boşlukları etkili bir şekilde taşıyabilir ve elektronları bloke edebilmektedir. 3, 4, 7, 8 bileşiklerinin döngüsel voltametri ölçümlerine yapılmış (Şekil 6.5) ve ölçümlere ait değerler Çizelge 6.1’de verilmiştir. HOMO seviyeleri, oksidasyon potansiyelinin başlangıç değerlerinden -5.05 eV (3), -5.37 eV (3), -4.90 eV (7) ve -5.25 eV (8) olarak bulunmuştur. Bu değerlerin perovskitin değerlik bandından daha pozitif olması, ftalosiyeninlerin boşlukların perovskitten çıkarılması ve taşınmasında uygun olacağını göstermiştir.



Şekil 6.5 : 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyeninlerin siklik voltammogramları (klorobenzen içinde Fc/Fc^+ 'ya karşı 0,1 M Bu_4NClO_4 ile ölçülmüştür).

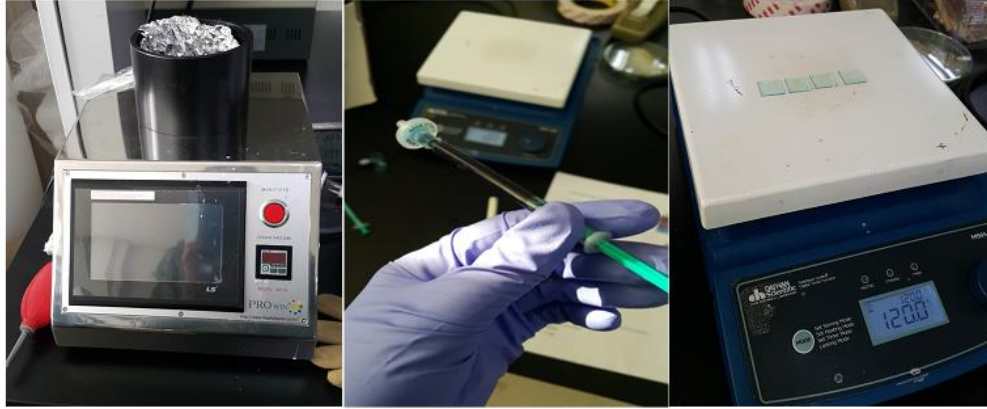
Çizelge 6.1: 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyeninlerin elektrokimyasal parametreleri.

Pc	E_2^{red} [V]	E_1^{red} [V]	E_1^{Ox} [V]	E_2^{Ox} [V]	E_g^a [eV]	HOMO ^b [eV]	LUMO ^c [eV]
3	-	-1.15	0.39	-	1.68	-5.05	-3.37
4	-	-	0.75	-	1.67	-5.37	-3.70
7	-1.60	-1.27	0.13	0.34	1.73	-4.90	-3.17
8	-1.45	-1.23	0.55	-	1.71	-5.25	-3.54

^a E_g , $E_g = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$ kullanılarak λ_{onset} 'ten (absorpsiyon başlangıç dalga boyu) bulunur. ^bHOMO, ilk oksidasyon potansiyellerinin başlangıç değerlerinden bulunur. $\text{HOMO} = -(4,8 + E_{1/2})$ (Fc/Fc^+ 'ya karşı); bu denklemde, 4,8 eV, ferrosen/ferrosenyum çiftinin vakum seviyesinin altındaki enerji seviyesidir. ^c $\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g$.

6.3 Ftalosiyenin Bazlı HTM İnce Film Çalışmaları

Güneş hücrelerinin üretiminden önce sentezlenen ftalosiyeninlerin ince film oluşturma özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda yaygın olarak kullanılan dönel kaplama yöntemi ile ITO altlık üzerine kaplanan Pc çözeltileri daha sonrasında ısıtıl işlemle tavlantmıştır. Şekil 6.6’da gösterilen dönel kaplama sistemi Pc ince filmlerini oluşturmak için uygun bir metottur. Çözeltiyi homojen ve düzgün kaplamak için kaplama hızı ve süresi optimum film kalitesini sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. İnce film oluşturma çalışmalarında en uygun ince film oluşumunu sağlayan 30 saniye süre ve 3000 rpm dönme hızı HTL çalışmaları için optimum koşul olarak seçilmiştir.

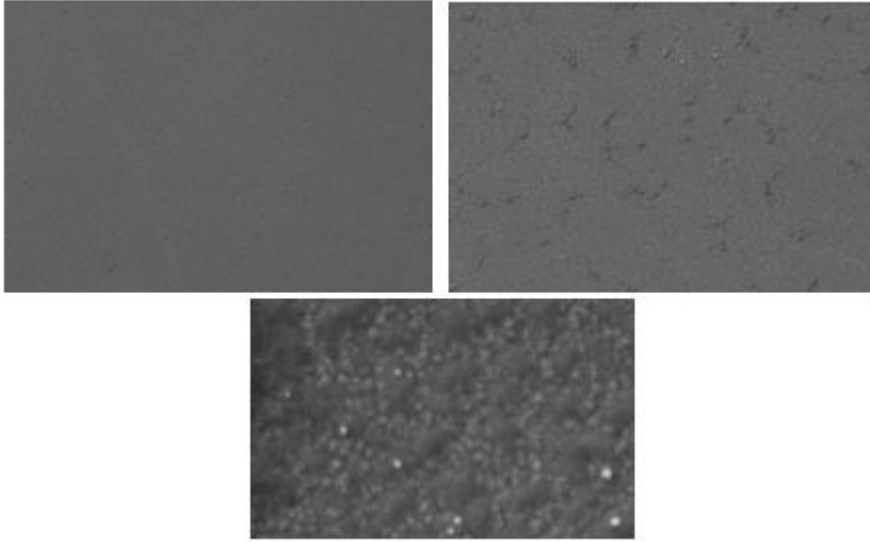


Şekil 6.6 : Kullanılan dönel kaplama sistemi, Pc çözeltisi uygulaması ve tavlantması.

Pc çözeltilerini hazırlamak için perovskit hücre üretiminde yaygın olarak kullanılan klorobenzen çözücüsü kullanılmıştır. Bu çözücü dönel kaplama yöntemiyle oluşturulan ince filmlerde homojen bir yüzey oluşturması nedeniyle tercih edilmektedir. Diğer çözücülerle (THF, DCB) yapılan denemelerde dönel kaplamadan sonra ITO cam yüzeyinde gözle görülür damlacıklar ve çözücü izi olduğu görülmüştür. Bu kapsamda kullanılacak olan çözeltiler, 36 mg Pc bileşiğinin 1 mL klorobenzende çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çözelti hazırlanırken bir balık yardımıyla magnetik karıştırıcı üzerinde 2 saat süreyle karıştırma yapılmıştır. Ardından çözeltiler 1 mL’lik şırıngalara çekilerek PTFE filtre ile ITO cam yüzeyine yayılmıştır. 3000 rpm hızla döndürüp 30 saniye süreyle kaplanan ince filmler ısıtıcı üzerine alınarak 120°C’de 20 dakika süreyle tavlantmıştır. Hazırlanan ince filmlerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri yapılarak aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

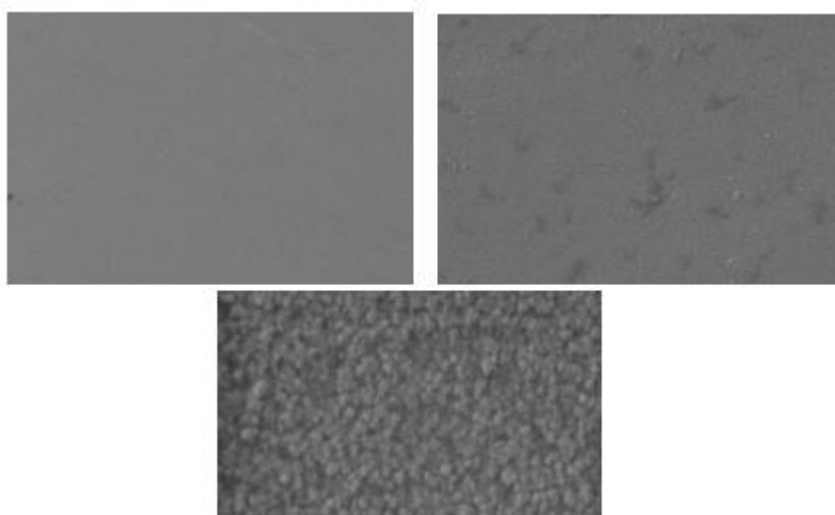
6.3.1 SEM ölçümü sonuçları

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ince filmlerin farklı büyüklükte görüntüleri alınmıştır. Okta süstitüe çinko ftalosiyanınin (O-ZnPc) (3) ince filmin yüzeyinde bir desen oluşmadığı ancak nano boyutta tanecik yapılarının oluştuğu ve bazı aglomerasyonlar sonucu oluşan tabakaların belirginleştiği görülmüştür (Şekil 6.7).



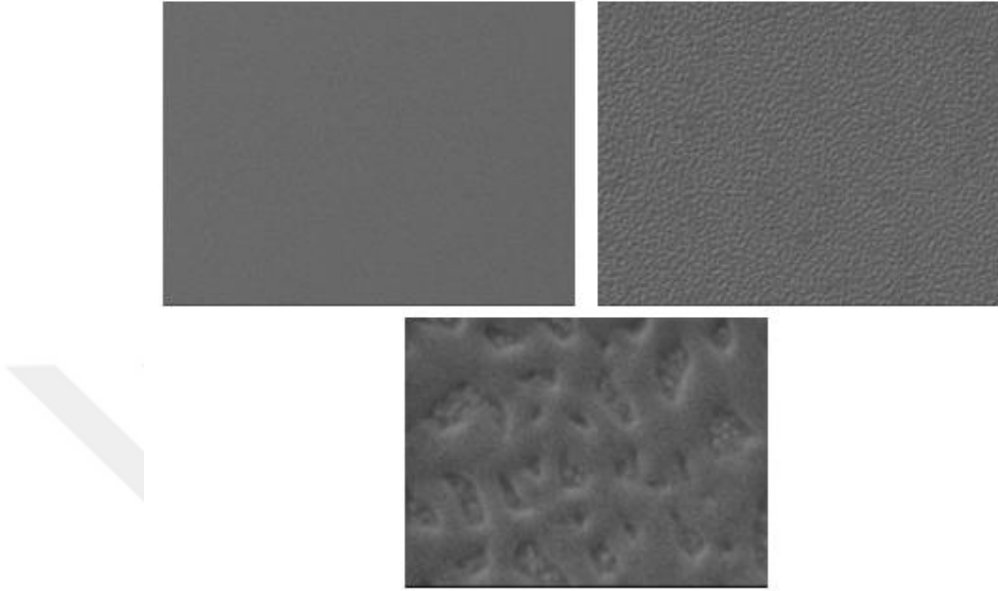
Şekil 6.7 : O-ZnPc (3) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri.

Okta süstitüe bakır ftalosiyanın (O-CuPc) (4) ile üretilen ince filmde ise (Şekil 6.8) benzer tanecikli yapının görüldüğü ancak mikron seviyesindeki görüntülerde aglomerasyonun biraz azaldığı tespit edilmiştir. Nano boyutta tanecikli yapının O-CuPc’de daha yoğun olduğu ve O-ZnPc’de görülen adacıkların olmadığı gözlenmiştir.



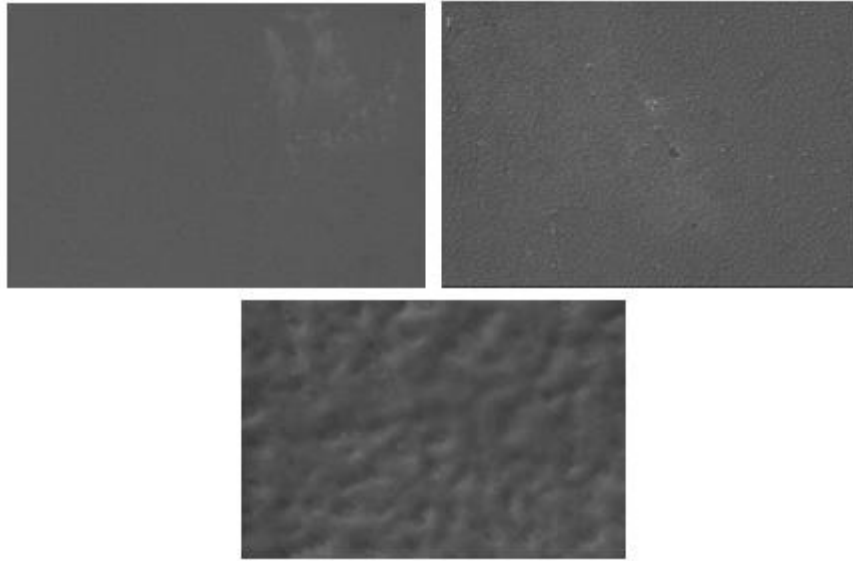
Şekil 6.8 : O-CuPc (4) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri.

Şekil 6.9’de görüldüğü gibi 7 numaralı tetra sübstitüe çinko ftalosiyenin (T-ZnPc) ile oluşturulan ince filmi oldukça homojen bir yüzeye sahiptir. Nano boyuta inildiğinde delikli bir desen oluşturmuş ve bu desenin de homojen şekilde dağılmış olduğu görülmektedir.



Şekil 6.9 : T-ZnPc (7) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri.

8 numaralı tetra sübstitüe bakır ftalosiyenin (T-CuPc) görüntülerine bakıldığında (Şekil 6.10), T-ZnPc (7)’de elde edilen ince filme benzer bir film elde edildiği görülmektedir.



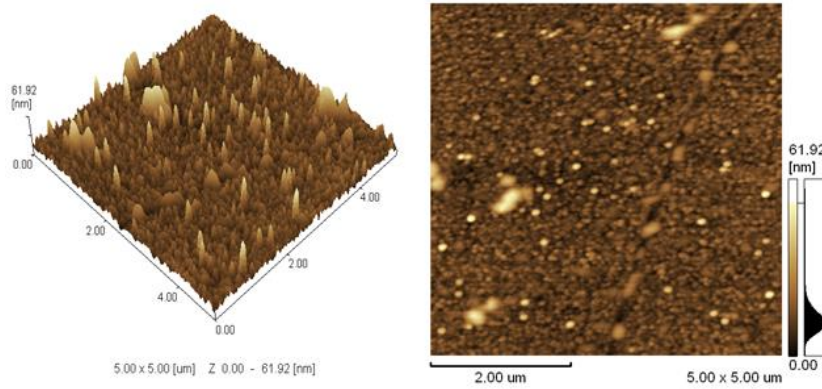
Şekil 6.10 : T-CuPc (8) ince filminin 1, 10, 100 KX büyüklükteki SEM görüntüleri.

SEM görüntülerini genel olarak değerlendirildiğinde; ince filmlerin hepsi homojen ve düzgün bir şekilde ITO cam yüzeyine kaplanmış ve ince film oluşturmada bir sorun yaşanmamıştır. Tetra ve okta sübstitüe Pc'lerin ince filmleri arası belirgin yüzey farklılıkları gözlenirken, Zn ve Cu metalleri değiştiğinde önemli bir fark oluşturmadığı söylenebilir.

6.3.2 AFM ölçümü sonuçları

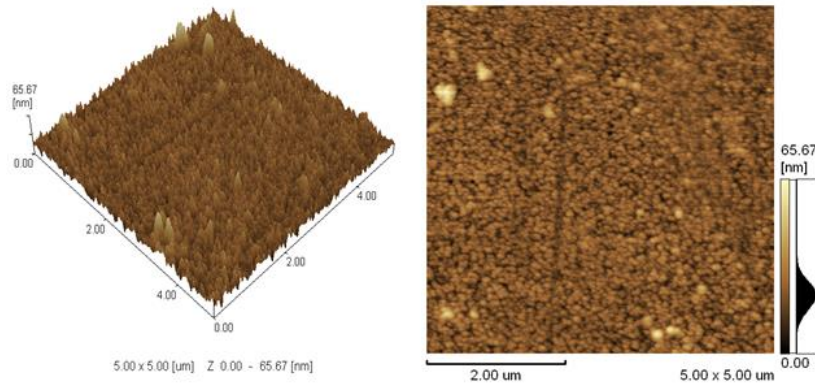
Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile yapılan ölçümlerle, üretilen ince filmlerin yüzey pürüzlülükleri belirlenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü değeri root-mean-square (RMS) ile ifade edilmektedir ve nm cinsinden sonuç verilmektedir.

AFM ölçümlerinde O-ZnPc (3) için yüzey pürüzlülüğü 6,3 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.11).



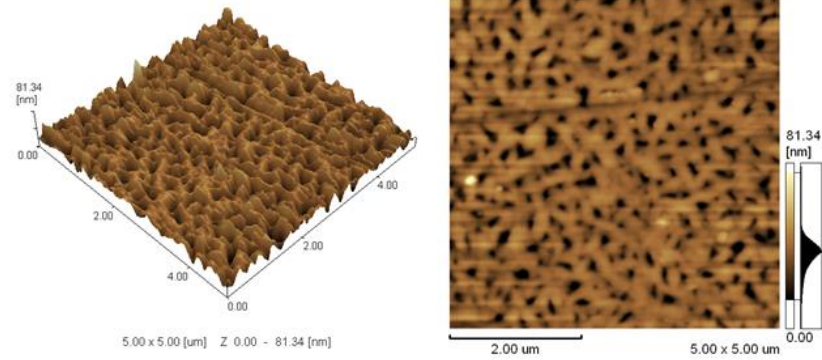
Şekil 6.11 : O-ZnPc (3) ince filminin AFM görüntüsü.

O-CuPc (4) ince filminin yüzey pürüzlülüğü ise 5,8 nm'dir (Şekil 6.12).



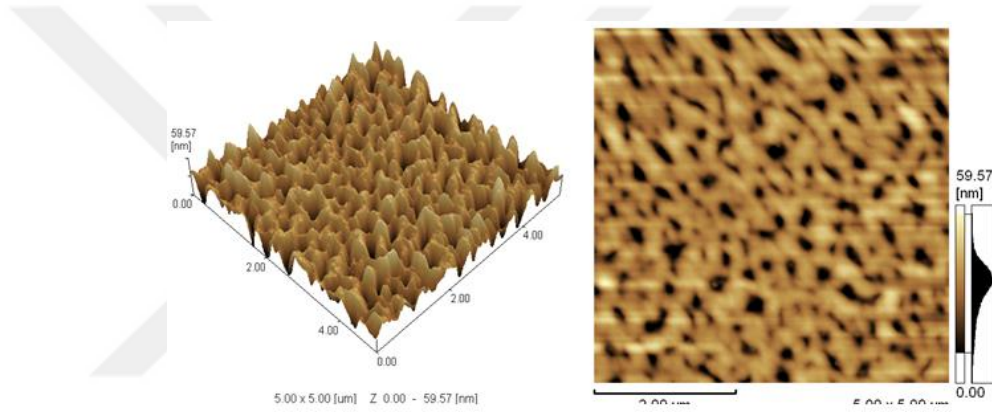
Şekil 6.12 : O-CuPc (4) ince filminin AFM görüntüsü.

AFM ölçülerinde T-ZnPc (7) için hesaplanan RMS değeri 9,6 nm'dir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 : T-ZnPc (7) ince filminin AFM görüntüsü.

SEM görüntülerinde T-ZnPc (7) ile benzer yüzey özellikleri gösteren T-CuPc'nin (8) ince filminin yüzey pürüzlülüğü biraz artarak 10,5 nm olmuştur (Şekil 6.14).



Şekil 6.14 : T-CuPc (8) ince filminin AFM görüntüsü.

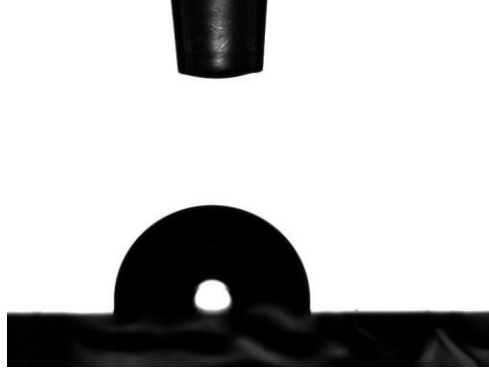
AFM sonuçlarına bakıldığında okta-sübsititüe ftalosiyanınların tetra sübsititüe Pc'lere kıyasla düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip oldukları görülmektedir. Metal değişimi yüzey pürüzlülüğünde önemli bir değişime neden olmamıştır. Ftalosiyanınların yüzey pürüzlülüklerinin düşük olması, üzerine kaplanan perovskit aktif tabakası için uygun bir kristallenme yüzey alanı oluştururarak hücre verimine önemli derecede etki etmektedir.

6.3.3 Temas açısı ölçümü sonuçları

Temas açısı ölçümü ile yüzeyin hangi oranda hidrofobik özellik gösterdiği belirlenebilmektedir. HTL tabakasının hidrofobik özellikte olması nemden etkilenmemesini sağlamakta ve böylelikle perovskit tabakasında meydana gelen bozunmaların önüne geçmektedir. Tabakalardaki bozunmalar engellendiğinde hücre performansı düşmeden uzun ömürlü hücreler üretilmesi sağlanabilmektedir.

