

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**METAL OKSİT-ORGANİK HİBRİT BOŞLUK TAŞIYICILI PEROVSKİT
GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yağmur Su ÜNAL

Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı

Yenilenebilir Enerji Programı

OCAK 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**METAL OKSİT-ORGANİK HİBRİT BOŞLUK TAŞIYICILI PEROVSKİT
GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yağmur Su ÜNAL
(301191033)**

Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı

Yenilenebilir Enerji Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

OCAK 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 301191033 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Yağmur Su ÜNAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “METAL OKSİT-ORGANİK HİBRİT BOŞLUK TAŞIYICILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**
~~İstanbul Teknik Üniversitesi~~

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 13.01.2022
Savunma Tarihi : 31.01.2022





Aileme,



ÖNSÖZ

Öncelikle derin bilgisi ve desteklerini hiç esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ Hocam'a, tez çalışmamın kilit parçalarından olan organik malzeme sentezi kısmındaki emekleri için İTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri'nden Prof. Dr. Ayfer KALKAN BURAT Hocam'a, tez yazımı ve laboratuvar çalışmaları kısmında beni hiç yalnız bırakmayan Dr. Sinem BOZAR ve Araştırma Görevlisi Gökçen GÖKÇELİ KAHVECİ Hocalarım'a ve son olarak sevgilerini benden hiç esirgemeyen annem Müge ÜNAL, babam Şefik Atilla ÜNAL, abim Rüzgar ÜNAL ve nişanlım Emre SAYIN'a teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2022

Yağmur Su ÜNAL
(Makine Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2.LİTERATÜR.....	5
2.1 Güneş Enerjisi	5
2.1.1 Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi.....	5
2.1.2 Fotovoltaik sistemler	7
2.1.2.1 Güneş spektrumu, ışınım ve güneş fiziği, kayıplar	8
2.1.2.2 Fotovoltaik pillerin nesillerine göre sınıflandırılması.....	12
2.2 Perovskit Güneş Pilleri.....	14
2.2.1 Perovskit güneş pillerinin çalışma prensibi	15
2.2.2 Perovskitlerin sınıflandırılması	16
2.2.2.1 Organik-inorganik halojenür perovskitler.....	16
2.2.2.2 Ferroelektrik oksit perovskitler	18
2.3 Perovskit Güneş Pillerindeki Son Gelişmeler	20
2.4 Boşluk Taşıyıcı Tabaka Çalışmalarındaki Son Gelişmeler	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
3.1 Boşluk Taşıyıcı Tabakaların Hazırlanması	27
3.1.1 Metal oksit ince filmlerin hazırlanması	27
3.1.2 Organik ince filmlerin hazırlanması	29
3.1.2.1 DTT ince filmlerin hazırlanması.....	29
3.1.2.2 PEDOT:PSS ince filmlerin hazırlanması	31
3.2 Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması	31
3.2.1 Metal oksit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması.....	32
3.2.2 Organik boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması	32
3.2.2.1 DTT boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması	32
3.2.2.2 PEDOT:PSS boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması	32
3.2.3 Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı güneş pillerinin hazırlanması	33
3.2.4 Perovskit tabakaya DTT katkılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması	33
3.2.5 Perovskit güneş pilleri testleri.....	35
4.SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	37
4.1 Metal Oksit Boşluk Taşıyıcılı İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	37
4.1.1 Çözelti bazlı NiO _x ince film sonuçlarının değerlendirilmesi	37
4.1.1.1 Yöntem 1 ile hazırlanmış filmlerin değerlendirilmesi	37

4.1.1.2 Yöntem 2 ile hazırlanmış filmlerin değerlendirilmesi	42
4.1.2 Çözelti bazlı CuO_x ince filmlerin sonuçlarının değerlendirilmesi	43
4.1.3 MoO_x ince filmlerinin değerlendirilmesi	47
4.2 Organik (DTT) Boşluk Taşıyıcılı Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi	50
4.3 Perovskit Güneş Pili Sonuçlarının Değerlendirilmesi	54
4.3.1 Metal oksit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi	54
4.3.2 Organik boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi	55
4.3.3 Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi	55
4.3.4 Perovskit tabakaya DTT katkılı güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	75