Bu önemli etkinin belirlenmesi için 3, 4, 7 ve 8 numaralı ftalosiyanınleın temas açıları ölçülmüştür.

O-ZnPc (3) için temas açısı değeri $98,87^\circ$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.15).



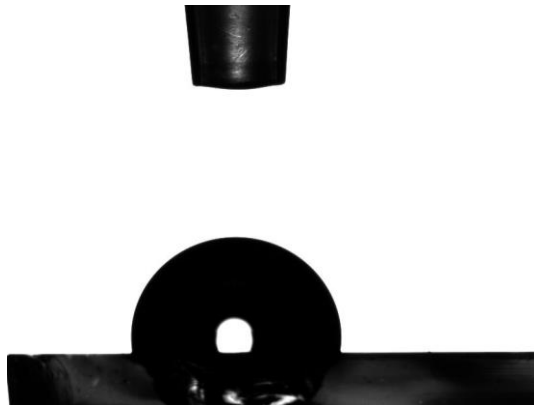
Şekil 6.15 : O-ZnPc (3) ince filminin temas açısı görüntüsü

O-CuPc (4) için ise temas açısı değeri daha da artarak $99,76^\circ$ değerine ulaşmıştır (Şekil 6.16).



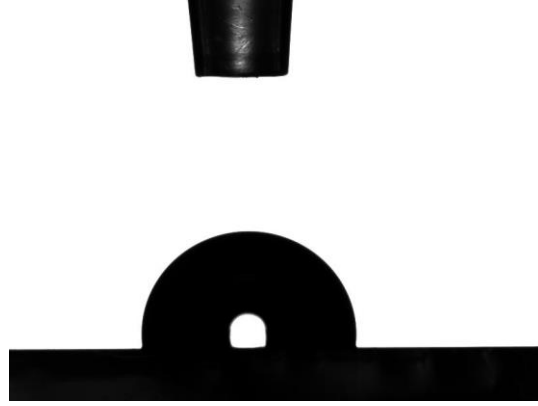
Şekil 6.16 : O-CuPc (4) ince filminin temas açısı görüntüsü.

T-ZnPc (7) iyi derecede hidrofobik özellik göstermiş ve değer ortalama $98,13^\circ$ olarak okunmuştur (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 : T-ZnPc (7) ince filminin temas açısı görüntüsü.

T-CuPc (8)'de T-ZnPc'ye benzer şekilde $98,58^\circ$ temas açısı değeri vermiştir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 : T-CuPc (8) ince filminin temas açısı görüntüsü.

Ölçümü yapılan okta (3, 4) ve tetra süstitüe (7, 8) ftalosiyeninler benzer temas açısı değeri göstermiştir. Sadece O-CuPc (4) için ölçülen değerin diğerlerine göre biraz daha yüksek olduğu görülmüştür. İyi derecede hidrofobik özellik göstermeleri nedeniyle Pc ince filmleri neme karşı dirençlidir.

6.4 Perovskit Güneş Hücresi Ölçüm Sonuçları

Tez kapsamında, HTL tabakalarının üretiminin ve ince film özelliklerinin incelenmesinin ardından perovskit aktif tabakası uygulaması yapılmıştır. Perovskit hücrenin üretimi için yaygın olarak kullanılan normal (n-i-p) hücre yapısı ve bunun yanı sıra tersine çevrilmiş (p-i-n) hücre yapısı üretirek hücre ölçümleri yapılmıştır. Referans bir hücre olması açısından pil optimizasyon çalışmaları ticari ürün (süstitüentsiz ZnPc) kullanılarak yapılmıştır. Optimizasyon koşulları belirlendikten sonra periferik okta süstitüe çinko (3) ve bakır (4) ftalosiyeninler ile tetra süstitüe çinko (7) ve bakır (8) ftalosiyeninler “n-i-p” tipi ve “p-i-n” tipi güneş hücrelerinde doplu ve doplanmadan HTM olarak kullanılmış ve hücre performansları ölçülmüştür. Hazırlanan tüm hücreler için elde edilen sonuçlar detaylı olarak tablolarda verilmiştir.

6.4.1 Optimizasyon çalışmaları ve “n-i-p” tipi PSC hücre performansları

“n-i-p” tipi güneş hücreleri optimizasyon çalışmaları ve hücre performansları aşağıda belirtilmiştir.

Referans HTL: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au

Çizelge 6.2: Referans HTL (Spiro-OMeTAD) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,997	0,00289	22,276	0,00243	0,707	1,723	59,648	13,257

HTL: Sübstitüentsiz ZnPc

1.Yapı: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/ZnPc/Au

36 mg ZnPc 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 20 saniye boyunca 2500 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle perovskit tabakası üzerinde oluşturulur.

Çizelge 6.3: Sübstitüentsiz ZnPc için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,324	0,000000	0,00450	0,00000	0,221	0,000	25,131	0,0004

2.Yapı: FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/ZnPc (doplu)/Au

36 mg ZnPc, 5,8 mg Li-TFSI ve 33,8 µL tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 20 saniye boyunca 2500 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle perovskit tabakası üzerinde oluşturulur.

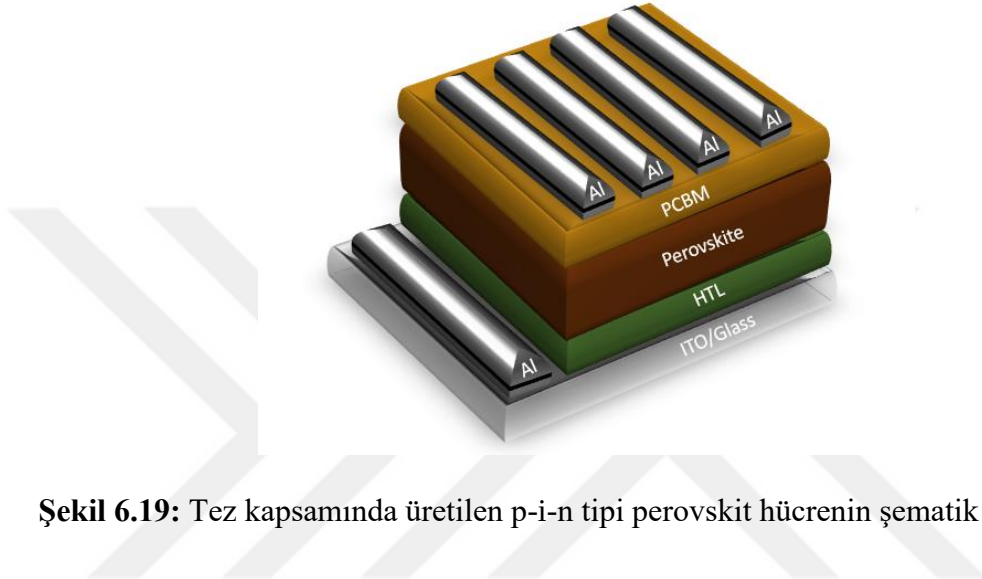
Çizelge 6.4: Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,167	0,000168	1,292	0,00009	0,101	0,00974	34,620	0,0750

Üretilen 3 hücre içerisinde referans olarak kullanılan Spiro-OMeTAD oldukça yüksek bir hücre performansı göstermiş ve verim % 13,2 olarak ölçülmüştür. Ancak doplu ve doplanmamış ticari ZnPc hücre performanslarından çok düşük sonuçlar ve verim alınmıştır. Perovskit tabakası üzerine kaplanan Pc ince filmlerin, homojen olmayan delikli bir yüzey oluşturması ve altın elektrodun perovskit içerisine difüze olarak kısa devre oluşturması nedeniyle bu düşük sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan diğer denemelerde de düzgün bir film elde edilemediği için bu aşamadan sonra “n-i-p” tipi hücre üretimi yerine sadece “p-i-n” tipi hücrelerin üretimi yapılmıştır.

6.4.2 Optimizasyon çalışmaları ve “p-i-n” tipi PSC hücre performansları

Fltalosiyenin tersine çevrilmiş hücrelerde kullanımı üzerinde literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda da hem tetra hem de okta süstitüe Pc’lerin kullanıldığı ve performanslarının karşılaştırıldığı bir çalışma henüz yoktur. Tez kapsamında diklorobenzeniyol grupları taşıyan ftalosiyenin HTL tabakası olarak kullanımı ile ilgili hücrenin şematik yapısı Şekil 6.19’da görülmektedir.



Şekil 6.19: Tez kapsamında üretilen p-i-n tipi perovskit hücrenin şematik gösterimi.

“p-i-n” tipi güneş hücreleri optimizasyon çalışmaları ve hücre performansları aşağıda belirtilmiştir. Değiştirilen parametreler: çözelti konsantrasyonu, dopant miktarı, dönme hızı ve süresidir.

Referans HTL: ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

Çizelge 6.5: Referans HTL (PEDOT:PSS) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,937	0,00250	19,249	0,00230	0,757	1,749	74,526	13,456

HTL: Süstitüentsiz ZnPc

1.Yapı: ITO/ZnPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

17 mg ZnPc 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluştur ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.6: Sübstitüentsiz ZnPc için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,909	0,00105	8,117	0,00084	0,678	0,573	59,770	4,410

2. Yapı: ITO/ZnPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg ZnPc 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.7: Artan miktarda sübstitüentsiz ZnPc'nin için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,919	0,00115	8,882	0,00092	0,688	0,637	60,064	4,907

3. Yapı: ITO/ZnPc(doplu)/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg ZnPc, 5,8 mg Li-TFSI ve 33,8 µL tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulur ve 10 dakika boyunca 100°C' de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.8: Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,956	0,00157	12,082	0,00133	0,751	1,0049	66,918	7,730

4. Yapı: ITO/ZnPc(doplu)/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg ZnPc, 10,2 mg Li-TFSI ve 33,8 µL tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırıldıktan sonra HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulur ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon işlemi yapılır.

Çizelge 6.9: Sübstitüentsiz ZnPc (değişen miktarda doplu) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,775	0,00197	15,194	0,00163	0,543	0,890	58,098	6,849

5. Yapı: ITO/ZnPc(doplu)/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg ZnPc, 5,8 mg Li-TFSI ve 33,8 µl tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 5000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.10: Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) farklı dönüş hızı için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,919	0,00146	11,255	0,00128	0,718	0,921	68,471	7,089

6. Yapı: ITO/ZnPc(doplu)/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg ZnPc, 5,8 mg Li-TFSI ve 33,8 µL tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. Ardından HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 30 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.11: Sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için farklı kalsinasyon süresinde hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,937	0,00155	11,930	0,00132	0,735	0,972	66,874	7,480

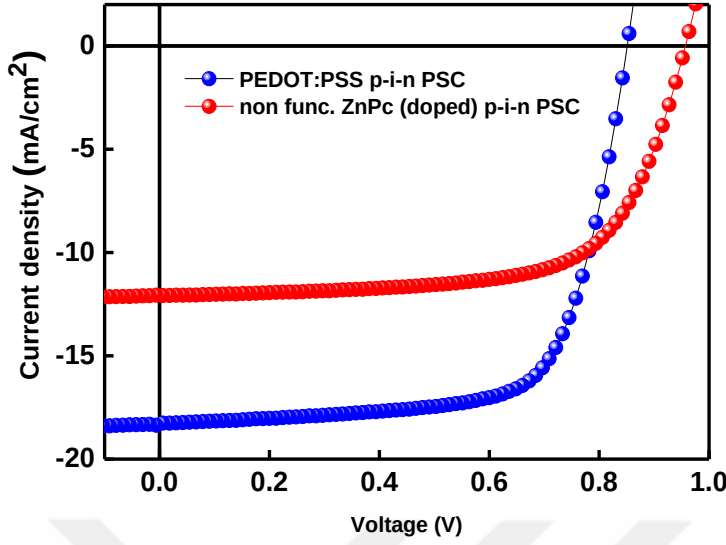
7. Yapı: ITO/ZnPc(doplu)/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

72 mg ZnPc, 5,8 mg Li-TFSI, 33,8 µL tBP 1 mL klorobenzende çözülerek glove box içerisinde 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.12: Değişen miktarda sübstitüentsiz ZnPc (doplu) için hücre performansı.

V_{oc}	I_{sc}	J_{sc}	I_{max}	V_{max}	P_{max}	FF (%)	PCE (%)
0,897	0,00107	8,271	0,00086	0,692	0,599	62,148	4,611

Referans HTL PEDOT:PSS ile sübstitüentsiz ZnPc için yapılmış olan ölçümlerden elde edilen sonuçlar ile hazırlanmış olan akım- voltaj ($J-V$) grafiği Şekil 6.20'de verilmiştir.



Şekil 6.20: Referans HTM (PEDOT:PSS) ve sübstitüentsiz ZnPc (doplu) akım-voltaj (J - V) grafiği.

“p-i-n” tipi hücrenin optimizasyon koşulları, ftalosiyanin çözeltisinin konsantrasyonu, dopant molekülü miktarı (Li-TFSI), farklı hız, sürelerde dönel kaplama ve kalsinasyon süresi gibi bazı şartların değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Tüm koşullar dikkatlice incelendikten sonra, ilerleyen deneyleri yapmak için uygun optimizasyon koşulları seçilmiştir. Konsantrasyondaki artışın bileşiğin çözücü içindeki çözünürlüğünü azalttığı ve verimliliğin düşmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Çalışmalarda yüksek miktarda dopant molekülü kullanıldığında HTM’nin homojen olmayan ince filmleri elde edilmiştir. Dönel kaplama işleminde daha yüksek hızlarda çalışıldığında ise daha ince bir HTL tabakası elde edilmiştir ancak bu kez tabakanın iletkenliği düştüğü için hücre verimliliği de azalmıştır. Kalsinasyon süresindeki değişikliklerde ise pil performansında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Belirlenen optimizasyon koşullarında HTL olarak kullanılan okta sübstitüe çinko (4) ve bakır (5) ftalosiyanin ile tetra sübstitüe çinko (7) ve bakır (8) ftalosiyaninler için hücre performansları aşağıdaki gibi tespit edilmiştir.

HTL: Okta sübstitüe ZnPc (3)

Yapı: ITO/O-ZnPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg O-ZnPc (3) 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm’de dönel kaplama

yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.13: Okta süstitüe ZnPc (3) için hücre performansı.

V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	PCE (%)
0,25	7,98	28,83	0,75

HTL: Okta süstitüe CuPc (4)

Yapı: ITO/O-CuPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg O-CuPc (4) 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırıldıktan sonra HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.14: Okta süstitüe CuPc (4) için hücre performansı.

V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	PCE (%)
0,36	9,06	32,53	1,06

HTL: Tetra süstitüe ZnPc (7)

Yapı: ITO/T-ZnPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg T-ZnPc (7) 1 mL klorobenzen içerisinde çözülerek 1 saat karıştırıldıktan sonra HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.15: Tetra süstitüe ZnPc (7) için hücre performansı.

V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	PCE (%)
0,75	7,33	57,64	3,16

HTL: Tetra süstitüe CuPc (8)

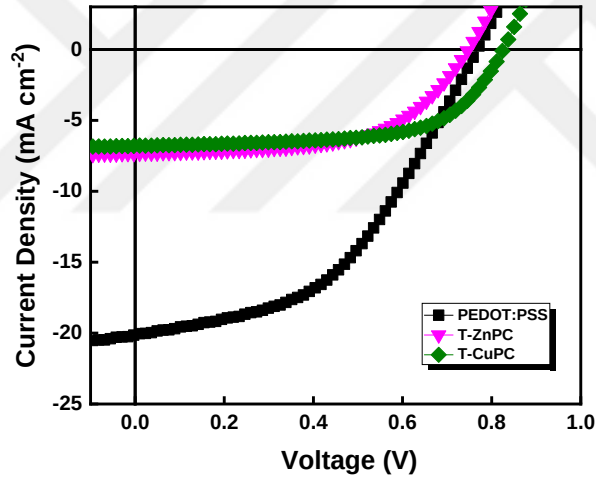
2.Yapı: ITO/T-CuPc/MAPbI₃/PC₆₁BM/Al

36 mg T-CuPc 1 mL klorobenzeneye içerisinde çözülerek 1 saat karıştırılır. HTL tabakası, PTFE filtresi kullanılarak 30 saniye boyunca 3000 rpm'de dönel kaplama yöntemiyle ITO camı üzerinde oluşturulup ve 10 dakika boyunca 100°C'de kalsinasyon yapılır.

Çizelge 6.16: Tetra sübstitüe CuPc (8) için hücre performansı.

V_{oc}	J_{sc}	FF (%)	PCE (%)
0,83	6,79	63,01	3,53

Referans HTL PEDOT:PSS ile tetra sübstitü çinko (7) ve bakır (8) ftalosiyanimler için akım-voltaj (J - V) grafiği Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21: Referans HTM (PEDOT:PSS) ile T-ZnPc (7) ve T-CuPc (8) için akım-voltaj (J - V) grafiği.

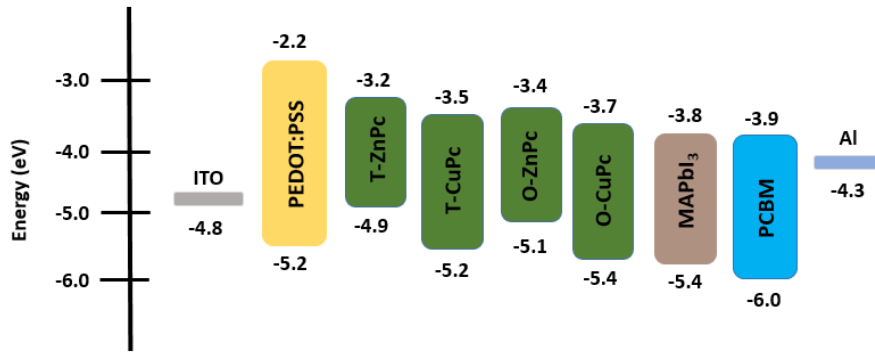
Aynı koşullarda üretilmiş referans, sübstientsiz ve diklorobenzeniyol sübstitüe ftalosiyanim temelli HTL tabakaları ile üretilen perovskit pillere ait ölçüm sonuçları Çizelge 6.17'de sunulmuştur.

Çizelge 6.17: Üretilen pillerin ölçüm sonuçları.

PSC tipi	HTL	J_{sc} (mAcm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
n-i-p	Spiro-OMeTAD	22,27	0,99	59,64	13,25
n-i-p	Sübsitiuentsiz-ZnPc	0,004	0,32	25,13	0,0004
n-i-p	Sübsitiuentsiz-ZnPc (doplu)	1,29	0,16	34,62	0,0750
p-i-n	PEDOT:PSS	19,24	0,93	74,52	13,45
p-i-n	Sübsitiuentsiz-ZnPc	8,88	0,91	60,06	4,90
p-i-n	Sübsitiuentsiz-ZnPc (doplu)	12,08	0,95	66,91	7,73
p-i-n	O-ZnPc (3)	7,98	0,25	28,83	0,57
p-i-n	O-CuPc (4)	9,06	0,36	32,53	1,06
p-i-n	T-ZnPc (7)	7,33	0,75	57,64	3,16
p-i-n	T-CuPc (8)	6,79	0,83	63,01	3,53

Tez apsamında yeni tasarlanıp üretilen tetra ve okta sübstitüe Zn ve Cu ftalosiyeninlerin “p-i-n” tipi perovskit güneş hücre yapısında, maksimum güç dönüşüm verimlilikleri O-ZnPc (3) için % 0,57, O-CuPc (4) için % 1,06, T-ZnPc (7) için % 3,16 ve T-CuPc (8) için % 3,53 olarak ölçülmüştür.

3, 4, 7, 8 numaralı okta ve tetra sübstitüe ftalosiyeninler ile üretilen hücrenin enerji diyagramı Şekil 6.22’de verilmiştir. Burada T-CuPc (8)’nin HOMO seviyesinin perovskit aktif tabakanın değerlik bandıyla uyumlu olması verimin en yüksek seviyede olmasını sağlamıştır.



Şekil 6.22: 3, 4, 7, 8 numaralı ftalosiyeninlerin ile üretilen pillerin enerji diagramı.