KISALTMALAR

As	: Arsenit
BaTiO₃	: Baryum Titanat
BCP	: Bathocuproine
BFO	: Bizmut Ferrit
BiFeO₃	: Bizmut Ferrit
Br	: Brom
BTO	: Baryum Titanat
Cd	: Kadmiyum
CH₃NH₃⁺	: Metil Amonyum
CH₃NH₃PbI₃	: Metil Amonyum Kurşun İyodür
Cl	: Klor
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
CSP	: Consantrated Solar Power (Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi)
CuO_x	: Bakır Oksit
DCB	: Diklorobenzen
DI	: Deiyonize
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DTT	: 3,5-dipiridin süstitüe ditienotiyofenin
ETM	: Elektron Transfer Mekanizması
eV	: Elektron Volt
FA⁺	: Formamidinyum
FF	: Dolgu Faktörü
GBL	: Gama Bütirolakton
HTM	: Hole Transfer Mekanizması
I	: İyot
Imaxp	: Maksimum Güçteki Akım Değeri
IPA	: İzopropil Alkol
Isc	: Kısa Devre Akımı

ITO	: Indium-tin-oxide
LiNbO₃	: Lityum Niyobat
LNO	: Lityum Niyobat
MA	: Metil Amonyum
MAPbI₃	: Metil Amonyum Kurşun İyodür
MoO_x	: Molibden Oksit
NH₂CH=NH²⁺	: Formamidinyum
Ni	: Nikel
NiO_x	: Nikel Oksit
Pb⁺²	: Kurşun
PCBM	: Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester
PEDOT:PSS	: Poli Polistiren Sülfonat
Pmax	: Maksimum Güç
PVD	: Physical Vapor Deposition
PZT	: Pentilenetetrazol
Sn⁺²	: Kalay
SO₂	: Kükürt Dioksit
TiO₂	: Titanyum oksit
Vmaxp	: Maksimum Güçteki Gerilim Değeri
Voc	: Açık Devre Gerilimi
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Derece
c	: Işıık hızı
E	: Enerji
h	: Planck Sabiti
M	: Metre
t	: Tolerans Faktörü
W	: Watt
λ	: Dalga Boyu



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Monokristalin ve polikristalin silikon güneş pillerinin özellikleri	12
Çizelge 2.2: İkinci nesil güneş pillerinin özellikleri	13
Çizelge 2.3: Üçüncü nesil güneş pillerinin karşılaştırılması.	14
Çizelge 3.1: Farklı metal oksit HTL'ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonları.	32
Çizelge 3.2: Organik HTL'ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonları. ..	33
Çizelge 3.3: Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili konfigürasyonları.	33
Çizelge 3.4: NiOx ve DTT-2, DTT-3 HTL'ler ile hazırlanan perovskit güneş pili konfigürasyonları.	33
Çizelge 3.5: Farklı perovskit pil konfigürasyonları.	34
Çizelge 3.6: Farklı miktarlarda DTT-1 katkılı perovskit pil konfigürasyonları.	35
Çizelge 4.1: Farklı hacimler kullanılarak elde edilen NiOx ince filmlerin yüzey dirençleri, standart sapmaları ve optik geçirgenlikleri.....	40
Çizelge 4.2: Cu(acac) ₂ başlangıç malzemesiyle üretilen CuOx ince filmlerin hazırlanma koşulları ve optik geçirgenlikleri.	44
Çizelge 4.3: Cu(acac) ₂ başlangıç malzemesiyle yüksek derişimde üretilen bakır oksit ince filmlerin optik geçirgenlikleri.	46
Çizelge 4.4: Molibden oksit ince film oluşturulmasında kullanılan parametreler....	47
Çizelge 4.5: Farklı metal oksit HTL'ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları.....	54
Çizelge 4.6: Organik HTL'ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonu ve ölçüm sonuçları.	55
Çizelge 4.7: NiOx-DTT-1 Hibrit HTL'ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları..	55
Çizelge 4.8: NiOx-organik (DTT-2/DTT-3) Hibrit HTL'ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları.	57
Çizelge 4.9: Farklı konfigürasyondaki piller ve ölçüm sonuçları.....	59
Çizelge 4.10: Farklı oranda DTT-1 katkılanan perovskit piller ve ölçüm sonuçları. 61	



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Küresel fosil yakıt tüketimi	1
Şekil 2.1: Son on yılda güneş enerjisi ve tüm yenilenebilir enerji sistemlerinin kurulu kapasiteleri.....	5
Şekil 2.2 : Kurulu oranlarıyla birlikte çeşitli CSP teknolojileri	6
Şekil 2.3: Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın 1975'ten bu yana yaptığı fotovoltaik araştırmasına dayalı hücre verimliliği grafiği	7
Şekil 2.4: Fotovoltaik pil şeması	8
Şekil 2.5: Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde kısa devre akımı	9
Şekil 2.6: Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde açık devre gerilimi	9
Şekil 2.7: Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde maksimum güç noktası. ...	10
Şekil 2.8: a)Düzenli, b)tersine perovskit güneş pili cihaz yapısı.....	15
Şekil 2.9: Perovskitin kristal yapısı	16
Şekil 2.10: Perovskitlerin tolerans faktörü	17
Şekil 2.11: Dört BaTiO ₃ fazında a) kübik (referans), b) tetragonal, c) ortorombik ve d) eşkenar dörtgendeki yapısal bozulmayı ve Ti yer değiştirmesini gösteren şemalar. Kendiliğinden polarizasyon yönelimleri kahverengi oklarla gösterilmiştir	19
Şekil 3.1: 3,5-dipiridin sübstitüe ditienotiyofenin (DTT) sentezi	30
Şekil 3.2: 2,6-disübstitüe-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen türevlerinin sentez şeması. ...	30
Şekil 3.3: a) Referans ve katkılı perovskit çözeltileri b) referans ve katkılı perovskit filmler.	34
Şekil 4.1: Ultrasonik prob yöntemiyle karıştırılmış NiOx çözeltilisiyle elde edilen ince filmlerin 20x ve 100x görüntüsü.	38
Şekil 4.2: Ultrasonik banyo yöntemiyle karıştırılmış NiOx çözeltilisiyle elde edilen ince filmlerin 20x ve 100x görüntüsü.....	38
Şekil 4.3: Manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmış NiOx çözeltilisiyle kaplanan ince filmin 100x görüntüsü.....	38
Şekil 4.4: NiOx toz malzemenin XRD desenleri.....	39
Şekil 4.5: Sol görüntü ultrasonik prob ile hazırlanan çözeltinin ilk hali, sağ görüntü ise tüm çözeltilerin çökme sonrası görüntüleri.....	39
Şekil 4.6: Su:etanol (4:1) ile hazırlanmış NiOx çözeltisinden elde edilen ince filmlerin optik mikroskop 20x ve 100x büyütme görüntüleri.	40
Şekil 4.7: 150 µl hacim ile kaplanan NiOx ince filmlerin SEM görüntüleri.	41
Şekil 4.8: 150 µl hacim ile kaplanan NiOx ince filmlerin EDS analizleri.	41
Şekil 4.9: 150 µl hacim ile kaplanan NiOx ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.	42
Şekil 4.10: NiOx ince filmin XRD desenleri.....	43
Şekil 4.11: Cu(acac) ₂ başlangıç malzemesiyle hazırlanmış farklı derişimlerdeki çözeltilerin görüntüleri.	43
Şekil 4.12: CuOx ince filmlerin optik mikroskopta 5x ve 20x de görüntüleri.	44
Şekil 4.13: CuO _x ince filmin SEM görüntüleri.....	45