Sonuç olarak; tetra ve okta sübstitüe ftalosiyeninler aynı sübstitüente sahip olmalarına rağmen, farklı HTM davranışı ve ince film özellikleri göstermişlerdir. Okta sübstitüe ftalosiyeninlerin (3 ve 4) taşıdığı sekiz adet diklorofeniltiyo grubunun varlığı, ftalosiyeninlerin yaygın kullanımdaki çözücü olan klorobenzen içindeki çözünürlüğünü azaltmış, dolayısıyla hücre performansları tetra sübstitüe (7, 8) ftalosiyeninlerinkinden daha düşük çıkmıştır. Tetra sübstitüe ftalosiyeninler (7, 8) ise

izomer karışımı oldukları için klorobenzende daha iyi çözünmüşlerdir. Pc'lerde merkezi metal Zn'den Cu'ya değiştiğinde pil veriminde bir miktar bir artış gözlenmiştir. T-CuPc (8) temelli hücrenin PCE'si, T-ZnPc (7) içeren hücreninkinden % 12 daha yüksektir. Benzer şekilde, O-CuPc (4) temelli PSC'nin O-ZnPc (3) bazlı PSC'ye göre % 86'dan fazla verim sağladığı görülmüştür. Kararlılık açısından incelendiğinde, her ne kadar referans HTL PEDOT:PSS % 13,4 gibi yüksek hücre verimliliğine sahip olsa da, hücre verimliliği 2-3 gün içinde çarpıcı bir şekilde düşmüştür, ancak ftalosiyanın (3, 4, 7, 8) bazlı HTL ile üretilen pillerin daha uzun süre aynı verimlilikte kaldığı gözlenmiştir. Pc temelli PCS'ler, çözelti işlemi kullanılarak hazırlanmış, sadece Al elektrotu vakumla buharlaştırma yoluyla elde edilmiştir. Böylece hücreler düşük maliyet ile üretilmiştir. Bu çalışma, ftalosiyanın uzun vadeli kararlılığı ve düşük maliyetleri ile verimli PSC'leri üretmek için potansiyel bir HTM olduğunu göstermiştir.

Bu tez çalışması kapsamında diklorofeniltiyo gupları taşıyan okta (3, 4) ve tetra süstitüe çinko ve bakır ftalosiyanınler (7, 8) ile non-periferel okta süstitüe bakır ftalosiyanınin (11) ile bunlara ait başlangıç maddelerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmak üzere okta (3, 4) ve tetra süstitüe çinko ve bakır ftalosiyanınlerin (7, 8) elektrokimyasal ölçümleri yapılmış, ince filmleri hazırlanarak karakterize edilmiştir. Tezde son olarak 3, 4, 7, 8 numaralı okta ve tetra süstitüe ftalosiyanınlerin HTM olarak kullanıldığı dopant içermeyen “p-i-n” tipi perovskit güneş hücreleri hazırlanmış ve ölçümleri yapılmıştır.

Tez çalışmasından elde edilen umut verici ölçüm sonuçları neticesinde, ilerleyen zamanda daha yüksek verimde hücreler üretebilmek için, öncelikle düşük verimde sentezlendiği için HTM çalışmalarında kullanılamayan ancak yakın IR bölgesinde iyi absorbands yaparak yüksek performanslı hücre üretimini sağlayabilecek non-periferel süstitüe bakır ftalosiyanın (11) üretimi tekrar yapılarak HTM olarak kullanılacaktır. Bunun dışında klorobenzendeki düşük çözünürlüğü sebebiyle iyi hücre verimliliği ölçülemeyen okta süstitüe Pc'ler (3, 4) çözünürlüğünün daha yüksek olduğu farklı çözücüler kullanılarak ince film özellikleri iyileştirilecektir. n-i-p tipi hücrede yaşanan sorunların çözülebilmesi için perovskit üzerine kaplanan ftalosiyanın ince filmlerinde oluşan boşluklar PEDOT:PSS gibi polimer ara tabakaları ile doldurularak, giderilmeye çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Enerji Sektörü Raporu**, Eti Menkul Kıymetler A.Ş. <<http://www.solar-academy.com/menus/Enerji-Sektoru-Raporu-Eti-MenkulKıymetler.191800.pdf>>, erişim tarihi 26.04.2020.
- [2] **TSKB Enerji Bülteni-Mart 2020 Sayısı** <<http://tskb.com.tr/tr/yatirim-bankaciligi/ekonomik-arastirmalar/ekonomi-ve-piyasalar/tskb-enerji-kaynaklarinin-onemi-turleri>>, erişim tarihi 26.04.2020.
- [3] **BP Energy Outlook 2019 Edition.**
- [4] **Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Önemi ve Türleri**, Eti Menkul Kıymetler A.Ş. <<http://ekojist.net/yenilenebilir-enerji-kaynaklarinin-onemi-turleri>>, erişim tarihi 26.04.2020.
- [5] **Url 1** <<https://www.samlexsolar.com/learning-center/solar-cell-module-array.aspx>>, erişim tarihi 26.04.2020.
- [6] **Url 2** <<https://solarcellskakedan.blogspot.com/2017/09/solar-cells-used-in-space.html>>, erişim tarihi 28.04.2020.
- [7] **Url 3** <<http://psc-solaruk.com/blog/posts/mono-poly-crystalline-solar-panels>>, erişim tarihi 30.04.2020.
- [8] **Url 4** <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>, erişim tarihi 30.04.2020.
- [9] **Deibel, C., Dyakonov, V.**, (2010). Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 09640, 39.
- [10] **Brabec, C., J. Sarıçiftçi, N.S.**, (2001). Recent developments in conjugated polymer based plastic solar cells, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 421-431.
- [11] **Brabec, C. J., Cravino, A., Meissner, D., Sarıçiftçi, N. S., Fromherz, T., Rispen, M. T., Sanchez, L., Hummelen, J. C.**, (2001). Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 374–380.
- [12] **Brabec, C., Dyakonov, V. Scherf, U.**, (2008). Organic photovoltaics, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim.
- [13] **Hoppe H., Sarıçiftçi N.S.**, (2006). Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.*, **16**, 45-61.
- [14] **Park, S. H., Roy, A., Beaupre, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K., Heeger, A. J.**, (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100 %, *Nature Photonics*, **3**, 297-303.

- [15] **O'Regan, B., Grätzel, M.** (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737–740.
- [16] **Hardin, B. E., Snaith, H. J., McGehee, M. D.** (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nat. Photonics*, 6, 162–169.
- [17] **Snaith, H. J., Schmidt-Mende, L.** (2007). Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cell, *Adv. Mater.*, 19, 3187–3200.
- [18] **Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H.** (2010). Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 110, 6595–6663.
- [19] **Robertson, N.** (2006). Optimizing dyes for dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2338–2345.
- [20] **Cogal, S., Sule Erten-Ela, S., Ocakoglu, K., Uygun-Oksuz A.** (2015). Asymmetric phthalocyanine derivatives containing 4-carboxyphenyl substituents for dye-sensitized solar cells, *Dyes and Pigments*, 113, 474–480.
- [21] **Yi, Z., Ladi, N. H., Shai, X., Li, H., Shen Y., Wang, M.** (2019). Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?, *Nanoscale Adv.*, 1, 1276–1289.
- [22] **Chakhmouradian, A. R., Woodward, P. M.** (2014). Celebrating 175 years of perovskite research: a tribute to roger h. Mitchell, *Phys. Chem. Miner.*, 41, 387–391.
- [23] **Url 5** <http://en.wikipedia.org/wiki/Lev_Perovski>, <http://en.wikipedia.org/wiki/Gustav_Rose>, <<https://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/7981/perovskite>>, erişim tarihi 03.06.2020.
- [24] **Wells, H. L.** (1893). Über die cäsium-und kalium-bleihalogenide, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 3, 195–210.
- [25] **Møller, C. K.** (1957). A phase transition in cæsium plumbochloride, *Nature*, 180, 981–982.
- [26] **Møller, C. K.** (1958). Crystal structure and photoconductivity of cæsium plumbahalides, *Nature*, 182, 1436–1436.
- [27] **Weber, D.** (1978). CH₃NH₃PbX₃, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH₃NH₃PbX₃, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 33, 1443–1445.
- [28] **Weber, D.** (1978). CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x=0–3), ein Sn (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH₃NH₃SnBr_xI_{3-x} (x=0–3), a Sn (II)-system with cubic perovskite structure, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 33, 862–865.
- [29] **Mitzi, D. B.** (1999). Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials, *Progress in Inorganic Chemistry; John Wiley and Sons*, 48, 1–122.
- [30] **Mitzi, D. B.** (2000). Organic–inorganic perovskites containing trivalent metal halide layers: the templating influence of the organic cation layer, *Inorg. Chem.*, 39, 6107–6113.

- [31] **Mitzi, D. B., Wang, S., Feild, C. A., Chess, C. A., Guloy, A. M.** (1995). Conducting layered organic-inorganic halides containing <110>-oriented perovskite sheets, *Science*, 267, 1473.
- [32] **Lin, H., Zhou, C., Tian, Y., Siegrist, T., Ma, B.** (2018). Low-dimensional organometal halide perovskites, *ACS Energy Lett.*, 3,1, 54–62.
- [33] **Fu, Y., Zhu, H., Chen, J., Hautzinger, P. M., Zhu, X. Y., Jin, S.** (2019). Metal halide perovskite nanostructures for optoelectronic applications and the study of physical properties, *Nature Reviews Materials*, 4, 169-188.
- [34] **Schulz, P., David Cahen, D., Kahn, A.** (2019). Halide perovskites: Is it all about the interfaces?, *Chem. Rev.*, 119, 3349–3417.
- [35] **Jena, A. K. Kulkarni, A., Miyasaka, T.** (2019). Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects, *Chem. Rev.*, 119, 3036–3103.
- [36] **Brivio, F., Butler, K. T., Walsh, A., van Schilfgaarde, M.** (2014). Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 89, 155204.
- [37] **Yin, W.-J., Shi, T., Yan, Y.** (2015). Superior photovoltaic properties of lead halide perovskites: insights from first-principles theory, *J. Phys. Chem. C*, 119, 5253–5264.
- [38] **Giorgi, G., Fujisawa, J.-I., Segawa, H., Yamashita, K.** (2013). Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 4213–4216.
- [39] **De Quilettes, D. W., Vorpahl, S. M., Stranks, S. D., Nagaoka, H., Eperon, G. E., Ziffer, M. E., Snaith, H. J., Ginger, D. S.** (2015). Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells. *Science*, 348, 683–686.
- [40] **Stranks, S. D., Snaith, H. J.** (2015). Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.*, 10, 391–402.
- [41] **Wanga, K., Yanga, D., Wua, C., Sanghadasab, M., Priyab, S.** (2019). Recent progress in fundamental understanding of halide perovskite semiconductors, *Progress in Materials Science*, 106, 100580.
- [42] **Kim, Y. H., Wolf, C., Kim, Y. T., Cho, H., Kwon, W., Do, S., Sadhanala, A., Park, C. G., Rhee, S. W., Im, S. H., Friend, R. H., Lee, T. W.** (2019). Highly efficient light-emitting diodes of colloidal metal-halide perovskite nanocrystals beyond quantum size, *ACS Nano*, 11, 7, 6586-6593.
- [43] **Zhang, X., Liu, H., Wang, W., Zhang, J., Xu, B., Karen, K. L., Zheng, Y., Liu, S., Chen, S., Wang, K., Sun, X. W.** (2017). Hybrid perovskite light-emitting diodes based on perovskite nanocrystals with organic-inorganic mixed cations, *Adv. Mater.*, 29, 18.
- [44] **Jaramillo-Quintero O. A., Sanchez, R. S., Rincon, M., Mora-Sero, I.** (2015). Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-ometad as a hole-injecting layer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 10, 1883-90.

- [45] Tan, Z. K., Moghaddam, R. S., Lai, M. L., Docampo, P., Higler, R., Deschler, F., Price, M., Sadhanala, A. L., Pazos, M., Credgington, D. (2014). Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite, *Nat. Nanotechnol.*, 9, 687–692.
- [46] Song, J., Li, J., Li, X., Xu, L., Dong, Y., Zeng, H. (2016). Quantum dot light-emitting diodes based on inorganic perovskite cesium lead halides (CsPbX_3), *Adv. Mater.*, 27, 7162–7167.
- [47] Sasaki, H., Kamata, N., Honda, Z., Yasuda, T. (2019). Improved thermal stability of CsPbBr_3 quantum dots by ligand exchange and their application to light-emitting diodes, *Appl. Phys. Express*, 12, 035004.
- [48] Song, L., Guo, X., Hu, Y., Lv, Y., Lin, J., Fan, Y., Zhang, N., Liu, X. (2018). Improved performance of CsPbBr_3 perovskite light-emitting devices by both boundary and interface defects passivation, *Nanoscale*, 10, 18315–18322.
- [49] Wu, S., Zhao, S., Xu, Z., Song, D., Qiao, B., Yue, H., Yang, J., Zheng, X., Wei, P. (2018). Highly bright and stable all-inorganic perovskite light-emitting diodes with methoxypolyethylene glycols modified CsPbBr_3 emission layer, *Appl. Phys. Lett.*, 113, 213501.
- [50] Su, L., Zhao, Z. X., Li, H. Y., Yuan, J., Wang, Z. L., Cao, G. Z., Zhu, G. (2015). High-performance organolead halide perovskite-based self-powered triboelectric photodetector, *ACS Nano*, 9, 11, 11310–11316.
- [51] Kim, H. P., Kim, J., Kim, B. S., Kim, H. M., Kim, J., Yusoff, A. B., Jang, J., Nazeeruddin, M. K. (2017). Ambipolar triple cation perovskite field effect transistors and inverters, *Adv. Optical Mater.*, 5, 1600920.
- [52] Yuan, F., Wu, Z., Dong, H., Xi, J., Xi, K., Divitini, G., Jiao, B., Hou, X., Wang, S., Gong, Q. (2017). High stability and ultralow threshold amplified spontaneous emission from formamidinium lead halide perovskite films, *J. Phys. Chem. C*, 121, 28, 15318–15325.
- [53] Evans, J. S. T., Schlaus, A., Fu, Y., Zhong, X., Atallah, T. L., Spencer, M. S., Brus, L. E., Jin, S., Zhu, X. Y. (2018). Continuous-wave lasing in cesium lead bromide perovskite nanowires, *Adv. Opt. Mater.*, 6, 1700982.
- [54] Gu, Z., Wang, K., Sun, W., Li, J., Liu, S., Song, Q., Xiao, S. (2016). Two-photon pumped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite microwire lasers, *Adv. Opt. Mater.*, 4, 472–479.
- [55] Zhang, W., Peng, L., Liu, J., Tang, A., Hu, J. S., Yao, J., Zhao, Y. S. (2016). Controlling the cavity structures of two-photon pumped perovskite microlasers, *Adv. Mater.*, 28, 4040–4046.
- [56] Li, S., Lei, D., Ren, W., Guo, X., Wu, S., Zhu, Y., Rogach, A. L., Chhowalla, M., Jen, A. K. Y. (2020). Water-resistant perovskite nanodots enable robust two-photon lasing in aqueous environment, *Nature Communications*, 11, 1192.
- [57] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17, 6050–6051.

- [58] **Im, J. H., Lee, C. R., Lee, J. W., Park, S. W., Park, N. G.** (2011). 6.5 % efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell, *Nanoscale*, 3, 10, 4088.
- [59] **Kim, H S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Baker, R. H., Yum, J. H., Moser, J. E., Grätzel, M., Park, N. G.** (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %, *Sci. Rep.*, 2, 591.
- [60] **Wang, D. L., Cui, H. J., Hou, G. J., Zhu, Z. G., Yan, Q. B., Su, G.** (2016). Highly efficient light management for perovskite solar cells, *Sci. Rep.*, 6, 18922.
- [61] **You, P., Tang, G., Yan, F.** (2019). Two-dimensional materials in perovskite solar cells, *Materials Today Energy*, 11, 128e158.
- [62] **Kim, D. H., Whitaker, J. B., Li, Z., Hest, M. F. A. M. V., Zhu, K.** (2018). Outlook and challenges of perovskite solar cells toward terawatt-scale photovoltaic module technology, *Joule*, 2, 1437–1451.
- [63] **Schirripa, S. G., Leccese, F. ve Leccisi, M.,** (2019). Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 12, 550.
- [64] **Khenkin, M. K., Anoop K. M., Katz, E. A., Fisher, I. V.** (2019). Bias-dependent degradation of various solar cells: lessons for stability of perovskite photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 12, 550.
- [65] **Bissett, M. A.** (2011). *Carbon nanotubes for photovoltaic devices*, Thesis, At Flinders University.
- [66] **Bett, A. W.** (2010). Development of III-V-based solar cells and their applications, *SolarTR-1 Conference & Exhibition*, Ankara, 29 April.
- [67] **Lackner, G.** (2012). *Carbon nanotubes in organic solar cell*, Thesis, Duisburg-Essen University.
- [68] **Xu, T., Qiao, Q.** (2011). Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 4, 2700.
- [69] **Mellado, F. J. R.** (2016). *New photoanodes and hole transporting materials for the fabrication of perovskite-based solar cell*, Thesis, University of Seville.
- [70] **Zhang, Y., Lim, C. K., Dai, Z., Yu, G., Haus, J. W., Zhang, H., Prasad, P. N.** (2019). Photonics and optoelectronics using nano-structured hybrid perovskite media and their optical cavities, *Physics Reports*, 795, 1-51.
- [71] **Rajagopal, A., Yao, K., Jen, A. K. Y.** (2018). Toward perovskite solar cell commercialization: a perspective and research roadmap based on interfacial engineering, *Adv. Mater.*, 30, 1800455.
- [72] **Schlom, D. G., Chen, L. Q., Pan, X., Schmehl, A., Zurbuchen, M. A.** (2008). A thin film approach to engineering functionality into oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 8, 2429–2454.
- [73] **Kieslich, G., Sun, S., Cheetham, A. K.** (2015). An extended tolerance factor approach for organic–inorganic perovskites, *Chem. Sci.*, 6, 3430–3.

- [74] Petrovic, M., Vijila Chellappan, V, Ramakrishna, S. (2015). Perovskites: solar cells & engineering applications-materials and device developments, *Solar Energy*, 122, 678–699.
- [75] Url 6 <<http://nnfc.cense.iisc.in/equipment/lithography/spin-coater-inside-glove-box>> erişim tarihi 03.06.2020.
- [76] Mak, C. H., Huang, X., Liu, R., Tang, Y., Han, X., Ji, L., Zou, X., Zou, G., Hsu, H. Y. (2020). Recent progress in surface modification and interfacial engineering for high-performance perovskite light-emitting diodes, *Nano Energy*, 73, 104752.
- [77] Bishop, J. E., Read, C. D., Smith, J. A., Routledge, T. J., Lidzey, D. G. (2020). Fully spray-coated triple-cation perovskite solar cells. *Sci. Rep.*, 10, 6610.
- [78] Barrows, A. T., Pearson, A. J., Kwak, C. K., Dunbar, A. D. F., Buckleya, A. R., Lidzey, D. G. (2014). Efcient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci.*, 7, 2945.
- [79] Howard, I. A., Abzieher, T., Hossain, I. M., Eggers, H., Schackmar, F., Ternes, S., Richards, B. S., Lemmer, U., Paetzold, U. W. (2019). Coated and printed perovskites for photovoltaic applications, *Adv. Mater.*, 31, 1806702.
- [80] Adnan, M., Lee, J. K. (2018). All sequential dip-coating processed perovskite layers from an aqueous lead precursor for high efficiency perovskite solar cells, *Scientific Reports*, 8, 2168.
- [81] Sun, S., Salim, T., Mathews, N., Duchamp, M., Boothroyd, C., Xing, G., Sumbce, T. C., Lam, Y. M. (2014). The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 7, 399-407.
- [82] Guo, Q., Li, C., Qiao, W., Ma, S., Wang, F., Zhang, B., Hu, L., Dai, S., Tan, Z. (2016). The growth of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin film using simplified close space sublimation for efficient and large dimensional perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 9, 1486-1494.
- [83] Zhang, X., Ye, J., Zhu, L., Zheng, H., Liu, G., Liu, X., Duan, B., Pan, X., Dai, S. (2017). High-efficiency perovskite solar cells prepared by using a sandwich structure MAI– PbI_2 –MAI precursor film, *Nanoscale*, 9, 4691-4699.
- [84] Ge, Q. Q., Ding, J., Liu, J., Ma, J. M., Chen, Y. X., Gao, X. X., Wanab, L. J., Hu, J. S. (2016). Promoting crystalline grain growth and healing pinholes by water vapor modulated post-annealing or enhancing the efficiency of planar perovskite solar cells, *Mater. Chem. A*, 4, 13458.
- [85] Wang, W. T., Das, S. K., Tai, Y. (2017). Fully ambient-processed perovskite film for perovskite solar cells: effect of solvent polarity on lead iodide, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 10743-10751.