Şekil 4.14: CuO _x ince filmin EDS analizi.....	45
Şekil 4.15: Cu(acac) ₂ başlangıç malzemesiyle hazırlanmış yüksek derişimdeki çözeltinin görüntüsü.	45
Şekil 4.16: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO _x ince filmin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.17: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO _x ince filmin EDS analizi.	46
Şekil 4.18: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO _x ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.	47
Şekil 4.19: MoO _x ince filmlerin optik mikroskop 5x, 20x ve 100x görüntüleri.	48
Şekil 4.20: MoO _x ince filmin XRD desenleri.	48
Şekil 4.21: MoO _x ince filmin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları (a) 2 µm (b)1 µm (c) 500 nm (d) Kesit görüntüsü- 500 nm (e) EDS analiz sonucu.	49
Şekil 4.22: MoO _x ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.....	50
Şekil 4.23: 4,4'-(Ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyl)bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilin (DTT-1) bileşğinin ¹ H NMR spektrumu.	50
Şekil 4.24: 4,4'-(Ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyl)bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilin (DTT-1) bileşğinin IR spektrumları.....	51
Şekil 4.25: 2,6-Di(piridin-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (DTT-2) bileşğinin ¹ H NMR spektrumu.	51
Şekil 4.26: 2,6-Di(piridin-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (DTT-2) bileşğinin IR spektrumları.....	52
Şekil 4.27: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşğinin ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 4.28: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşğinin ¹³ C NMR spektrumu.	53
Şekil 4.29: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşğinin IR spektrumları.....	53
Şekil 4.30: Perovskit güneş hücresindeki tabakaların enerji seviye diagramı.	54
Şekil 4.31: NiO _x , DTT-1 ve hibrit HTM'ler ile hazırlanan perovskit pillerin akım yoğunluğu-gerilim diyagramı.	56
Şekil 4.32: Farklı boşluk taşıyıcı malzemelerin 10.000 büyütme oranında SEM görüntüleri.	57
Şekil 4.33: Farklı boşluk taşıyıcı malzemelerin XRD spektrumları.....	58
Şekil 4.34: Farklı malzemeler ile katkılanırılmış perovskit pillerin akım yoğunluğu-gerilim diyagramı.	59
Şekil 4.35: a) Referans, b) DTT-1 ve c) DTT-2 ile katkılanırılmış perovskit filmlerin XRD spektrumları.	60
Şekil 4.36: a)Referans b)DTT-1, c)DTT-2 ile katkılanırılmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri.	61
Şekil 4.37: Farklı oranda DTT-1 katkılanan perovskit pillerin kararlılık ölçümleri.	62
Şekil 4.38: 1 gün sonrası 0.1 mg DTT-1 katkılı perovskit güneş pilinin J-V grafiğı.	63
Şekil 4.39: Referans ve katkılı perovskitlerin absorbans ölçümleri.	63
Şekil 4.40: a) Referans ve b)0.1 mg, c)0.3 mg ve d)0.5 mg DTT-1 ile katkılanırılmış perovskit filmlerin XRD desenleri.....	64
Şekil 4.41: a)Referans ve b)0.1 mg, c)0.3 mg ve d)0.5 mg DTT-1 ile katkılanırılmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri.	65

METAL OKSİT-ORGANİK HİBRİT BOŞLUK TAŞIYICILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Dünyadaki hızlı nüfus artışı, 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. Perovskit güneş pilleri, yüksek verimlilik, kolay üretim ve düşük maliyetleri nedeniyle umut vaat eden yeni tip fotovoltaik 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. Günümüzde, PSC'lerin kararlılığını arttırmak için birçok strateji uygulanmaktadır. Bu stratejilerden biri, yeni tasarlanmış hibrit boşluk taşıyıcı tabakalar(HTM) kullanarak perovskit katmanını havaya karşı korumak ve cihaz stabilitesini artırmaktır.

Perovskit temelli güneş hücrelerinin önem arz eden bileşenlerinden biri de boşluk taşıyıcı tabakasıdır. Bu tabaka, aktif perovskit tabakasında oluşan boşlukların ilgili elektroda aktarımının yanı sıra, üzerinde bulunduğu perovskit tabakasını degradasyona karşı koruması gibi kritik fonksiyonlara sahiptir. Cihaz performansı ve kararlılığının yüksek olması açısından yapılan çalışmaların büyük kısmı bu tabaka üzerinedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak Spiro-OMeTAD boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanılmıştır. Çözünürlüğünün çok iyi ve boşluk taşıma mobilitesinin yüksek olması en büyük avantajıdır. Ancak, hücrenin ticarileşmesini sağlayacak kriterlere ulaşamamıştır. Özellikle, UV bölge ışığa karşı kararsız olması, çevre koşulları ile bozulması, düşük kristallanabilirlik ve yüksek sentez maliyeti bu molekülü olumsuz kılmaktadır. Literatürde Spiro-OMeTAD'a alternatif olarak inorganik malzemeler, organik temelli moleküller, polimerler ve metal içeren kompleksler gibi pek çok farklı malzeme boşluk taşıyıcı olarak çalışılmıştır. Ayrıca, tiyofen temelli ditiyofen (DTT) türevli HTM'ler de alternatif organik yarı iletken malzeme olarak incelenmiştir. DTT, çok çeşitli optoelektronik ve yarı iletken malzemelerin sentezinde önemli bir yapı taşıdır ve türevleri doğrusal olmayan optik kromoforlarda, foto ve elektro ışıldayan cihazlarda ve foto kromik malzemelerde kullanılır. Yumuşak kükürt atomlarının elektron açısından zengin doğası ve rijit düzlemsel π -konjuge yapısı nedeniyle, DTT türevleri gelişmiş boşluk hareketliliğine ve üstün boşluk çıkarma kabiliyetine sahiptir. Ancak, literatürde perovskit güneş hücrelerinde tiyofen türevlerinin boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Bu nedenle, yeni kaynaşık tiyofen türevlerinin kullanılması ile oldukça pahalı olan Spiro-OMeTAD'a alternatif daha ucuz, kolay sentezlenebilen ve termal olarak daha kararlı boşluk taşıyıcı malzemeler hazırlanmıştır. Tez çalışması

kapsamında tasarlanan elektron bakımından zengin kükürt atomlarını içeren kaynaşık tiyofenlerde (DTT-1, DTT-2 ve DTT-3), DTT halkasındaki kükürt atomları hem perovskit yapısında bulunan iyodür iyonları ile etkileşerek daha etkin bir boşluk iletimi sağlanması, hem de perovskit yapısında koordine olmayan kurşun iyonlarını pasifize ederek cihaz performansını iyileştirme hedeflenmiştir.

İnorganik boşluk taşıyıcılar her ne kadar sınırlı sayıda olsalar da düşük maliyetleri ve kararlı olmaları nedeniyle hala organik malzemelerle rekabet etmektedirler. Perovskit esaslı güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan inorganik boşluk taşıyıcılar CuI, CuSCN, CuAlO₂, NiO_x, MoO_x'tir. İnorganik p-tipi yarı iletken içeren HTM bazlı perovskit güneş hücreleri, organik HTM'lere kıyasla yüksek verim ve uzun süreli stabilite göstermiştir. Bununla birlikte spiro-OMeTAD HTM tabanlı perovskitlerde ise kararlılık daha düşük olmasına rağmen verimler daha yüksektir. Dolayısıyla inorganik ve organik HTM'lerin karıştırılması, stabilitenin ve film kalitesinin artırılmasına olanak sağlamaktadır. Tez çalışmasının hedefi organik-inorganik hibrit perovskit güneş pillerinin geliştirilmesi ile verim ve kararlılıkta iyileştirme sağlamaktır.

Tez çalışması kapsamında, perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak için yeni tasarlanmış boşluk taşıyıcı tabakalar geliştirilmiştir. Bu amaçla, metal oksitler (CuO, MoO_x, NiO_x) ve kaynaşık tiyofenler sentezlenerek kaynaşık tiyofen-metal oksit hibrit boşluk taşıyıcılı tabakalar oluşturulmuştur. Öncelikle metal oksit HTM'ler perovskit güneş pillerinde kullanılmıştır. En yüksek verim % 8.32 ile NiO_x boşluk taşıyıcı yapı ile elde edilmiştir. Organik boşluk taşıyıcı olarak kaynaşık tiyofenlerle (DTT) perovskit güneş pilleri üretilmiştir. Ancak, kaynaşık tiyofen bileşiklerinin hidrofob özellikleri sebebiyle kaplama aşamasında sorun yaşanmış ve homojen filmler elde edilemediğinden pil verimleri çok düşük bulunmuştur. Organik-inorganik hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit pil çalışmalarında ise en iyi verim NiO_x üzerine DTT-1 kaplanan pil ile elde edilmiştir. Ancak, pil verimi NiO_x boşluk taşıyıcılı pile göre daha düşük olduğundan alternatif olarak organik kaynaşık tiyofen bileşikleri, aktif tabakaya katkılanmıştır. DTT-1 katkılı pilin verimi %13.52 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak aktif tabakaya kaynaşık tiyofen bileşiklerinin eklenmesinin pil verimini artırdığı tespit edilmiştir.