- [86] **Duan, B., Ren, Y., Xu, Y., Chen, W., Ye, Q., Huang, Y., Zhu, J., Dai, S.** (2017). Identification and characterization of a new intermediate to obtain high quality perovskite films with hydrogen halides as additives, *Inorg. Chem. Front.*, 4, 473.
- [87] **Kima, G. H., Jeonga, J., Yoona, Y. J., Janga, H., Kimb, S., Seoa, J., Kima, J. Y.** (2019). The optimization of intermediate semi-bonding structure using solvent vapor annealing for high performance p-i-n structure perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 65, 300-304.
- [88] **Ye, J., Zhang, X., Zhu, L., Zheng, H., Liu, G., Wang, H., Hayat, T., Pan, X., Dai, S.** (2017). Enhanced morphology and stability of high-performance perovskite solar cells with ultra-smooth surface and high fill factor via crystal growth engineering, *Sustainable Energy Fuels*, 1, 907.
- [89] **Xiao, L., Xu, J., Chen, J., Luan, J., Yang, Y., Zhang, B., Yao, J., Dai, S.** (2017). Interface modification effects using a halide-free lead source for perovskite solar cells, *Sustainable Energy Fuels*, 1, 1358.
- [90] **Schouwink, P. P., Athanasopoulou, E. N., Cho, K. T., Grancini, G., Lee, Y., Zhang, Y., Stellacci, F., Nazeeruddin, M. K., Gao, P.** (2017). From nano to micrometer scale: the role of antisolvent treatment on high performance perovskite solar cells, *Chem. Mater.*, 29, 3490–3498.
- [91] **Gelmetti, I., Cabau, L., Montcada, N. F., Palomares, E.** (2017). Selective organic contacts for methyl ammonium lead iodide (MAPI) perovskite solar cells: influence of layer thickness on carriers extraction and carriers lifetime, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 21599-21605.
- [92] **Shockley, W., Queisser, H. J.** (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.*, 32, 510.
- [93] **Yin, W. J., Shi, T., Yan, Y.** (2014). Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance, *Adv. Mater.*, 26, 4653–4658.
- [94] **Gao, P., Yusoff, A. R. B. M., Nazeeruddin, M. K.** (2018). Dimensionality engineering of hybrid halide perovskite light absorbers, *Nature Communications*, 9, 5028.
- [95] **Jeon, N. J., Noh, J. H., Yang, W. S., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I.** (2015). Compositional engineering of perovskite material for high-performance solar cells, *Nature*, 517, 476-480.
- [96] **Saliba, M., Matsui, T., Seo, J. S., Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M. Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A., Gratzel, M.** (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 9, 1989.
- [97] **Liua, J., Shic, J., Lic, D., Zhanga, F., Lia, X., Xiaoa, Y., Wang, S.** (2016). Molecular design and photovoltaic performance of a novel thiocyanate-based layered organometal perovskite material, *Synthetic Metals*, 215, 56-63.

- [98] **Chiang, Y. H., Li, M. H., Cheng, H. M., Shen, P. S., Chen, P.** (2017). Mixed cation thiocyanate-based pseudohalide perovskite solar cells with high efficiency and stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 2403-2409.
- [99] **Zarick, H. F., Soetan, N., Erwin, W. R., Bardhan, R.** (2018). Mixed halide hybrid perovskites: a paradigm shift in photovoltaics, *Mater. Chem. A*, 6, 5507.
- [100] **Wang, X., Zhang, T., Lou, Y., Zhao, Y.** (2019). All-inorganic lead-free perovskites for optoelectronic applications, *Mater. Chem. Front.*, 3, 365-375.
- [101] **Li, Y., Zhang, X., Huang, H., Kershaw, S. V., Rogach, A. L.** (2020). Advances in metal halide perovskite nanocrystals: Synthetic strategies, growth mechanisms, and optoelectronic applications, *Materialstoday*, 32, 204-221.
- [102] **Chouhan, L., Ghimire, S., Subrahmanyam, C., Miyasaka, T., Biju, V.** (2020). Synthesis, optoelectronic properties and applications of halide perovskites, *Chem. Soc. Rev.*, 49, 2869.
- [103] **Ning, C. Z., Dou, L., Yang, P.** (2017). Bandgap engineering in semiconductor alloy nanomaterials with widely tunable compositions, *Nat. Rev. Mater.* 2, 17070.
- [104] **Chen, J., Kim, S. G., Ren, X., Jung, H. S., Park, N. G.** (2019). Effect of bidentate and tridentate additives on the photovoltaic performance and stability of perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 7, 4977-4987.
- [105] **Liang, P. W., Liao, C. Y., Chueh, C. C., Zuo, F., Williams, S. T., Xin, X. K., Lin, J., Jen, A. K. Y.** (2014). Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells, *Adv. Mater.*, 26, 3748-3754.
- [106] **Shahbazi, S., Tsai, C. M., Narra, S., Wang, C. Y., Shiu, H. S., Afshar, S., Taghavinia, N., Diau, E. W. G.** (2017). Ag doping of organometal lead halide perovskites: morphology modification and p-type character, *J. Phys. Chem. C*, 121, 3673-3679.
- [107] **Chang, C. Y., Chu, C. Y., Huang, Y. C., Huang, C. W., Chang, S. Y., Chen, C. A., Chao, C. Y., Su, W. F.** (2015). Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 4955-4961.
- [108] **Lin, C. T., Rossi, F. C., Kim, J., Baker, J., Ngiam, J., Xu, B., Sebastian Pont, S., Aristidou, N., Haque, S. A., Watson, T., McLachlan, M. A., Durrant, J. R.** (2019). Evidence for surface defect passivation as the origin of the remarkable photostability of unencapsulated perovskite solar cells employing aminovaleric acid as a processing additive, *Mater. Chem. A*, 7, 3006.

- [109] **Kanda, H., Shibayama, N., Huckaba, A. J., Lee, Y., Paek, S., Klipfel, N., Carmona, C. R., Queloz, V. I. E., Grancini, G., Zhang, Y., Abuhelaiqa, M., Cho, K. T., Li, M., Mensi, M. D., Kingee, S., Nazeeruddin, M. K.** (2020). Band-bending induced passivation: high performance and stable perovskite solar cells using a perhydropoly(silazane) precursor, *Energy Environ. Sci.*, 13, 1222.
- [110] **Zheng, H., Zhu, L., Hu, L., Yang, S., Chen, S., Alsaedi, A., Hayat, T., Huang, Y., Pan X., Dai, S.** (2018). Promoting perovskite crystal growth to achieve highly efficient and stable solar cells by introducing acetamide as an additive, *J. Mater. Chem. A*, 6, 9930.
- [111] **Zheng, X., Hou, Y., Bao, C., Yin, J., Yuan, F., Huang, Z., Song, K., Liu, J., Troughton, J., Gasparini, N., Zhou, C., Lin, Y., Xue, D. J., Chen, B., Johnston, A. K., Wei, N., Hedhili, M. N., Wei, M., Alsalloum, A. Y., Maity, P., Turedi, B., Yang, C., Baran, D., Anthopoulos, T. D., Han, Y., Lu, Z. H., Mohammed, O. F., Gao, F., Sargent, E. H., Bakır, O. M.** (2020). Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3 % efficiency inverted perovskite solar cells, *Nat. Energy*, 5, 131-140.
- [112] **Yoo, J. J., Wieghold, S., Sponseller, M. C., Chua, M. R., Bertram, S. N., Hartono, N. T. P., Tresback, J. S., Hansen, E. C., Baena, J. P. C., Bulovic, V., Buonassisi, T., Shin, S. S., Bawendi, M. G.** (2019). An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss, *Energy Environ. Sci.*, 12, 2192.
- [113] **Zhou, Y., Zhou, Z., Chen, M., Zong, Y., Huang, J., Pang, S., Padture, N. P.** (2016). Doping and alloying for improved perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 4, 17623-17635.
- [114] **Ghosh, P.** (2019). *Engineering of materials for hole transport applications in perovskite solar cells*, PhD thesis, The Open University.
- [115] **Krishna, A., Grimsdale, A. C.** (2017). Hole transporting materials for mesoscopic perovskite solar cells-towards a rational design?, *J. Mater. Chem. A*, 5, 16446.
- [116] **Ni, J. S., Hsieh, H. C., Chen, C. A., Wen, Y. S., Wu, W. T., Shih, Y. C., Lin, K. F., Wang, L., Lin, J. T.** (2016). Near-infrared-absorbing and dopant-free heterocyclic quinoid-based hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells, *ChemSusChem*, 9, 3139-3144.
- [117] **Aitola, K., Sveinbjörnsson, K., Correa-Baena, J. P., Kaskela, A., Abate, A., Tian, Y., Johansson, E. M. J., Gratzel, M., Kauppinen, E. I., Hagfeldt, A., Boschloo, G.** (2016). Carbon nanotube-based hybrid hole-transporting material and selective contact for high efficiency perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 9, 461.
- [118] **Klejna, S.** (2019). Structural and electronic properties of multifunctional carbon composites of organometal halide perovskites, *J. Mater. Chem. A*, 7, 25020-25031.
- [119] **Acik, M., Darling, S. B.** (2016). Graphene in perovskite solar cells: device design, characterization and implementation, *J. Mater. Chem. A*, 4, 6185.

- [120] **Chen, H.** (2018). *Interface and composition engineering towards stable and efficient organic-inorganic perovskite solar cells*, PhD Thesis, Friedrich-Alexander University.
- [121] **Rakstys, K., Igci, C., Nazeeruddin, M. K.** (2019). Efficiency vs. stability: dopant-free hole transporting materials towards stabilized perovskite solar cells *Chem. Sci.*, *10*, 6748.
- [122] **Wang, S., Huang, Z., Wang, X., Li, Y., Günther, M., Valenzuela, S., Parikh, P., Cabreros, A., Xiong, W., Meng, Y. S.** (2018). Unveiling the role of tBP–LiTFSI complexes in perovskite solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, *140*, 16720-16730.
- [123] **Luo, J., Jia, C., Wan, Z., Han, F., Zhao, B., Wang, R.** (2017). The novel dopant for hole-transporting material opens a new processing route to efficiently reduce hysteresis and improve stability of planar perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, *342*, 886e895.
- [124] **Ganesan, P., Fu, K., Gao, P., Raabe, I., Schenk, K., Scopelliti, R., Luo, J., Wong, L. H., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K.** (2015). A simple spiro-type hole transporting material for efficient perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, *8*, 1986.
- [125] **Li, M. H., Hsu, C. W., Shen, P. S., Cheng, H. M. Chi, Y., Chen, P., Guo, T. F.** (2015). Novel spiro-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells, *Chem. Commun.* *51*, 15518-15521.
- [126] **Jeon, N. J., Lee, H. G., Kim, Y. C., Seo, J., Noh, J. H., Lee, J., Seok, S. I.** (2014). o-methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* *136*, 7837-7840.
- [127] **Wang, C., Hu, J., Li, C., Qiu, S., Liu, X., Zeng, L., Liu, C., Mai, Y., Guo, F.** (2020). Spiro-linked molecular hole-transport materials for highly efficient inverted perovskite solar cells, *Sol. RRL*, *4*, 1900389.
- [128] **Jiang, K., Wu, F., Zhang, G., Zhu, L., Yan, H.** (2019). Efficient perovskite solar cells based on dopant-free Spiro-OMeTAD processed with halogen-free green solvent, *Sol. RRL*, *3*, 5, 1900061.
- [129] **Hawash, Z., Ono, L. K., Qi, Y.** (2016). Moisture and oxygen enhance conductivity of LiTFSI-doped Spiro-MeOTAD hole transport layer in perovskite solar cells, *Adv. Mater. Interfaces*, *3*, 1600117.
- [130] **Lee, J. W., Jeon, I., Lin, H. S., Seo, S., Han, T. H., Anisimov, A., Kauppinen, E. I., Matsuo, Y., Maruyama, S., Yang, Y.** (2019). Vapor-assisted ex-situ doping of carbon nanotube toward efficient and stable perovskite solar cells, *Nano Lett.*, *19*, 4, 2223-2230.
- [131] **Du, T., Xu, W., Daboczi, M., Kim, J., Xu, S., Lin, C. T., Kang, H., Lee, K., Heeney, M. J., Kim, J. S., Durrant, J. R., McLachlan, M. A.** (2019). p-doping of organic hole transport layers in p-i-n perovskite solar cells: correlating open-circuit voltage and photoluminescence quenching, *J. Mater. Chem. A*, *7*, 18971-18979.

- [132] **Hu, L., Fu, J., Yang, K., Xiong, Z., Wang, M., Yang, B., Wang, H., Tang, X., Zang, Z., Li, M., Li, J., Sun, K.** (2019). Inhibition of in-plane charge transport in hole transfer layer to achieve high fill factor for inverted planar perovskite solar cells, *Sol. RRL*, 3, 1900104.
- [133] **Liu, Q., Fan, L., Zhang, Q., Zhou, A., Wang, B., Bai, H., Tian, Q., Fan, B., Zhang, T.** (2017). Benzoyl peroxide as an efficient dopant for Spiro-OMeTAD in perovskite solar cells, *ChemSusChem*, 10, 3098-3104.
- [134] **Yoon, S., Ha, S. R., Moon, T., Jeong, S. M., Ha, T. J., Choi, H., Kang, D. W.** (2019). Carbon nanotubes embedded poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) hybrid hole collector for inverted planar perovskite solar cells, *Journal of Power Sources*, 435, 226765.
- [135] **Cho, J. S., Jang, W., Mun, S. C., Yi, M., Park, J. H., Wang, D. H.** (2018). Tuning surface chemistry and morphology of graphene oxide by γ -ray irradiation for improved performance of perovskite photovoltaics, *Carbon*, 139, 564-571.
- [136] **Seco, C. R., Cabau, L., Ferran, A. V., Palomares, E.** (2018). Advances in the synthesis of small molecules as hole transport materials for lead halide perovskite solar cells, *Acc. Chem. Res.*, 51, 869-880.
- [137] **Zhang, X. F., Liu, C., Wu, J., Xu, B.** (2020). Tetrabenzotriazacorrole and its derivatives as undoped hole transporting materials for perovskite solar cells: Synthesis, device fabrication, and device performance, *Journal of Energy Chemistry*, 43, 139-147.
- [138] **Wolff, C. M., Canil, L., Rehmann, C., Linh, N. N., Zu, F., Ralaifarisoa, M., Caprioglio, P., Fiedler, L., Stolterfoht, M., Kogikoski, S., Bald, J. I., Koch, N., Unger, E. L., Dittrich, T., Abate, A., Neher, D.** (2020). Perfluorinated self-assembled monolayers enhance the stability and efficiency of inverted perovskite solar cells, *ACS Nano*, 14, 1445-1456.
- [139] **Liu, X., Kong, F., Ghadari, R., Jin, S., Yu, T., Chen, W., Liu, G., Tan, Z., Chen, J., Dai, S.** (2017). Anthracene-arylamine hole transporting materials for perovskite solar cells, *Chem. Commun.*, 53, 9558.
- [140] **Mahmud, M. A., Elumalai, N. K., Upama, M. B., Wang, D., Gonçalves, V. R., Wright, M., Xu, C., Haquea, F., Uddin, A.** (2017). A high performance and low-cost hole transporting layer for efficient and stable perovskite solar cells, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 19, 21033.
- [141] **Suzuki, A., Kida, T., Takagi, T., Oku, T.** (2016). Effects of hole-transporting layers of perovskite-based solar cells, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 02BF01.
- [142] **Liu, X., Kong, F., Tan, Z., Cheng, T., Chen, W., Yu, T., Guo, F., Chen, J., Yao, J., Dai, S.** (2016). Diketopyrrolopyrrole or benzodithiophene arylamine small-molecule hole transporting materials for stable perovskite solar cells, *RSC Adv.*, 6, 87454.
- [143] **Calio, L., Kazim, S., Salado, M., Zimmermann, I., Nazeeruddin, M. K., Ahmad, S.** (2018). Design of cyclopentadithiophene-based small organic molecules as hole selective layers for perovskite solar cells, *Sustainable Energy Fuels*, 2, 2179-2186.

- [144] Bakr, Z. H., Wali, Q., Fakharuddin, A., Mende, L. S., Brown, T. M., Jose, R. (2017). Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells, *Nano Energy*, 34, 271-305.
- [145] Wijeyasinghe, N., Regoutz, A., Eisner, F., Du, T., Tsetseris, L., Lin, Y. H., Faber, H., Pattanasattayavong, P., Li, J., Yan, F., McLachlan, M. A., Payne, D. J., Heeney, M., Anthopoulos, T. D. (2017). Copper (I) thiocyanate (CuSCN) hole-transport layers processed from aqueous precursor solutions and their application in thin-film transistors and highly efficient organic and organometal halide perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 27, 1701818.
- [146] Jung, M., Kim, Y. C., Jeon, N. J., Yang, W. S., Seo J., Noh, J. H., Seok, S. I. (2016). Thermal stability of CuSCN hole conductor-based perovskite solar cells, *ChemSusChem*, 9, 2592-2596.
- [147] Zhao, K., Munir, R., Yan, B., Yang, Y., Kim, T., Amassian, A. (2015). Solution-processed inorganic copper(I) thiocyanate (CuSCN) hole transporting layers for efficient p-i-n perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3, 20554.
- [148] Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2014). Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4 % conversion efficiency, *Nat. Commun.*, 5, 3834.
- [149] Arora, N., Dar, M. I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2017). Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%, *Science*, 358, 6364, 768-771.
- [150] Chowdhury, T. H., Akhtaruzzaman, M., Kayesh, E., Kaneko, R., Noda, T., Lee, J. J., Islam, A. (2018). Low temperature processed inverted planar perovskite solar cells by r-GO/CuSCN hole-transport bilayer with improved stability, *Solar Energy*, 171, 652–657.
- [151] Zhang, W., Zhang, X., Wu, T., Sun, W., Wu, J., Lan, Z. (2019). Interface engineering with NiO nanocrystals for highly efficient and stable planar perovskite solar cells, *Electrochimica Acta*, 293, 211e219.
- [152] Li, G., Deng, S., Zhang, M., Chen, R., Xu, P., Wong, M., Kwok, H. S. (2018). Achieving high open-circuit voltage for p-i-n perovskite solar cells via anode contact engineering, *Sol. RRL*, 2, 1800151.
- [153] Ru, P., Bi, E., Zhang, Y., Wang, Y., Kong, W., Sha, Y., Tang, W., Zhang, P., Wu, Y., Chen, W., Yang, X., Chen, H., Han, L. (2020). High electron affinity enables fast hole extraction for efficient flexible inverted perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, 10, 1903487.
- [154] Bidikoudi, M., Kymakis, E. (2019). Novel approaches and scalability prospects of copper based hole transporting materials for planar perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. C*, 7, 13680.
- [155] Yu, Z. K., Fu, W. F., Liu, W. Q., Zhang, Z. Q., Liu, Y. J., Yan, J. L., Ye, T., Yang, W. T., Li, H. Y., Chen, H. Z. (2017). Solution-processed CuO_x as an efficient hole-extraction layer for inverted planar heterojunction perovskite solar cells, *Chin. Chem. Lett.*, 28, 1, 13-18.

- [156] Peng, H., Sun, W., Rao, H., Li, Y., Huang, C., Liu, Z., Yan, W., Li, Y., Ye, S. Bian, Z. (2016). A 19.0 % efficiency achieved in CuO_x-based inverted CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x solar cells by an effective Cl doping method, *Nano Energy*, 27, 51-57.
- [157] Singh, R., Singh, P. K., Bhattacharya, B., Rhee, H. W. (2019). Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells, *Applied Materials Today*, 14, 175-200.
- [158] Ihly, R., Dowgiallo, A. M., Yang, M., Schulz, P., Stanton, N. J., Reid, O. G., Ferguson, A. J., Zhu, K., Berry, J. J., Blackburn, J. L. (2016). Efficient charge extraction and slow recombination in organic–inorganic perovskites capped with semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Energy Environ. Sci.*, 9, 1439.
- [159] Salada, M., Oliva-Ramirez, M., Kazim, S., González-Elipe, A. R., Ahmad, S. (2017). 1-dimensional TiO₂ nano-forests as photoanodes for efficient and stable perovskite solar cells fabrication, *Nano Energy*, 35, 215-222.
- [160] Zhen, C., Wu, T., Chen, R., Wang, L., Liu, G., Cheng, H. M. (2019). Strategies for modifying TiO₂ based electron transport layers to boost perovskite solar cells, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 4586-4618.
- [161] Wei, D., Ji, J., Song, D., Li, M., Cui, P., Li, Y., Mbengue, J. M., Zhou, W., Ning, Z., Park, N. G. (2017). A TiO₂ embedded structure for perovskite solar cells with anomalous grain growth and effective electron extraction, *J. Mater. Chem. A*, 5, 1406-1414.
- [162] Wu, M. C., Chan, S. H., Lee, K. M., Chen, S. H., Jao, M. H., Chene, Y. F., Su, W. F. (2018). Enhancing the efficiency of perovskite solar cells using mesoscopic zinc-doped TiO₂ as the electron extraction layer through band alignment, *J. Mater. Chem. A*, 6, 16920.
- [163] Wang, J. T. W., Ball, J. M., Barea, E. M., Abate, A., Webber, J. A., Huang, J., Saliba, M., Sero, I. M., Bisquert, J., Snaith, H. J., Nicholas, R. J. (2014). Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells, *Nano Lett.*, 14, 724-730.
- [164] Hermes, I. M., Hou, Y., Bergmann, V. W., Brabec, C. J., Weber, S. A. L. (2018). The interplay of contact layers: how the electron transport layer influences interfacial recombination and hole extraction in perovskite solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 6249-6256.
- [165] Baena, J. P. C., Steier, L., Tress, W., Saliba, M., Neutzner, S., Matsui, T., Giordano, F., Jacobsson, T. J., Kandada, A. R. S., Zakeeruddin, S. M., Petrozza, A., Abate, A., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Hagfeldt, A. (2015). Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2928.
- [166] An, Q., Fassel, P., Hofstetter, Y. J., Becker-Koch, D., Bausch, A., Hopkinson, P. E., Vaynzof, Y. (2017). High performance planar perovskite solar cells by ZnO electron transport layer engineering, *Nano Energy*, 39, 400-408.