DEVELOPMENT OF PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH METAL OXIDE-ORGANIC HYBRID HOLE TRANSPORT LAYER

SUMMARY

Rapid population growth on our planet has made the need for energy even more important. Since traditional energy sources such as fossil fuels are limited and lead environmental pollution, the selection and use of alternative energy sources is critical. Unlike the traditional energy sources, solar energy becomes prominent as clean, reliable and renewable energy source. Photovoltaic systems are a leading renewable energy system in solar energy utilization technologies in terms of unlimited solar energy, easy installation and portability. There are many types of solar cells in photovoltaic systems. Perovskite solar cells are one of the promising new types of photovoltaic technologies due to their high efficiency, easy production and low cost. Although power conversion efficiency and stability was low for the primordial perovskite solar cells, nowadays power conversion efficiency has been increased up to 25%. The reason for this rapid increase in power conversion efficiencies is the development of new perovskite materials and production techniques. However, it is still an issue that the most studied perovskite materials tend to degrade when exposed to humidity and heat. By considering this, several strategies have been implemented to increase the stability of perovskite solar cells. One of these strategies is to protect perovskite layer against air and increase device stability by using newly designed hybrid hole transfer layers.

One of important components of perovskite-based solar cells is the hole transport layer. This layer has critical functions such as transferring holes formed in the active perovskite layer to the relevant electrode, as well as protecting the perovskite layer on against degradation. Most of the studies done in order to get high device performance and stability are one this layer. There are many hole carriers used in perovskite solar cells. Some of these hole carriers are organic and some of are inorganic. Spiro-OMeTAD is an example of organic hole carriers. Spiro-OMeTAD has been used mainly as a organic hole transport material in the studies done until today. Its biggest advantage is that it has an excellent resolution and high hole transport mobility. However, the criteria for commercialization of the cell could not be reached. In particular, its instability to UV light, degradation by environmental conditions, low crystallinity and high synthesis cost make this molecule unfavorable. Therefore, alternative new hole transfer layers are being investigated in Spiro-OMeTAD in the literature.

In the literature, many different materials such as inorganic materials, organic-based molecules, polymers and metal-containing complexes have been studied as hole transport as an alternative to Spiro-OMeTAD. Furthermore, thiophene based dithienothiophene (DTT)-derived hole transfer layers have also been investigated as an alternative organic semiconductive material. DTT is an important constituent in the synthesis of a wide variety of optoelectronic and semiconductive materials, and its derivatives are used in nonlinear optical chromophores, photo and electroluminescent

devices and photochromic materials. Due to electron-rich nature of the soft sulfur atoms and the rigid planar π -conjugate structure, DTT derivatives have enhanced hole mobility and superior hole removal ability. However, studies using thiophene derivatives as hole transport material in perovskite solar cells are limited in the literature. Therefore, with the use of new fused thiophene derivatives; cheaper, easily synthesized and thermally more stable hole transport materials have been prepared as an alternative to Spiro-OMeTAD, which is quite expensive. In fused thiophenes containing electron-rich sulfur atoms (DTT-1, DTT-2 and DTT-3) designed within the scope of the thesis study, it is aimed that the sulfur atoms in the DTT ring interact with the iodide ions in the perovskite structure, providing a more efficient hole conduction. Consequently this result improves device performance by providing passivation of uncoordinated lead atoms in the perovskite structure.

Although inorganic hole transports are limited in number, they still compete with organic materials due to their low cost and stability. The most commonly used hole transports in perovskite-based solar cells are CuI, CuSCN, CuAlO₂, CuO_x, NiO_x, MoO_x. Hole transfer layer-based perovskite solar cells containing inorganic p-type semiconductor, showed high efficiency and long-term stability compared to organic hole transfer layer. In addition to this, Spiro OMeTAD hole transfer layer-based perovskites have higher efficiency despite the lower stability. Therefore, mixing of inorganic and organic hole transfer layers allows to increase the stability and film quality. Our other goal within the scope of this study is to improve the efficiency and stability with the development of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells.