- [167] **Tseng, Z. L., Chiang, C. H., Chang, S. H., Wu, C. G.** (2016). Surface engineering of ZnO electron transporting layer via Al doping for high efficiency planar perovskite solar cells, *Nano Energy*, 28, 311-318.
- [168] **Zheng, D., Wang, G., Huang, W., Wang, B., Ke, W., Logsdon, J. L., Wang, H., Wang, Z., Zhu, W., Yu, J., Wasielewski, M. R., Kanatzidis, M. G., Marks, T. J., Facchetti, A.** (2019). Combustion synthesized zinc oxide electron-transport layers for efficient and stable perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 29, 1900265.
- [169] **Jiang, Q., Zhang, X., You, J.** (2018). SnO₂: A wonderful electron transport layer for perovskite solar cells, *Small*, 14, 1801154.
- [170] **Wang, K., Olthof, S., Subhani, W. S., Jiang, X., Cao, Y., Duan, L., Wang, H., Du, M., Liu, S. F.** (2020). Novel inorganic electron transport layers for planar perovskite solar cells: Progress and prospective, *Nano Energy*, 68, 104289.
- [171] **Yang, D., Zhang, X., Wang, K., Wu, C., Yang, R., Hou, Y., Jiang, Y., Liu, S., Priya, S.** (2019). Stable efficiency exceeding 20.6 % for inverted perovskite solar cells through polymer-optimized PCBM electron-transport layers, *Nano Lett.*, 19, 3313-3320.
- [172] **Huang, F., Li, M., Siffalovic, P., Cao, G., Tian, J.,** (2019). From scalable solution fabrication of perovskite films towards commercialization of solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 12, 518.
- [173] **He, S., Qiu, L., Ono, L. K., Qi, Y.** (2020). How far are we from attaining 10-year lifetime for metal halide perovskite solar cells?, *Materials Science & Engineering R*, 140, 100545.
- [174] **Boyd, C. C., Cheacharoen, R., Leijtens, T., McGehee, M. D.** (2019). Understanding degradation mechanisms and Improving stability of perovskite photovoltaics, *Chem. Rev.*, 119, 3418-3451.
- [175] **Mesquita, I., Andrade, L., Mendes, A.** (2019). Temperature impact on perovskite solar cells under operation, *ChemSusChem*, 12, 10, 2186-2194.
- [176] **Kim, S., Bae, S., Lee, S. W., Cho, K., Lee, K. D., Kim, H., Park, S., Kwon, G., Ahn, S. W., Lee, H. M., Kang, Y., Lee, H. S., Kim, D.** (2017). Relationship between ion migration and interfacial degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells under thermal conditions, *Sci. Rep.*, 7, 1200.
- [177] **Zheng, H., Liu, G., Zhang, C., Zhu, L., Alsaedi, A., Hayat, T., Pan, X., Dai, S.** (2018). The influence of perovskite layer and hole transport material on the temperature stability about perovskite solar cells, *Solar Energy*, 159, 914-919.
- [178] **Dai, Z., Xiong, J., Zhan, S., Fan, B., Zhao, Q., Liu, W., He, Z., Yang, B., Yang, J., Xue, X., Zhang, J.** (2020). A facile air-retreatment strategy for efficient inverted perovskite solar cells, *Phys. Status Solidi RRL*, 14, 2000069.
- [179] **Docampo, P., Bein, T.** (2016). A long-term view on perovskite optoelectronics, *Acc. Chem. Res.*, 49, 339-346.

- [180] Salado, M., Bernal, L. C., Calio, L., Todinova, A., Santos, C. L., Ahmad, S., Borrás, A., Jidgoras, J., Anta, J. A. (2017). Impact of moisture on efficiency-determining electronic processes in perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 5, 10917.
- [181] Li, B., Fei, C., Zheng, Q., X., Pullerits, T., Cao, G., Tian, J. (2016). Constructing water-resistant $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films via coordination interaction, *J. Mater. Chem. A*, 4, 17018-17024.
- [182] Lee, Y. I., Jeon, N. J., Kim, B. J., Shim, H., Yang, T. Y., Seok, S. I., Seo, J., and Im, S. G. (2018). A low-temperature thin-film encapsulation for enhanced stability of a highly efficient perovskite solar cell, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1701928.
- [183] Matsui, T., Yamamoto, T., Nishihara, T., Morisaw, R., Yokoyama, T., Sekiguchi, T., Negami, T. (2019). Compositional engineering for thermally stable, highly efficient perovskite solar cells exceeding 20 % power conversion efficiency with 85°C/85 % 1000 h stability, *Adv. Mater.*, 31, 10, 1806823.
- [184] Roose, B., Wang, Q., Abate, A. (2019). The role of charge selective contacts in perovskite solar cell stability, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1803140.
- [185] Min, H., Kim, G., Paik, M. J., Lee, S., Yang, W. S., Jung, M., Seok, S. I. (2019). Stabilization of precursor solution and perovskite layer by addition of sulfur, *Adv. Energy Mater.*, 9, 17, 1803476.
- [186] Wei, D., Huang, H., Cui, P., Ji, J., Dou, S., Jia, E., Sajid, S., Cui, M., Chu, L., Li, Y., Jiang, B., Meicheng Li, M. (2019). Moisture-tolerant supermolecule for the stability enhancement of organic-inorganic perovskite solar cells in ambient air, *Nanoscale*, 11, 1228.
- [187] Grancini, G., Carmona, C. R., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., Nabey, S., Oswald, F., Angelis, F. D., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2017). One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering, *Nat. Commun.*, 8, 15684.
- [188] Atsay, A. (2009). *Suda çözünen yeni tetra-kasyonik ftalosiyeninler*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [189] Urbani, M., Ragoussi, M. E., Nazeeruddin, M. K., Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells, *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1-64.
- [190] Chidawanyika, W. J. U. (2010). Photophysicochemical studies of d^{10} metallophthalocyanines and their interaction with nanoparticles, Thesis, Rhodes University.
- [191] Url 7 <<http://cameo.mfa.org/wiki/Monastralblue> > erişim tarihi 03.06.2020.
- [192] Url 8 <<http://www.indiamart.com/ganesh-group/pigment-chemical.html>> erişim tarihi 03.06.2020.
- [193] Zou, T., Zhang, J., Huang, S., Liu, C., Qiu, R., Wang, X., Wu, W., Wang, H., Wei, Z., Dai, Q., Liu, C., Zhang, S., Zhou, H. (2019). Reduced graphene oxide-induced crystallization of CuPc interfacial layer for high performance of perovskite photodetectors, *RSC Adv.*, 9, 3800.

- [194] **Koçan, H., Kaya, K., Özçeşmeci, İ., Şebnem Sesalan, B. Ş., Göksel, M., Durmuş, M., Burat, A. K.** (2017). Photophysicochemical, calf thymus DNA binding and in vitro photocytotoxicity properties of tetra-morpholinoethoxy-substituted phthalocyanines and their water-soluble quaternized derivatives, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **22**, 1251-1266.
- [195] **Ragoussia, M. E., Torres, T.** (2015). New generation solar cells: concepts, trends and perspectives, *Chem. Commun.*, **51**, 3957.
- [196] **Gomis, L. M., Lazaro, F. F., Santos, A. S.** (2014). Advances in phthalocyanine sensitized solar cells (PcSSCs), *J. Mater. Chem. A*, **2**, 15672.
- [197] **Tunç, G., Güzel, E., Şişman, I., Ahsen, V., Jiron, G. C., Gürek, A.** (2019). Effect of new asymmetrical Zn (II) phthalocyanines on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell, *New J. Chem.*, **43**, 14390-14401.
- [198] **Lee, J. U., Kim, Y. D., Jo, J. W., Kim, J. P., Jo, W. H.** (2011). Efficiency enhancement of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells by attaching zinc phthalocyanine to the chain-end of P3HT, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17209.
- [199] **Walter, M. G., Rudine, A. B., Wamser, C. C.** (2010). Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14**, 759-792.
- [200] **Kumar, C. V., Sfyri, G., Raptis, D., Stathatos, E., Lianos, P.** (2015). Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material, *RSC Adv.*, **5**, 3786.
- [201] **Cho, K. T., Rakstys, K., Cavazzini, M., Orlandi, S., Pozzi, Nazeeruddin, M. K.** (2016). Perovskite solar cells employing molecularly engineered Zn (II) phthalocyanines as hole-transporting materials, *Nano Energy*, **30**, 853-857.
- [202] **Urbani, M., Torre, G. D. L., Nazeeruddin, M. K., Torres, T.** (2019). Phthalocyanines and porphyrinoid analogues as hole-and electron-transporting materials for perovskite solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 2738-2766.
- [203] **Li, C., Lv, X., Cao, J., Tang, Y.** (2019). Tetra-ammonium zinc phthalocyanine to construct a graded 2D–3D perovskite interface for efficient and stable solar cells, *Chin. J. Chem.*, **37**, 30-34.
- [204] **Yu, Z., Hagfeldt, A., Sun, L.** (2020). The application of transition metal complexes in hole-transporting layers for perovskite solar cells: recent progress and future perspectives, *Coordination Chemistry Reviews*, **406**, 213143.
- [205] **Majeed, S. A., Ghazal, B., Nevonen, D. E., Goff, P. C., Blank, D. A., Nemykin, V. N., Makhseed, S.** (2017). Evaluation of the intramolecular charge-transfer properties in solvatochromic and electrochromic zinc octa(carbazolyl)phthalocyanines, *Inorg. Chem.*, **56**, 19, 11640-11653.

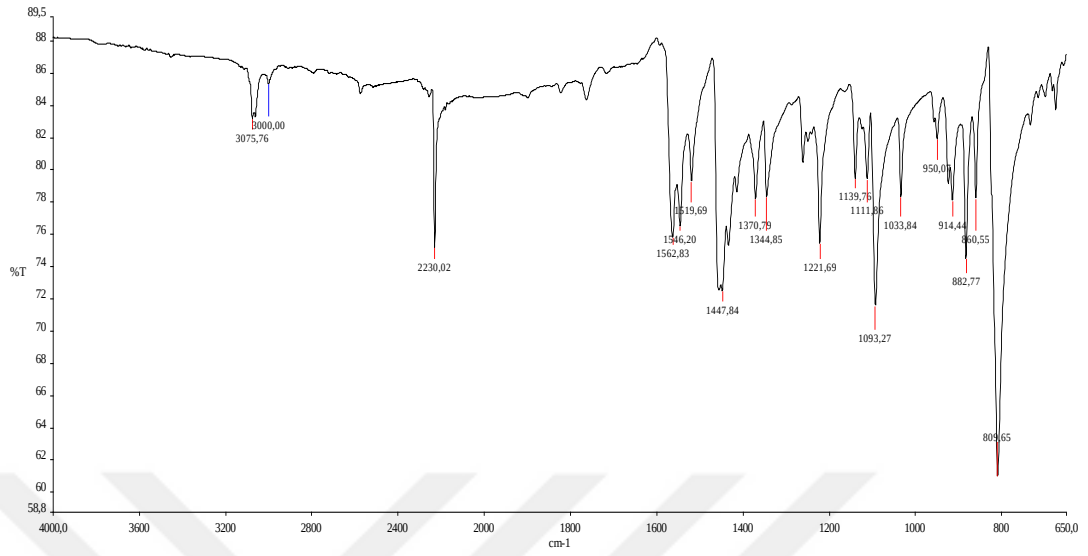
- [206] **Liu, Z., Sun, B., Liu, X., Han, J., Ye, H., Shi, T., Tang, Z., Liao, G.** (2018). Efficient carbon-based CsPbBr₃ inorganic perovskite solar cells by using Cu-phthalocyanine as hole transport material, *Nano-Micro Lett.*, *10*, 34.
- [207] **Kim, Y. C., Yang, T. Y., Jeon, N. J., Im, J., Jang, S., Shin, T. J., Shin, H. W., Kim, S., Lee, E., Kim S., Noh, J. H., Seok, S. I., Seo, J.** (2017). Engineering interface structures between lead halide perovskite and copper phthalocyanine for efficient and stable perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, *10*, 2109.
- [208] **Sfyri, G., Vamshikrishna, N., Kumar, C. V., Giribabu, L., Lianos, P.** (2016). Synthesis and characterization of tetratriphenylamine Zn phthalocyanine as hole transporting material for perovskite solar cells, *Solar Energy*, *140*, 60-65.
- [209] **Nouri, E., Wang, Y. L., Chen, Q., Xu, J. J., Paterakis, G., Dracopoulos, V., Xu, Z. X., Tasis, D., Mohammadi, M. R., Lianos, P.** (2017). Introduction of graphene oxide as buffer layer in perovskite solar cells and the promotion of soluble n-butyl-substituted copper phthalocyanine as efficient hole transporting material, *Electrochimica Acta*, *233*, 36-43.
- [210] **Gao, P., Cho, K. T., Abate, A., Grancini, G., Reddy, P. Y., Srivasu, M., Adachi, M., Suzuki, A., Tsuchimoto, K., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K.** (2016). An efficient perovskite solar cell with symmetrical Zn (II) phthalocyanine infiltrated buffering porous Al₂O₃ as the hybrid interfacial hole-transporting layer, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, *18*, 27083.
- [211] **Torabi, N., Rahnamanic, A., Amrollahi, H., Mirjalili, F., Sadeghzade, M. A., Behjat, A.** (2017). Performance enhancement of perovskite solar cell by controlling deposition temperature of copper phthalocyanine as a dopant-free hole transporting layer, *Organic Electronics*, *48*, 211e216.
- [212] **Ke, W., Zhao, D., Grice, C. R., Cimaroli, A. J., Fang, G., Yan, Y.** (2015). Efficient fully-vacuum-processed perovskite solar cells using copper phthalocyanine as hole selective layers, *J. Mater. Chem. A*, *3*, 23888.
- [213] **Liu, Z., Sun, B., Liu, X., Han, J., Ye, H., Tu, Y., Chen, C., Shi, T., Tang, Z., Liao, G.** (2018). 15 % efficient carbon based planar-heterojunction perovskite solar cells using a TiO₂/SnO₂ bilayer as the electron transport layer, *J. Mater. Chem. A*, *6*, 7409.
- [214] **Sfyria, G., Kumara, C. V., Wang, Y. L., Xu, Z. X., Krontiras, C. A., Lianos, P.**, (2016). Tetra methyl substituted Cu(II) phthalocyanine as alternative holetransporting material for organometal halide perovskite solar cells, *Applied Surface Science*, *360*, 767-771.
- [215] **Yanga, G., Wang, Y. L., Xu, J. J., Lei, H. W., Chen, C., Shan, H. Q., Liu, X. Y., Xub, Z. X., Fang, G. J.** (2017). A facile molecularly engineered copper (II) phthalocyanine as hole transport material for planar perovskite solar cells with enhanced performance and stability, *Nano Energy*, *31*, 322-330.

- [216] **Wanga, Y., Zheng, X., Liu, X., Feng, Y., Shan, H., Dong, L., Fang, G., Xu, Z. X.** (2018). A study of different central metals in octamethyl-substituted phthalocyanines as dopant-free hole-transport layers for planar perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 56, 276-283.
- [217] **Guo, J., Meng, X., Zhu, H., Sun, M., Wang, Y., Wang, W., Xing, M., Zhang, F.** (2019). Boosting the performance and stability of perovskite solar cells with phthalocyanine-based dopant-free hole transporting materials through core metal and peripheral groups engineering, *Organic Electronics*, 64, 71-78.
- [218] **Calio, L., Bern, J. F., Kazim, S., Madsen, M., Rubahn, H. G., Santos, A. S., Ahmad, S.** (2017). Cu (II) and Zn (II) based phthalocyanines as hole selective layers for perovskite solar cells, *Sustainable Energy Fuels*, 1, 2071.
- [219] **Cho, K. T., Rakstys, K., Cavazzini, M., Orlandi, S., Pozzi, G., Nazeeruddin, M. K.** (2016). Perovskite solar cells employing molecularly engineered Zn (II) phthalocyanines as hole-transporting materials, *Nano Energy*, 30, 853-857.
- [220] **Wang, Y., Liu, X., Shan, H., Chen, Q., Liu, T., Sun, X., Ma, D., Zhang, Z., Xu, J., Xu, Z. X.** (2017). Tetra-alkyl-substituted copper (II) phthalocyanines as dopant-free hole-transport layers for planar perovskite solar cells with enhanced open circuit voltage and stability, *Dyes and Pigments*, 139, 619e626.
- [221] **Jiang, X., Yu, Z., Li, H. B., Zhao, Y., Qu, J., Lai, J., Ma, W., Wang, D., Yang, X., Sun, L.** (2017). A solution-processable copper (II) phthalocyanine derivative as a dopant-free hole-transporting material for efficient and stable carbon counter electrode-based perovskite solar cells, *Mater. Chem. A*, 5, 17862.
- [222] **Zhang, Y., Paek, S., Urbani, M., Medel, M., Zimmermann, I., Cho, K. T., Ince, M., Nazeeruddin, M. K., Torres, T.** (2018). Unsymmetrical and symmetrical Zn (II) phthalocyanines as hole transporting materials for perovskite solar cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 2399-2404.
- [223] **Jiang, X., Yu, Z., Lai, J., Zhang, Y., Hu, M., Lei, N., Wang, D., Yang, X., Sun, L.** (2017). Interfacial engineering of perovskite solar cells by employing a hydrophobic copper phthalocyanine derivative as hole-transporting material with improved performance and stability, *ChemSusChem*, 10, 1838-1845.
- [224] **Liu, X., Wang, Y., Rezaee, E., Chen, Q., Feng, Y., Sun, X., Dong, L., Hu, Q., Li, C., Xu, Z. X.** (2018). Tetra-propyl-substituted copper (II) phthalocyanine as dopant-free hole transporting material for planar perovskite solar cells, *Sol. RRL*, 2, 1800050.
- [225] **Feng, Y., Hu, Q., Rezaee, E., Li, M., Xu, Z. X., Lorenzoni, A., Mercuri, F., Muccini, M.** (2019). High-performance and stable perovskite solar cells based on dopant-free arylamine-substituted copper (II) phthalocyanine hole-transporting materials, *Adv. Energy Mater.*, 9, 26, 1901019.

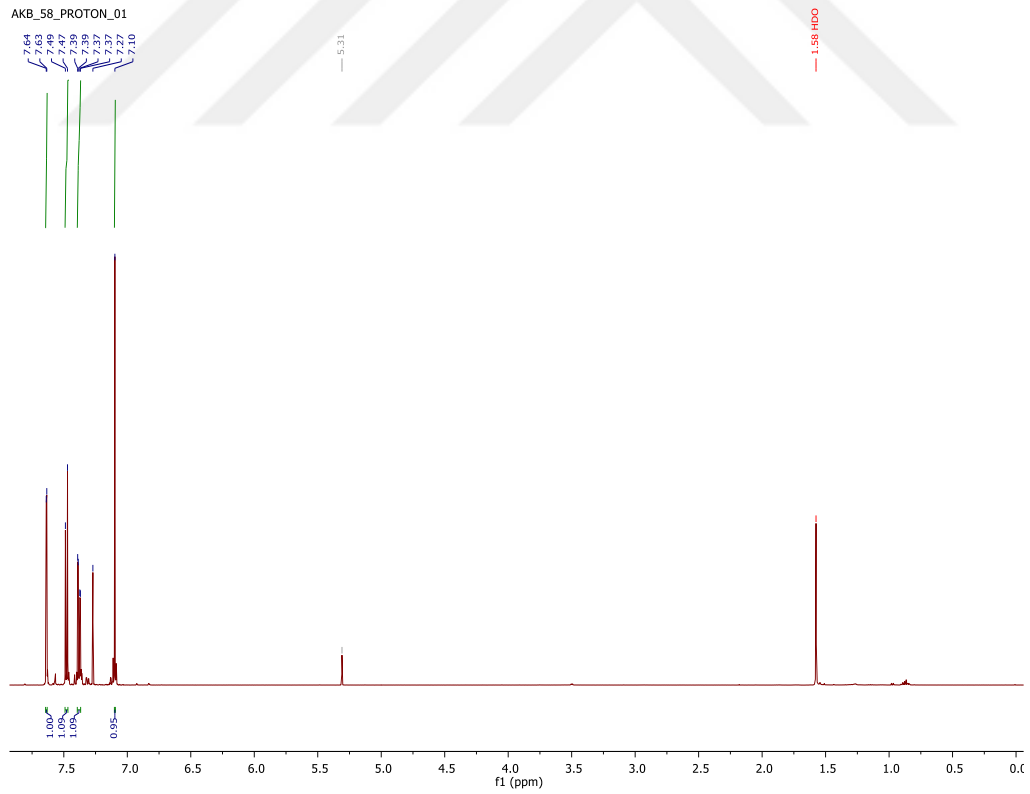
- [226] **Cho, K. T., Trukhina, O., Carmona, C. R., Ince, M., Gratia, P., Grancini, G., Gao, P., Marszalek, T., Pisula, W., Reddy, P. Y., Torres, T., Nazeeruddin, M. K.** (2017). Molecularly engineered phthalocyanines as hole-transporting materials in perovskite solar cells reaching power conversion efficiency of 17.5 %, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1601733.
- [227] **Cheng, M., Li, Y., Safdari, M., Chen, C., Liu, P., Kloo, L., Sun, L.** (2017). Efficient perovskite solar cells based on a solution processable nickel (II) phthalocyanine and vanadium oxide integrated hole transport layer, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1602556.
- [228] **Ding, X., Chen, C., Tao, L., Wu, C., Zheng, M., Hongfei Lu, H., Xu, H., Li, H., Cheng, M.** (2020). Dopant-free methoxy substituted copper (II) phthalocyanine for highly efficient and stable perovskite solar cells, *Chemical Engineering Journal*, 387, 124130.
- [229] **Lai, H., Li, X., Li, S., Chen, Y., Sun, B., Jiang, Q., Yang, J.** (2019). Enhancement of photovoltaic performance and moisture stability of perovskite solar cells by modification of tin phthalocyanine (SnPc), *Electrochimica Acta*, 296, 799e805.
- [230] **Dao, Q. D., Fujii, A., Tsuji, R., Takeoka, Y., Ozaki, M.** (2017). Efficiency enhancement in perovskite solar cell utilizing solution processable phthalocyanine hole transport layer with thermal annealing, *Organic Electronics*, 43, 156e161.
- [231] **Jiang, X., Wang, D., Yu, Z., Ma, W., Li, H. B., Yang, X., Liu, F., Hagfeldt, A., Sun, L.** (2019). Molecular engineering of copper phthalocyanines: a strategy in developing dopant-free hole-transporting materials for efficient and ambient-stable perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1803287.
- [232] **Hu, Q., Rezaee, E., Li, M., Chen, Q., Cao, Y., Mayukh, M., McGrath, D. V., Xu, Z. X.** (2019). Molecular design strategy in developing titanyl phthalocyanines as dopant-free hole-transporting materials for perovskite solar cells: peripheral or nonperipheral substituents?, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 40, 36535-36543.
- [233] **Hu, Q., Rezaee, E., Dong, L., Dong, Q., Shan, H., Chen, Q., Li, M., Cai, S., Wang, L., Xu, Z. X.** (2019). Molecularly designed zinc (II) phthalocyanine derivative as dopant-free hole-transporting material of planar perovskite solar cell with preferential face-on orientation, *Sol. RRL*, 3, 11, 1970113.
- [234] **Dong, L., Hu, Q., Rezaee, E., Chen, Q., Yang, S., Cai, S., Liu, B., Pan, J. H., Xu, Z. X.** (2019). Dopant-free hole-transporting layer based on isomer-pure tetra-butyl-substituted zinc (II) phthalocyanine for planar perovskite solar cells, *Sol. RRL*, 3, 1900119.
- [235] **Hu, Q., Rezaee, E., Dong, Q., Shan, H., Chen, Q., Wang, L., Liu, B., Pan, J. H., Xu, Z. X.** (2019). P3HT/phthalocyanine nanocomposites as efficient hole-transporting materials for perovskite solar cells, *Sol. RRL*, 3, 1800264.

- [236] **Mgidlana, S., Oluwole, D. O., Nyokong, T.** (2019). Fabrication of efficient nonlinear optical absorber using Zn phthalocyanine-semiconductor quantum dots conjugates, *Polyhedron*, 159, 102-115.
- [237] **Zhang, F., Yang, X., Cheng, M., Wang, W., Sun, L.** (2016). Boosting the efficiency and the stability of low cost perovskite solar cells by using CuPc nanorods as hole transport material and carbon as counter electrode, *Nano Energy*, 20, 108-116.
- [238] **Hou, F., Jin, F., Chu, B., Su, Z., Gao, Y., Zhao, H., Cheng, P., Tang, J., Li, W.** (2016). Hydrophobic hole-transporting layer induced porous PbI₂ film for stable and efficient perovskite solar cells in 50 % humidity, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 157, 989-995.
- [239] **Zhang, X. F., Zhou, X., Zhanga, L., Xu, B.** (2018). Facile phthalocyanine doping into PEDOT leads to highly efficient and stable inverted metal halide perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 6, 12515-12522.
- [240] **Wang, J. M., Wang, Z. K., Meng, Li, Zhang, C. C., Jiang, L. L., Hu, K. H., Ye, Q. Q., Liao, L. S.** (2018). Doped copper phthalocyanine via an aqueous solution process for normal and inverted perovskite solar cells, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1701688.
- [241] **Molina, D., Preciado, M. A. R., Sadegh, F., Martins, M. J. A., Grätzel, M., Hagfeldt, A., Santos, Á. S.** (2019). p-phenylene-bridged zinc phthalocyanine-dimer as hole-transporting material in perovskite solar cells, *J. Porp. Phthalo.* 23, 546–553.
- [242] **Molina, D., Preciado, M. A. R., Carlsen, B., Eickemeyer, F. T., Yang, B., Díaz, N. F., Martins, M. J. A., Nonomura, K., Hagfeldt, A., Santos, Á. S.** (2020). Zinc phthalocyanine conjugated dimers as efficient dopant-free hole transporting materials in perovskite solar cells, *ChemPhotoChem*, 4, 307-314.
- [243] **Mbambisa G., Tau P., Antunes E., Nyokong T.** (2007). Synthesis and electrochemical properties of purple manganese (III) and red titanium (IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with penthythio groups, *Polyhedron*, 26, 18, 5355-5364.
- [244] **Marcuccio, S. M., Svirskaya, P. I., Greenberg, S., Lever, A. B. P., Leznoff, C. C., Tomer, K. B.,** (1985). Binuclear phthalocyanines covalently linked through two-and four-atom bridges, *Can. J. Chem.*, 63, 11, 3057-

EKLER

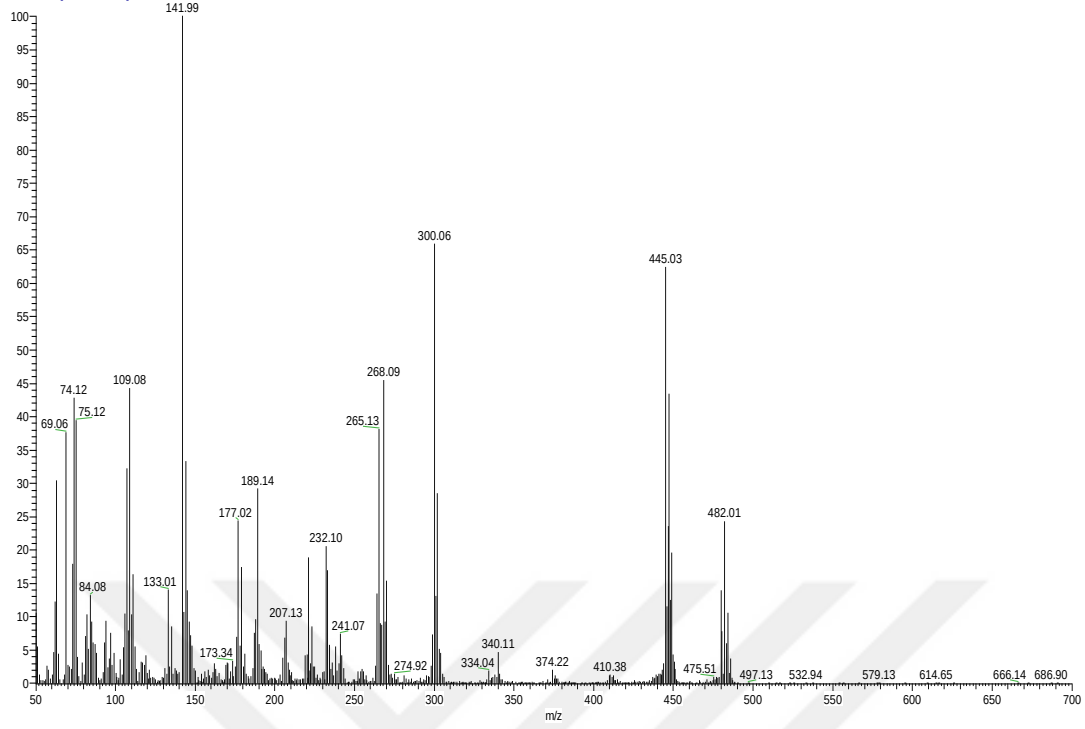


Şekil E.1: 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin IR spektrumu.

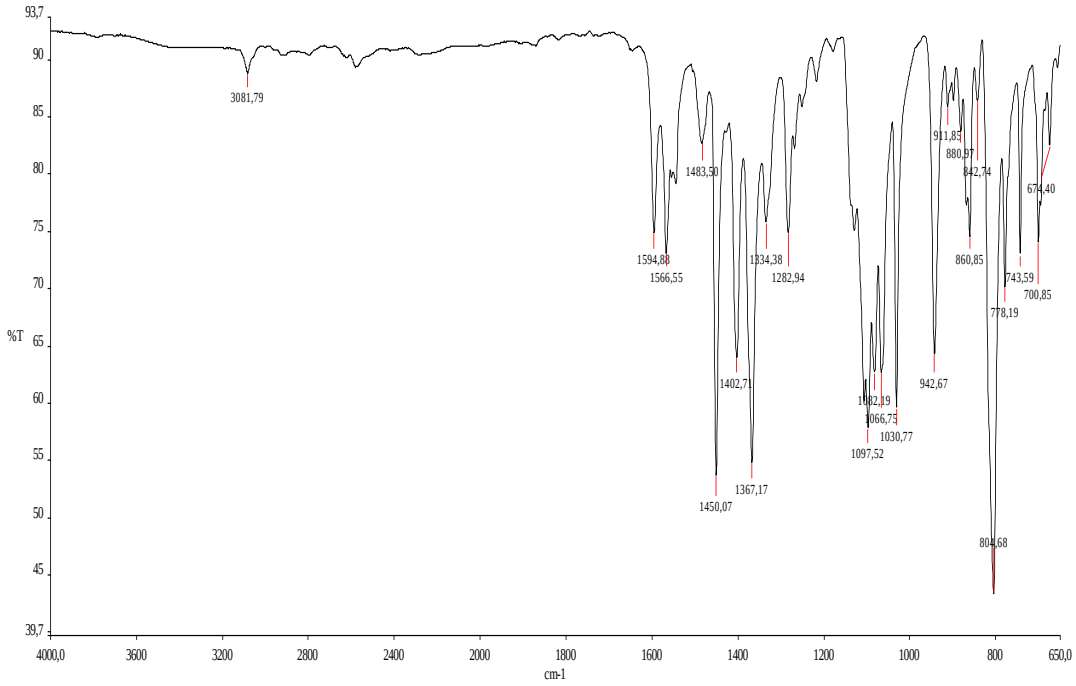


Şekil E.2: 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

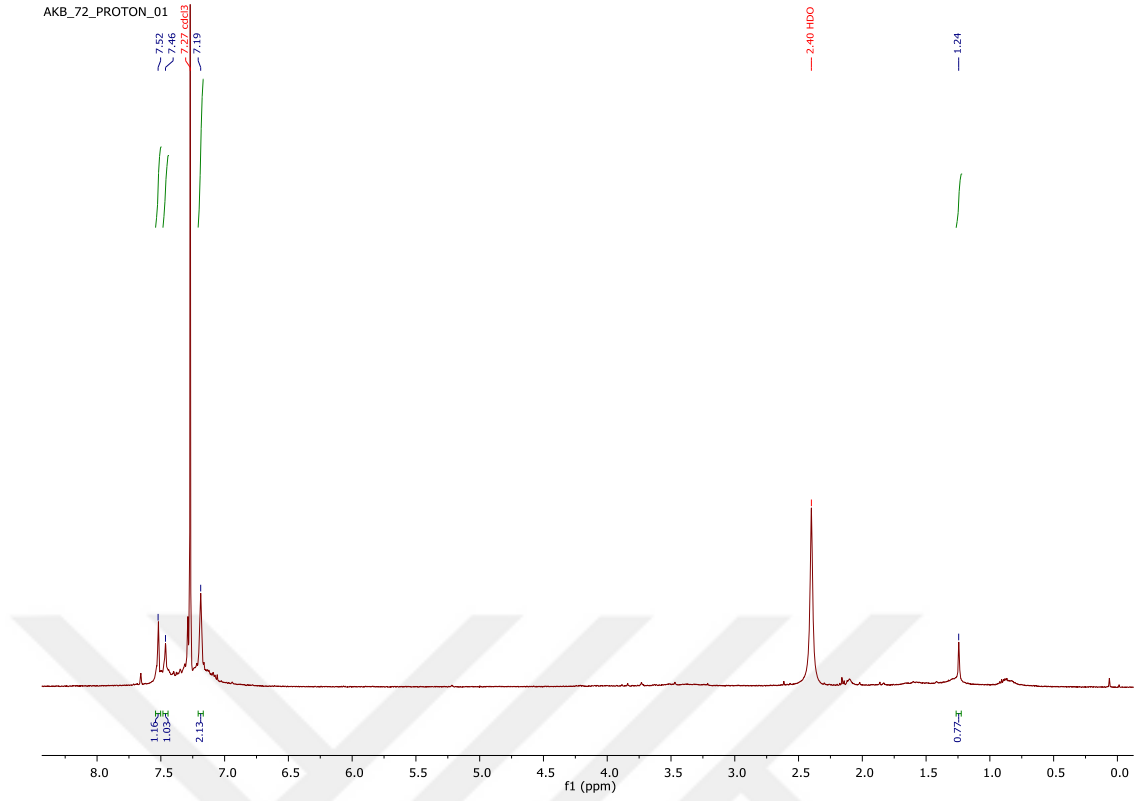
3-210618 #1091 RT: 27.10 AV: 1 NL: 2.23E5
T: + c Full ms [50.00-700.00]



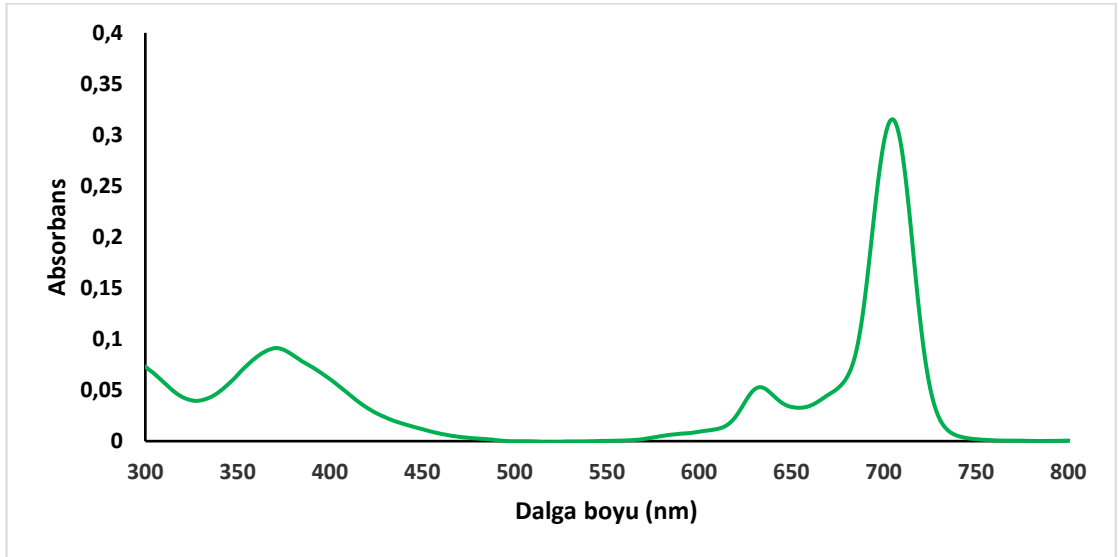
Şekil E.3: 4,5-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (2) bileşiğinin GC-MS spektrumu.



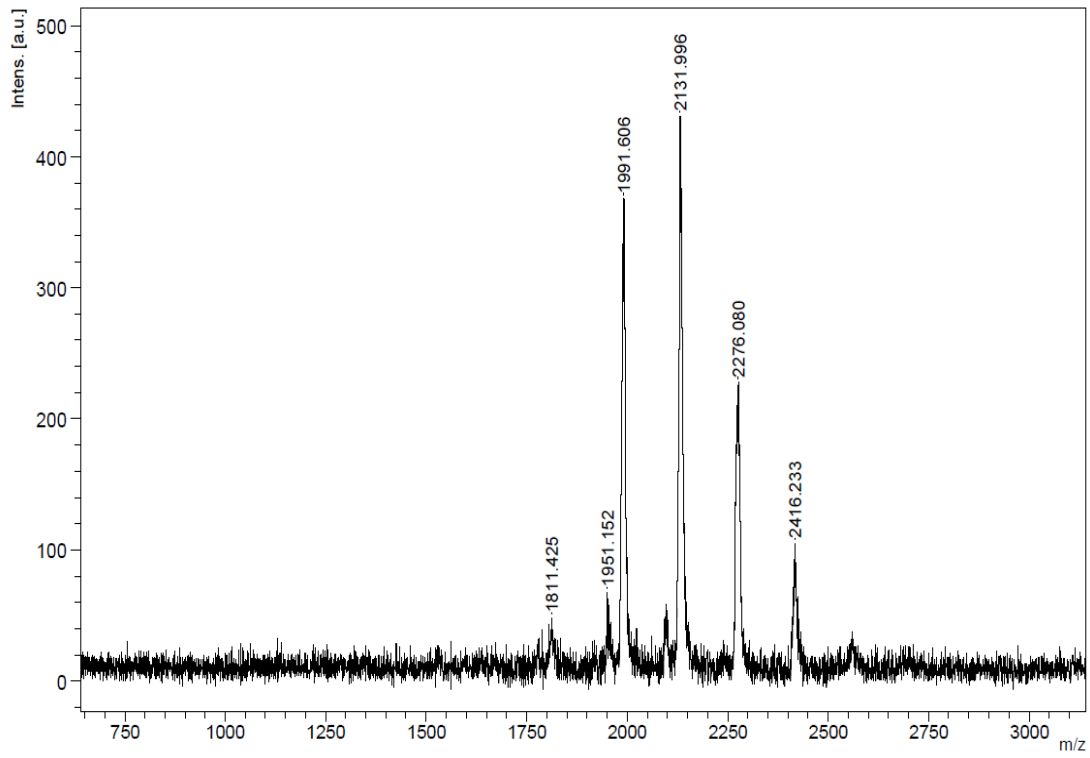
Şekil E.4: Okta süstitüe çinko ftalosiyenin (3) bileşiğinin IR spektrumu.



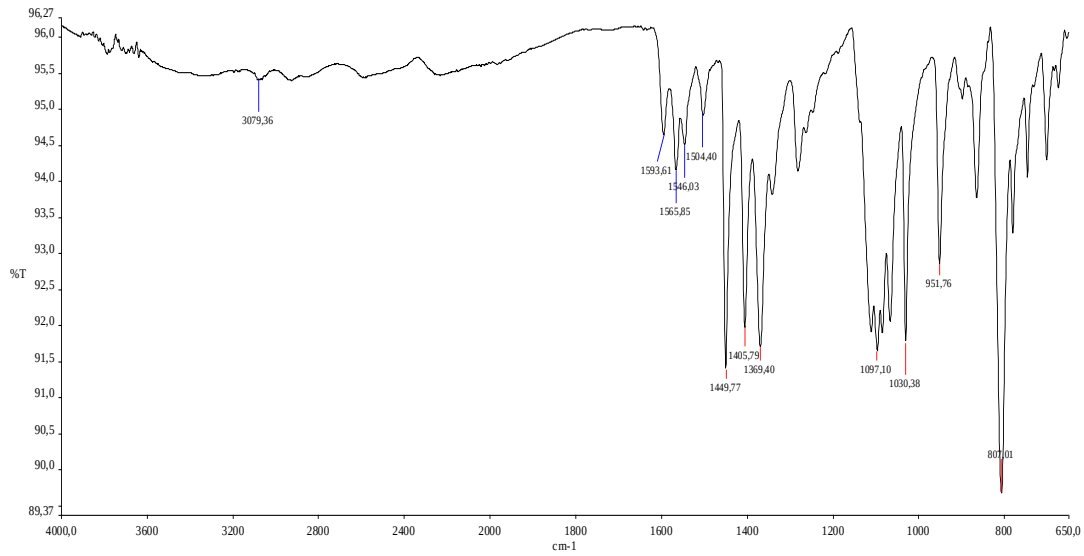
Şekil E.5: Okta süstitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



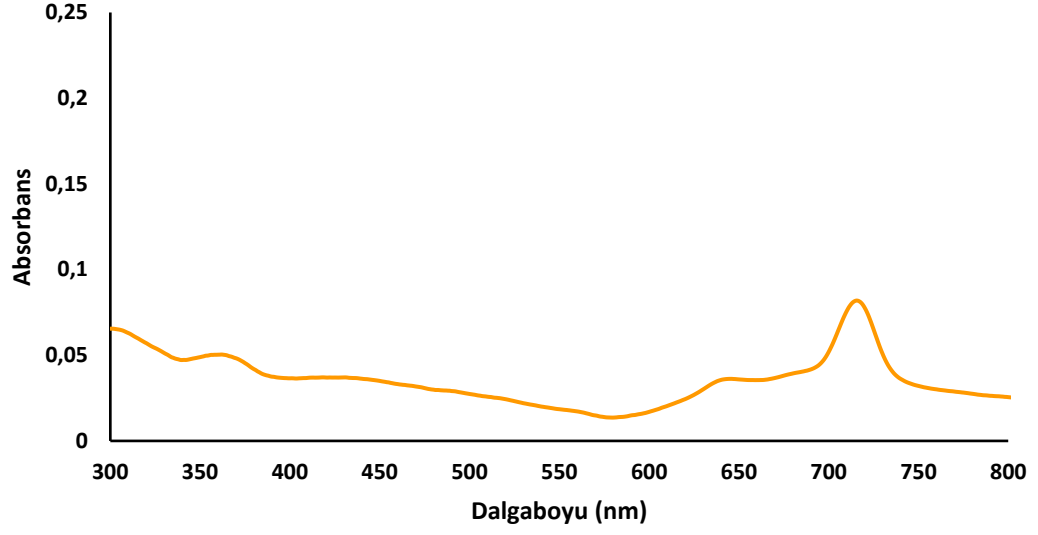
Şekil E.6: Okta süstitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).