In the study, newly designed hole transfer layers were developed to increased the power conversion efficiency of perovskite solar cells. As hole transfer layer, metal oxides (CuO_x, MoO_x, NiO_x), fused thiophenes (DTT) perovskite solar cells and organic (fused thiophene)-metal oxide hybrids perovskite solar cells were synthesized. In this study, perovskite solar cells with PEDOT:PSS organic hole transfer layer were also produced in order to compare the efficiency of perovskite solar cells with organic fused thiophene hole transfer layer. Metal oxide thin films (NiO_x) and organic dithienothiophene are used as hole transport layer for the design of organic/inorganic hole transfer layers. In the third configuration, fused thiophene compounds is used in the perovskite solar cell by contributing into active layer.

Firstly, metal oxide hole transfer layers were used in perovskite solar cells. The structure with NiO_x gave the highest efficiency (8.32%) among them. After that, perovskite solar cells were produced with hole transfer layer organic fused thiophenes (DTT). However, due to hydrophobic nature of the material, there were problems during the coating stage.

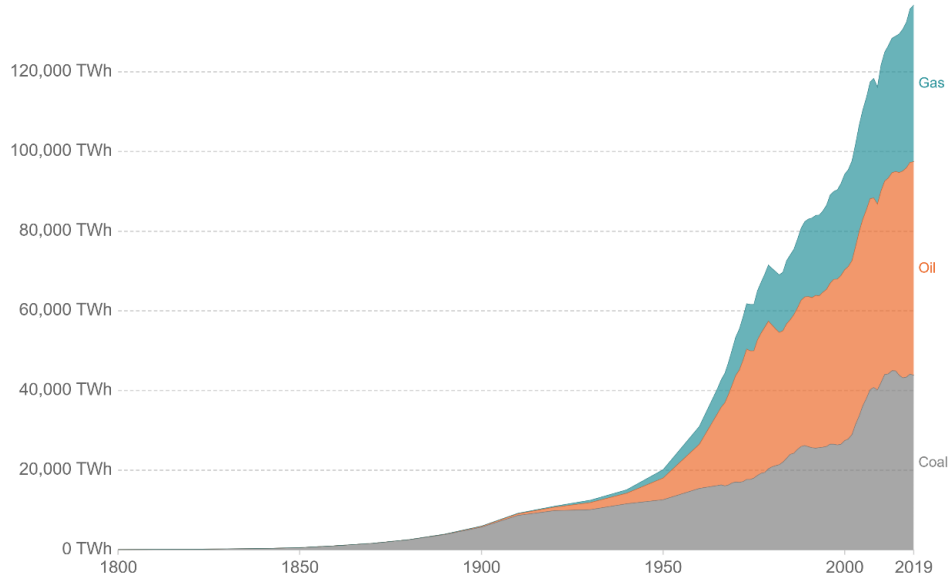
Perovskite solar cells with hole transfer layer organic fused thiophenes could not be coated homogeneously. Therefore efficiency of perovskite solar cells with hole transfer layer organic fused thiophenes are quite low. In organic-inorganic hybrid perovskite solar cells, organic fused thiophene components was coated above and below NiO_x as hole transfer layers as two different configurations. DTT-1 coated perovskite solar cells on NiO_x gave the best results in organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. However, the efficiency of the perovskite solar cells is lower than that of the perovskite solar cells with NiO_x hole transfer layer. Then organic fused thiophene components were contributed to active layer in the perovskite solar cells as an alternative. It has been observed that the efficiency of DTT-1 contributed perovskite

solar cells is 13.52 %. As a result, it was determined that the addition of fused thiophene compounds to the active layer increased the perovskite solar cells efficiency.



1.GİRİŞ

Son yıllarda artan nüfusla birlikte, küresel ekonomik büyüme yüzde üç ile dört oranında bir artış göstermektedir. Bu büyüme enerji talebini de arttırmaktadır [1]. İhtiyaç duyulan bu enerji talebinin büyük çoğunluğunu ekonomik faydaları sebebiyle fosil yakıtlar karşılamaktadır. Şekil 1.1’de fosil yakıt tüketimin yıl bazında küresel çaplı değerlendirilmesi yapılmıştır [2]. Ne yazık ki fosil yakıtlar ekonomik avantajlarının yanında birçok çevresel sorunu da beraberinde getirmektedir. Fosil yakıtlar yakıldıkları sırada bazıları toksik olmak üzere Cd, As ve daha az zararlı SO₂, NO_x, CO, CO₂, uçucu organik bileşikler gibi emisyonlar meydana getirirler. Bu kirleticilerden CO₂ sera etkisine sebep olur. Dünya, yüzeyine gelen güneş ışınları ile değil de yüzeyden yansıyan ışınlar sayesinde ısınır. Sera etkisi dünyaya gelen güneş ışınlarının yansıma miktarını azaltıp gereğinden fazla ısıyı atmosferde tutarak yerkürenin ısınmasına sebep olan bir etkidir. Hükümetler Arası İklim Değişikliği Paneli’nin yayınladığı rapora göre son yüzyılda küresel ortalama yüzey sıcaklığı 0.75 °C’ye yaklaşan bir artış göstermiştir [3]. Yaşanan sıcaklık artışı ise iklim değişikliğine sebep olarak ekosistemleri olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 1.1: Küresel fosil yakıt tüketimi [2].