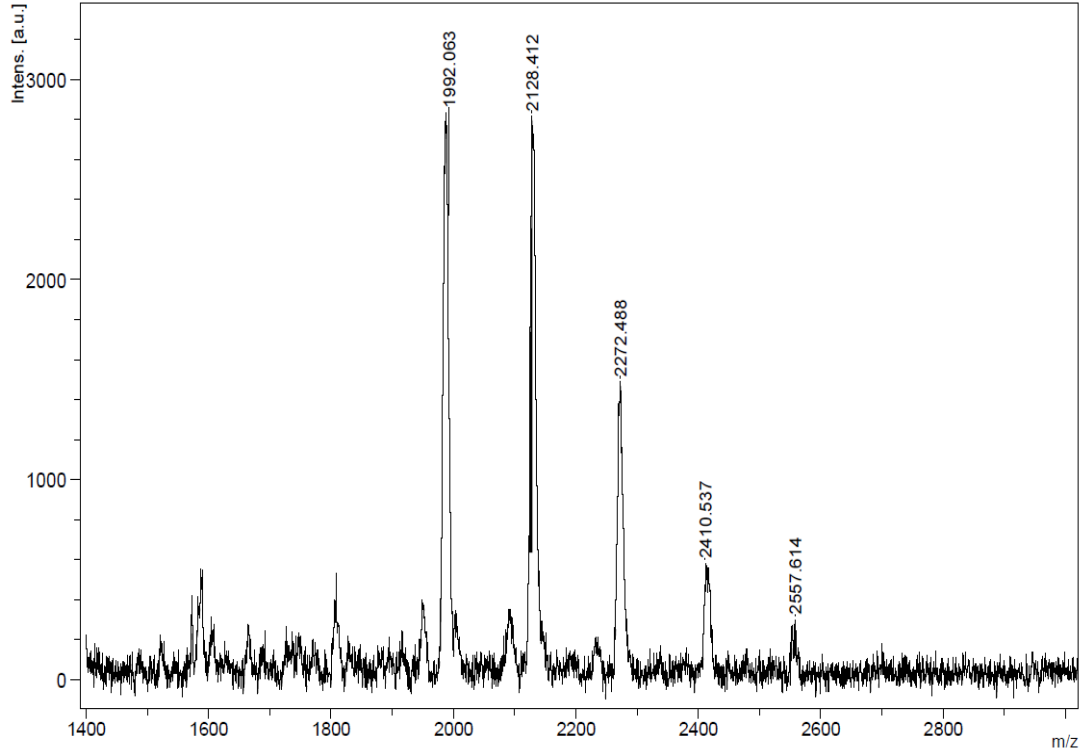
Şekil E.7: Okta süstitüe çinko ftalosiyanın (3) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu



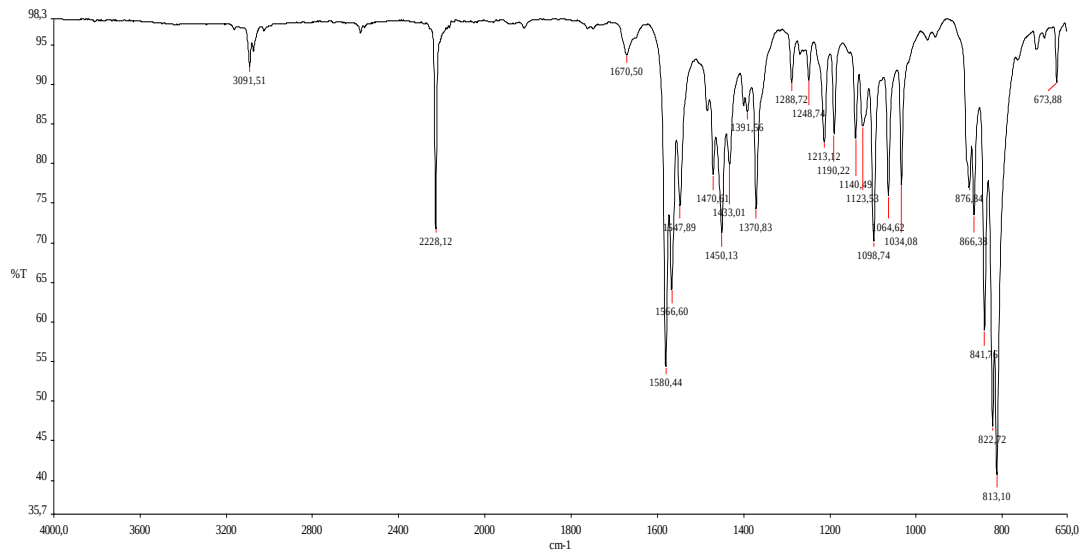
Şekil E.8: Okta süstitüe bakır ftalosiyanın (4) bileşiğinin IR spektrumu.



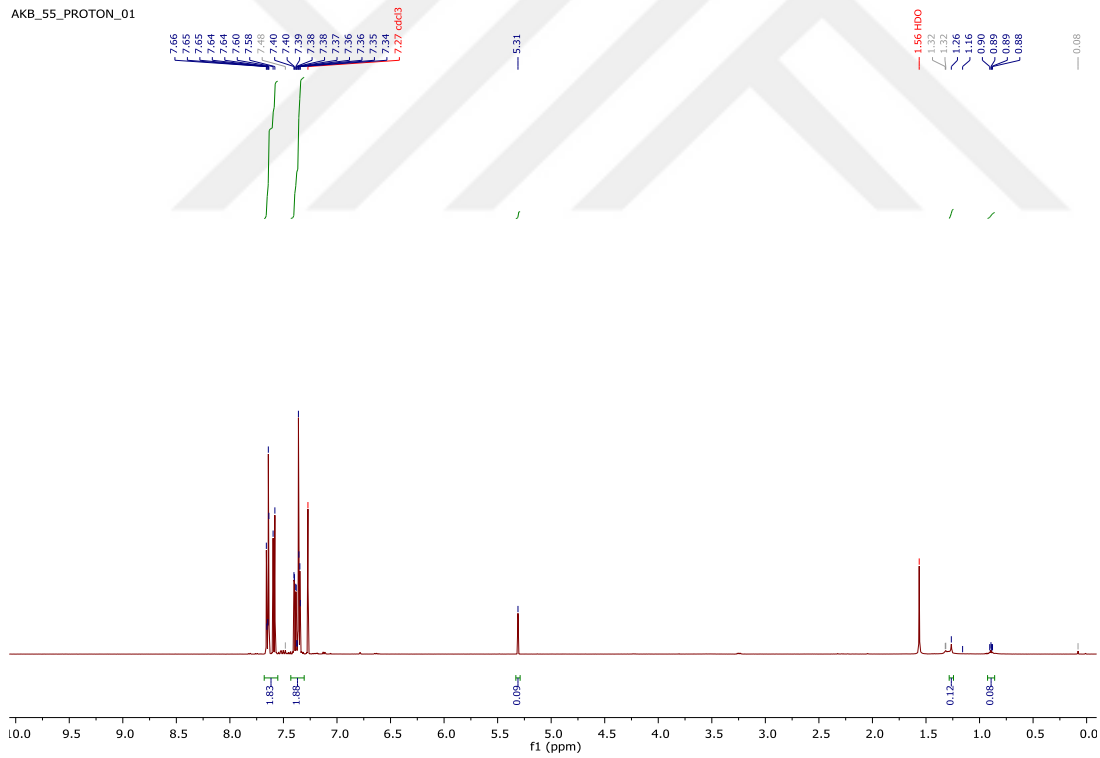
Şekil E.9: Okta süstitüe bakır ftalosiyanin (4) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).



Şekil E.10: Okta süstitüe bakır ftalosiyanin (4) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.

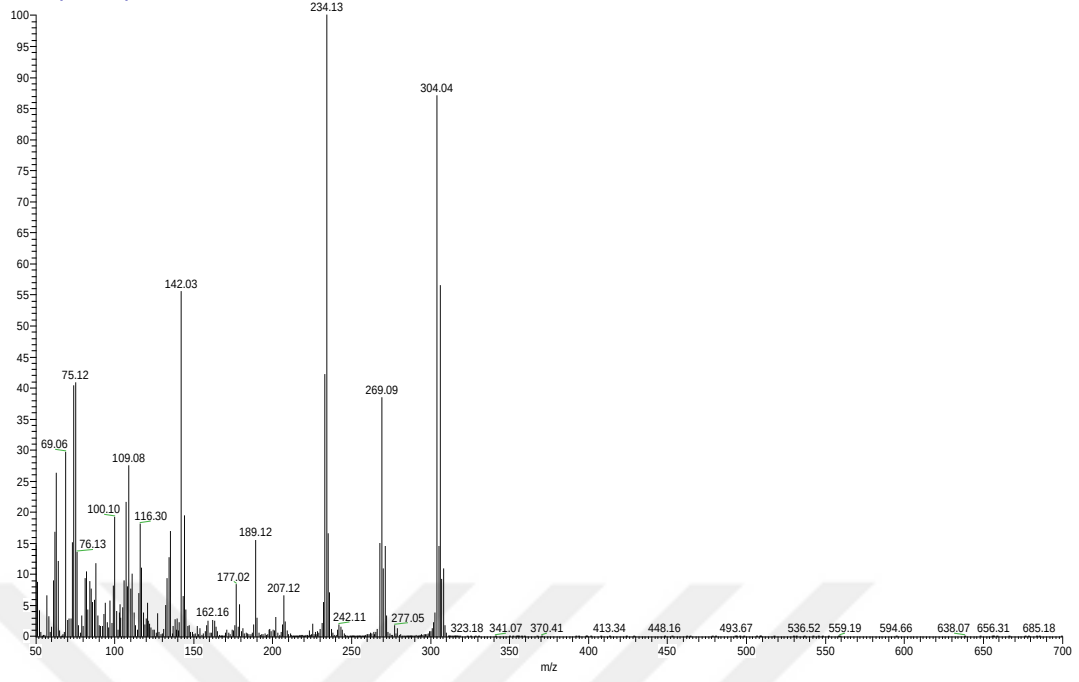


Şekil E.11: 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin IR spektrumu.

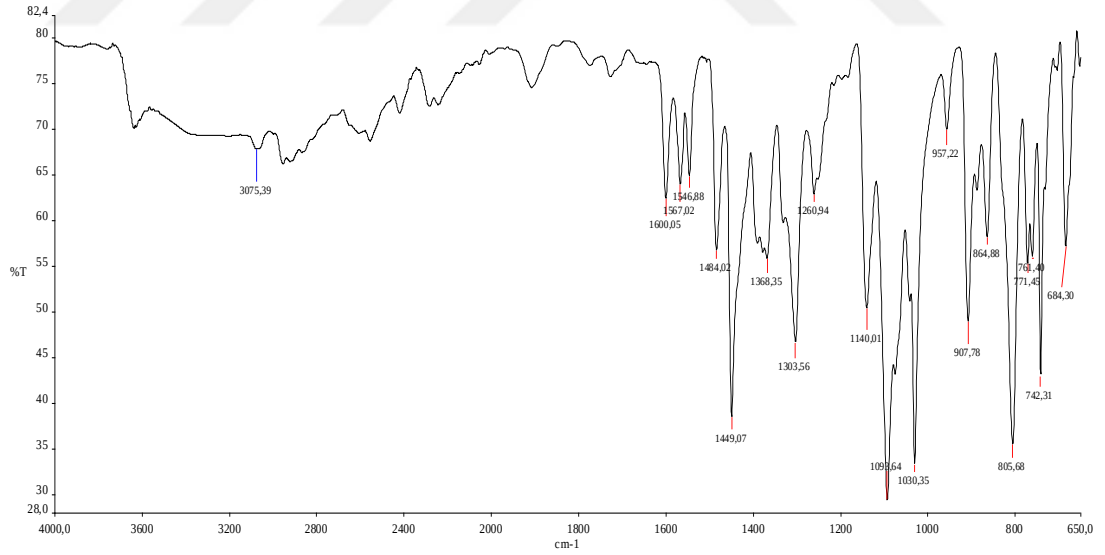


Şekil E.12: 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

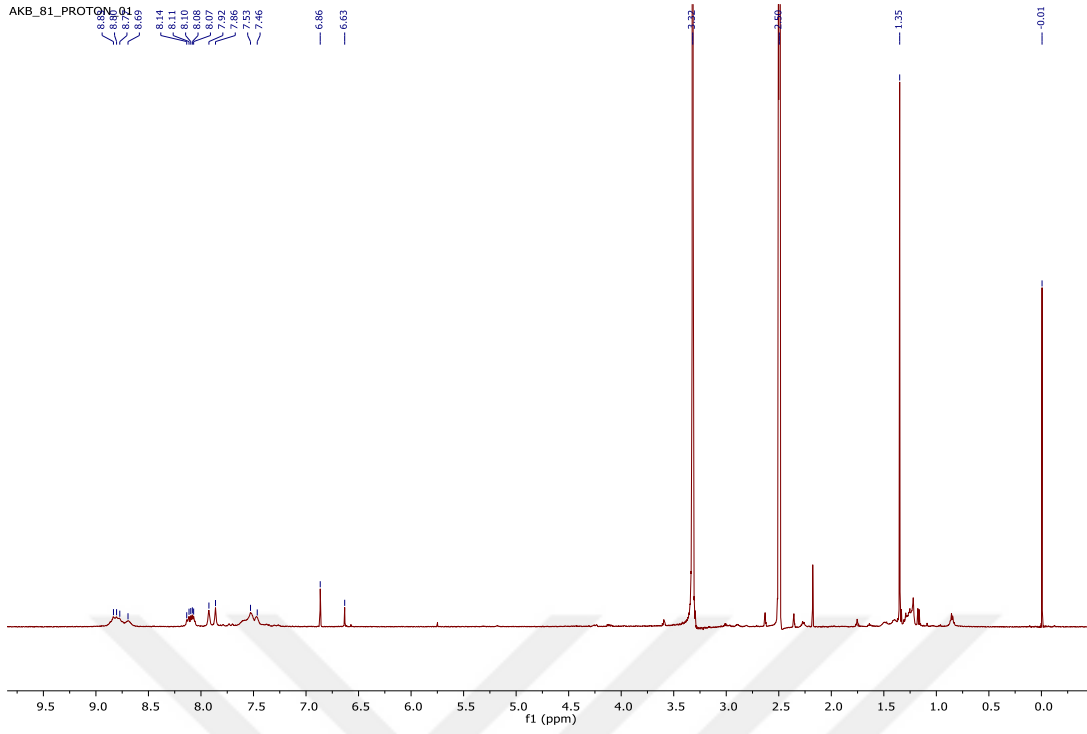
1-210618 #602 RT: 16.29 AV: 1 NL: 3.03E6
T: + c Full ms [50.00-700.00]



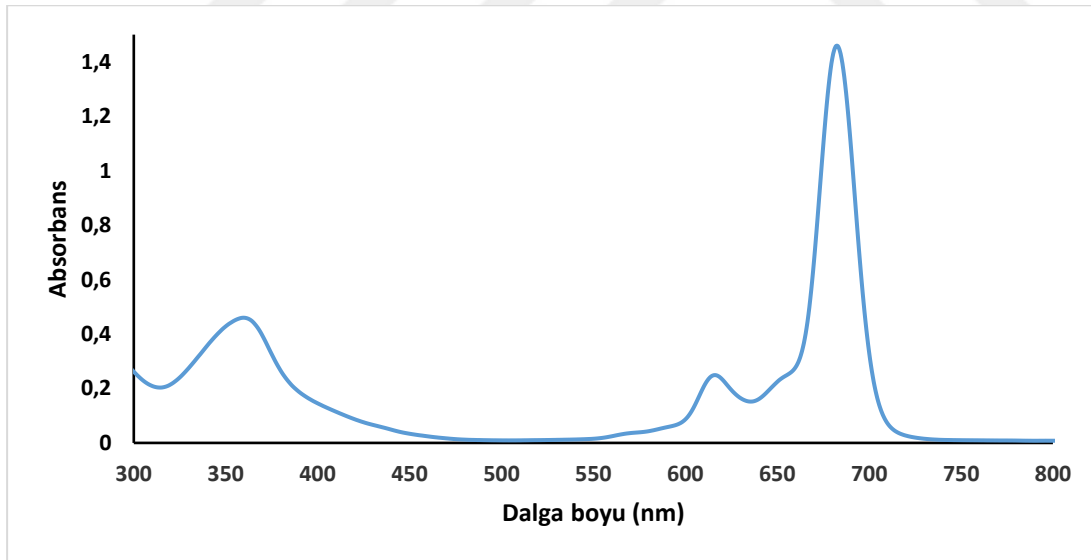
Şekil E.13: 4-[(2,4-diklorofenil)tiyo]ftalonitril (6) bileşiğinin GC-MS spektrumu.



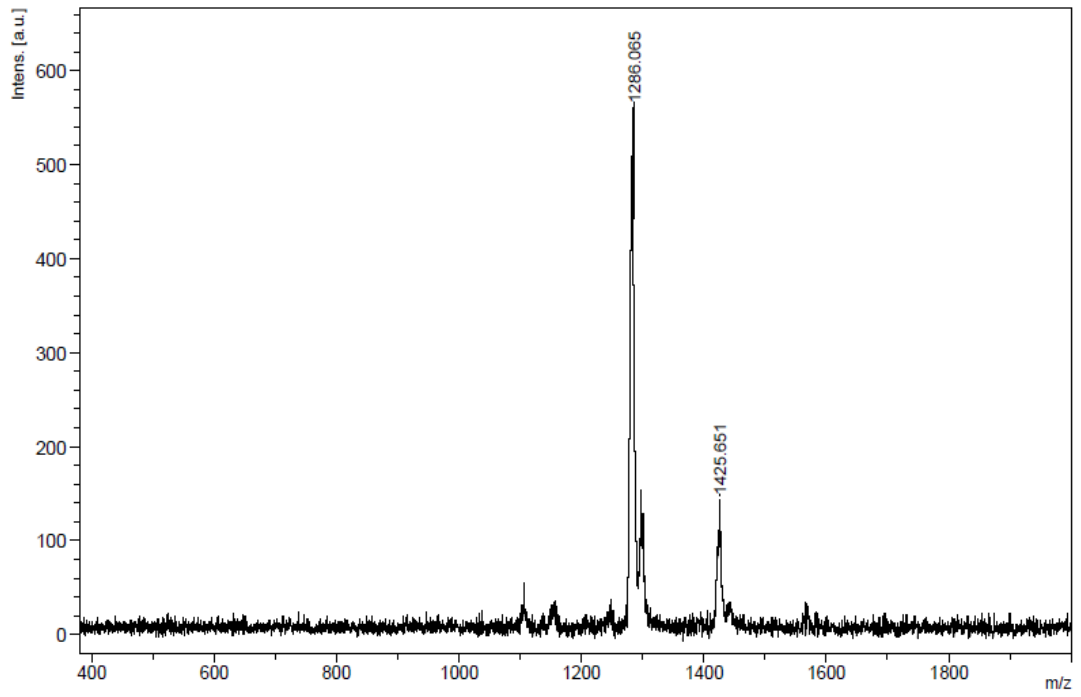
Şekil E.14: Periferal tetra süstitüe çinko ftalosiyanın (7) bileşiğinin IR spektrumu.



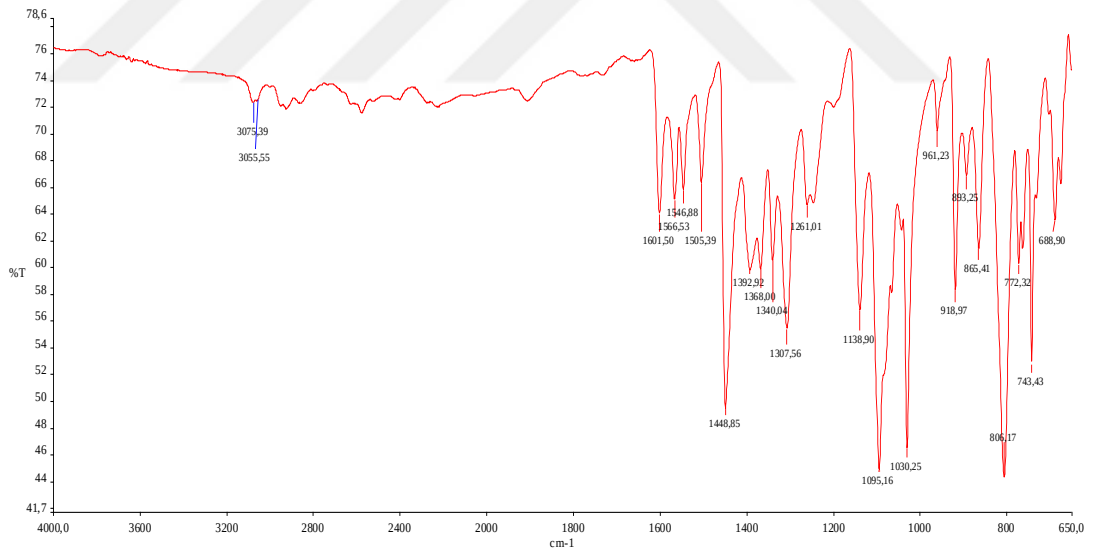
Şekil E.15: Periferal tetra süstitüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil E.16: Periferal tetra süstitüe çinko ftalosiyanin (7) bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).

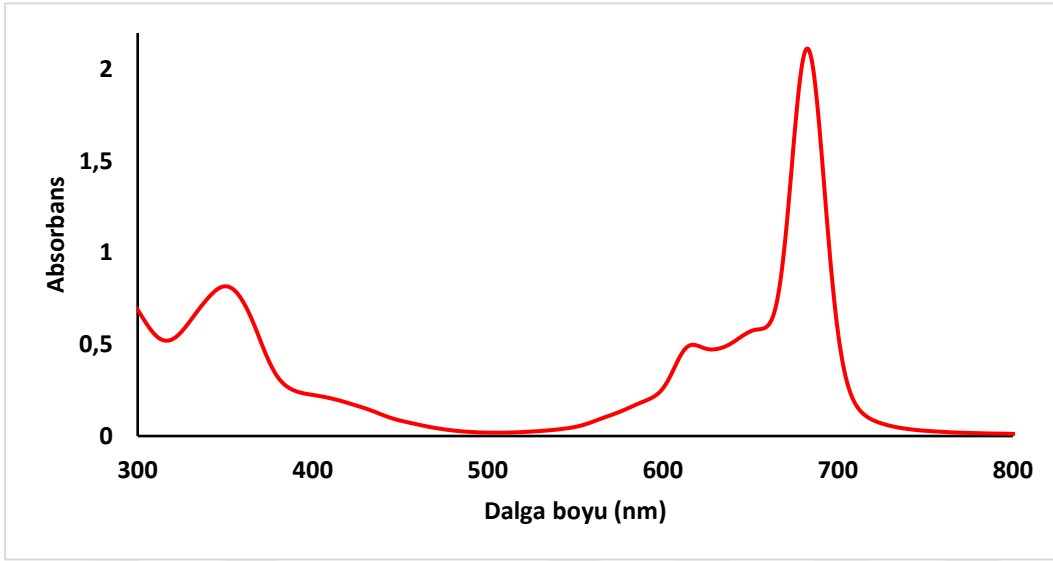


Şekil E.17: Periferal tetra sübstitüe çinko ftalosiyenin (7) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.

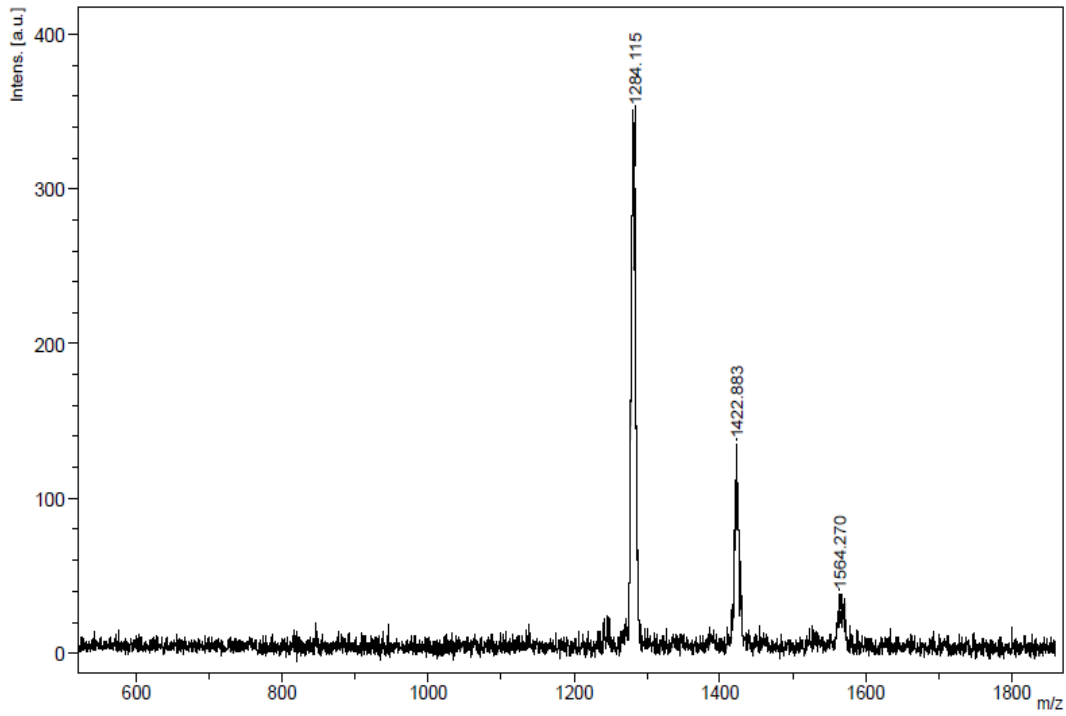


Şekil E.18: Periferal tetra sübstitüe bakır ftalosiyenin (8) bileşiğinin IR spektrumu.

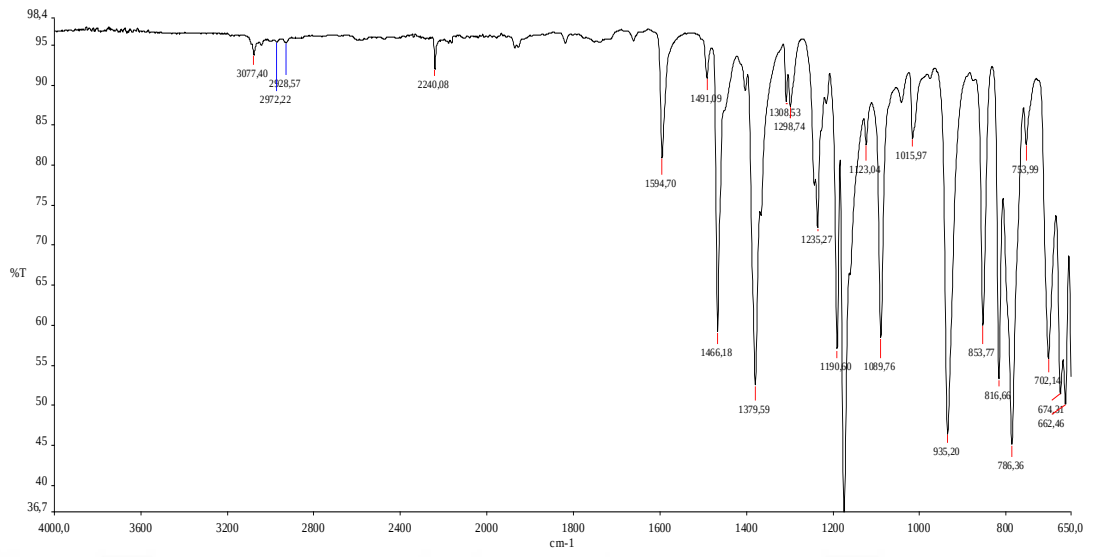
2.



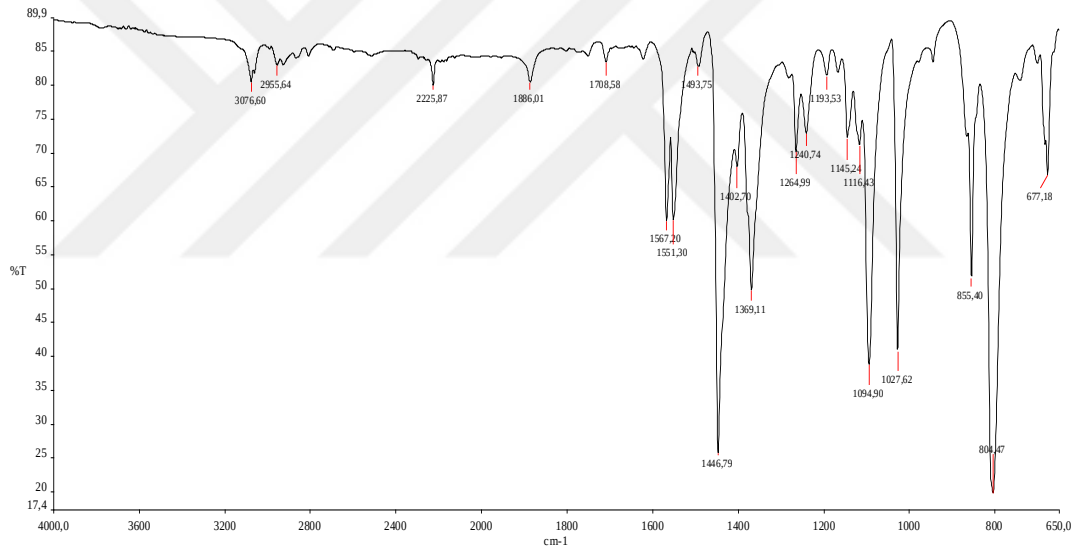
Şekil E.19: Periferel tetra süstitüe bakır ftalosiyanin bileşiğinin UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).



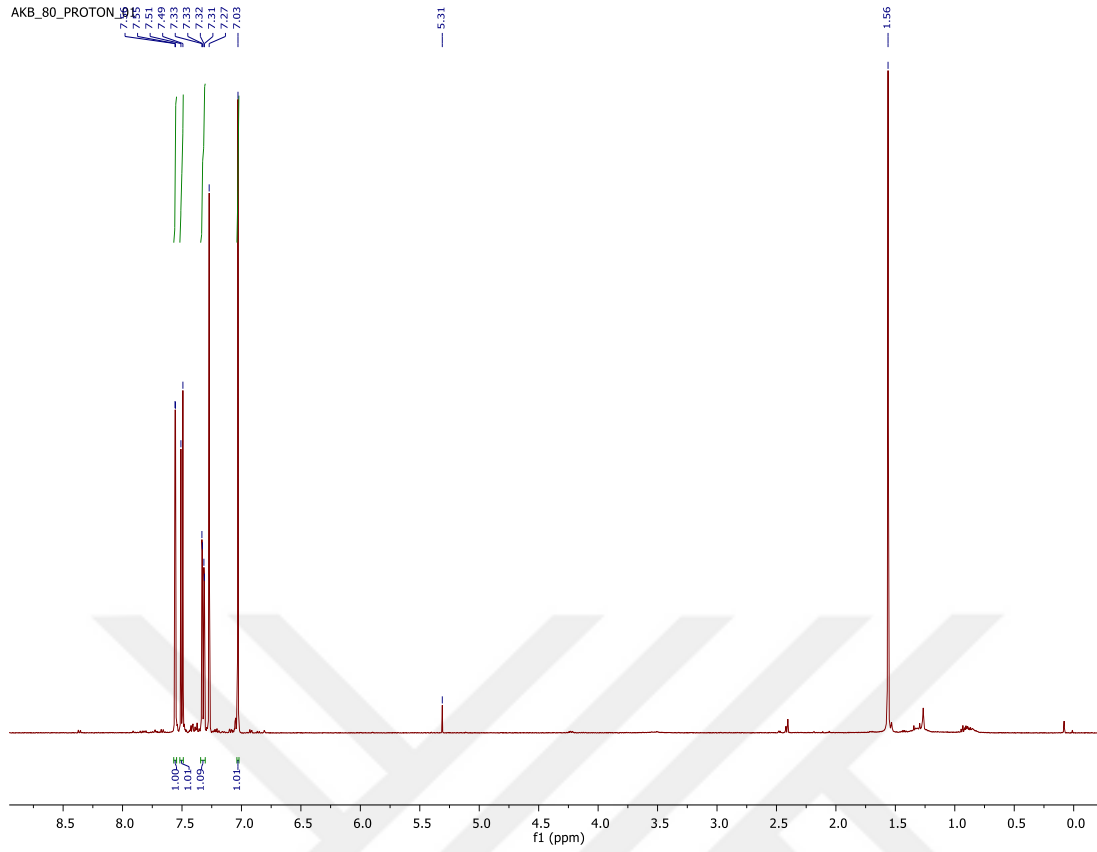
Şekil E.20: Periferel tetra süstitüe bakır ftalosiyanin (8) bileşiğinin MS (MALDI-TOF) spektrumu.



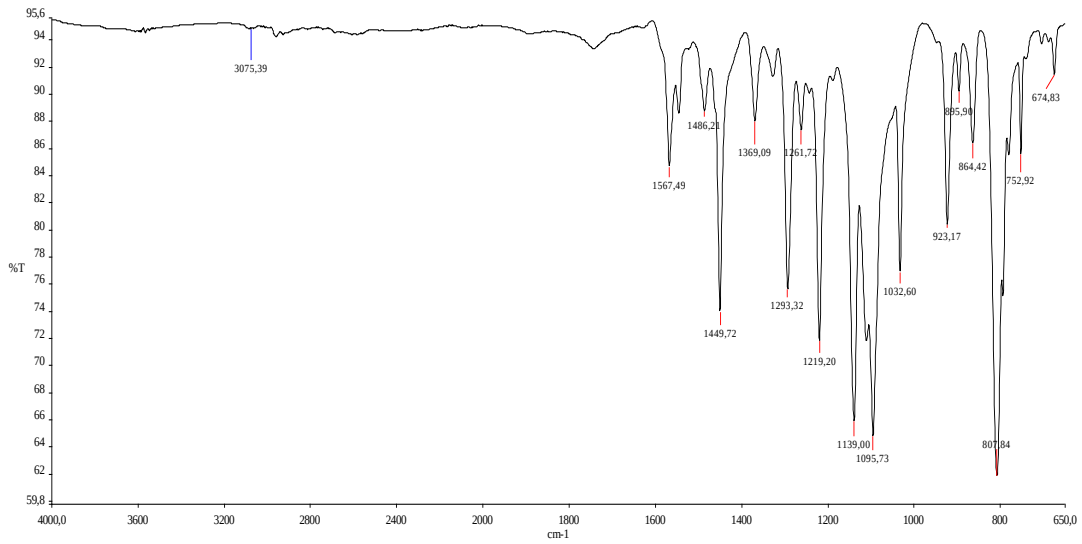
Şekil E.21: 3,6-Bis(4'-metilfenilsülfoniloksi)ftalonitril (9) bileşiğinin IR spektrumu.



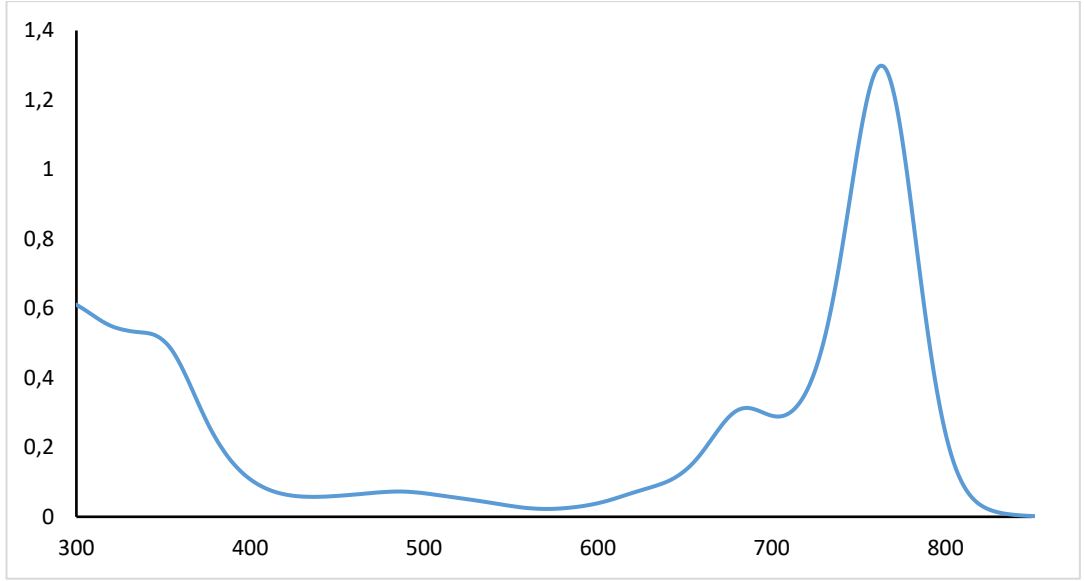
Şekil E.22: 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşiğinin IR spektrumu.



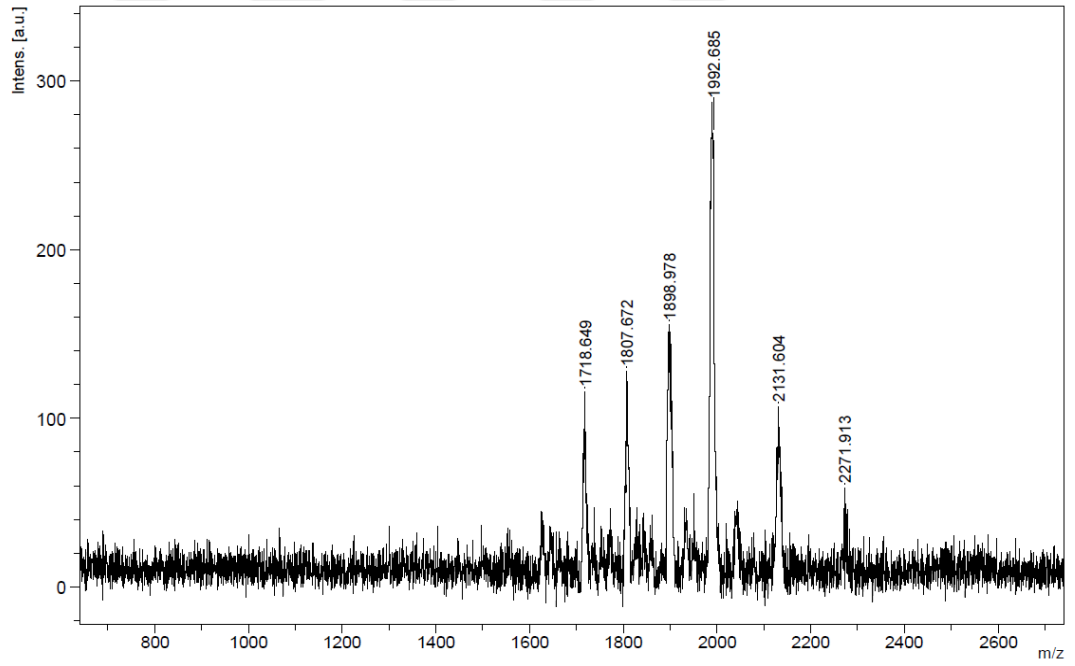
Şekil E.23: 3,6-Bis[(2,4-dikloro)feniltiyo]ftalonitril (10) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil E.24: Non-periferal okta süstitüe bakır ftalosiyenin (11) bileşiğinin IR spektrumu.



Şekil E.25: Non-periferal okta süstitüe bakır ftalosiyanin (11) UV-Vis spektrumu (3×10^{-6} M).



Şekil E.26: Non-periferal okta süstitüe bakır ftalosiyanin (11) MS (MALDI-TOF) spektrumu.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Zeynep Dalkılıç
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.06.1988-İstanbul
E-posta : zdalkilic@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2011, İ.D. Bilkent Üniversitesi, Kimya
- **Yüksek Lisans:** 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Bilim ve Teknoloji

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- AB hibe projesi ARGOS, Finans Müdürü, 2012-2014
- 1003 Tübitak Projesi, Bursiyer, 2014-2015
- Türk Standardları Enstitüsü, Uzman, 2015-devam

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Dalkılıç, Z., Yavuz, N. K., Burat, A. K., Lee, C. B., Choi, H.** (2019). Development of New Phthalocyanine-Based Hole Transport Materials for High Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, *Perovskite and Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP19)*, 27-29 January 2019, Kyoto, Japan.
- **Dalkılıç, Z., Lee, C. B., Choi, H., Nar, I., Yavuz, N. K., Burat, A. K.** (2020). Tetra and octa substituted Zn(II) and Cu(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and investigation as hole-transporting materials for inverted type-perovskite solar cells, *Journal of Organometallic Chemistry*, 922, 121419.