Bütün bu sorunlar insanlığı, fosil yakıtlara alternatif olan yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynaklarını kullanmaya yönlendirmiştir. Kaynağı tükenmeyen, sınırsız olan bütün enerji türleri yenilenebilir enerji olarak adlandırılır. Yenilenebilir enerji; güneş enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, gel-git enerjisi, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi gibi alt başlıklarla sınıflandırılabilir. Yenilenebilir enerji başlığı altında toplanan hemen hemen bütün enerji kaynakları aslında tek bir kaynaktan, Güneş'ten türemiştir. Güneş bütün enerji türlerinin oluşmasında doğrudan ya da dolaylı olarak rol almaktadır. Örneğin fosil yakıtların oluşumu için gerekli olan ısı süreçler Güneş tarafından karşılanır. Ya da rüzgarı oluşturan alçak ve yüksek basınç farkları Güneş ışınlarının Dünya yüzeyine eşit düşmemesi sonucu meydana gelir [4]. Güneş bu dolaylı etkilerin yanında doğrudan bir enerji kaynağı olarak da kullanılır. Güneş, sınırsız ve ücretsiz bir kaynak olması bakımından içlerinde belki de en cazip olan enerji türüdür. Bu tezde yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi ele alınarak fotovoltaik uygulamalardan perovskit güneş hücrelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Perovskit temelli güneş hücrelerinin boşluk taşıyıcı tabakaları, aktif perovskit tabakasında oluşan boşlukların ilgili elektroda aktarımının yanı sıra, üzerinde bulunduğu perovskit tabakasını degradasyona karşı koruması gibi kritik fonksiyonlara sahip olması bakımından perovskit güneş pilinin kararsızlık problemi için oldukça önemlidir. Cihaz performansı ve kararlılığının yüksek olması açısından yapılan çalışmaların büyük kısmı bu tabaka üzerinedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak Spiro-OMeTAD boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanılmıştır. Bu organik malzeme çözünürlüğünün çok iyi ve boşluk taşıma mobilitesinin yüksek olması en büyük avantajıdır. Fakat UV bölge ışığa karşı kararsız olması, çevre koşulları ile bozulması, düşük kristallanabilirlik ve yüksek sentez maliyeti bu molekülü olumsuz kılmaktadır. Literatürde kullanılan bir diğer boşluk taşıyıcı malzeme ise inorganik metal oksitlerdir. İnorganik p-tipi yarı iletken içeren HTM bazlı perovskit güneş hücreleri, organik HTM'lere kıyasla yüksek verim ve uzun süreli stabilite göstermiştir. Bununla birlikte spiro-OMeTAD HTM tabanlı perovskitlerde kararlılık daha düşük olmasına rağmen verimler daha yüksektir. Bu nedenle tez çalışmasında, oldukça pahalı olan Spiro-OMeTAD'a alternatif daha ucuz, kolay sentezlenebilen ve termal olarak daha kararlı aynı zamanda inorganik metal oksitlere

kıyasla daha yüksek verimli boşluk taşıyıcı malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tasarlanan elektron bakımından zengin kükürt atomlarını içeren kaynaşık tiyofenlerde (DTT-1, DTT-2 ve DTT-3), DTT halkasındaki kükürt atomları hem perovskit yapısında bulunan iyodür iyonları ile etkileşerek daha etkin bir boşluk iletimi sağlanması, hem de perovskit yapısında koordine olmayan kurşun iyonlarını pasifize ederek cihaz performansını iyileştirme hedeflenmiştir.

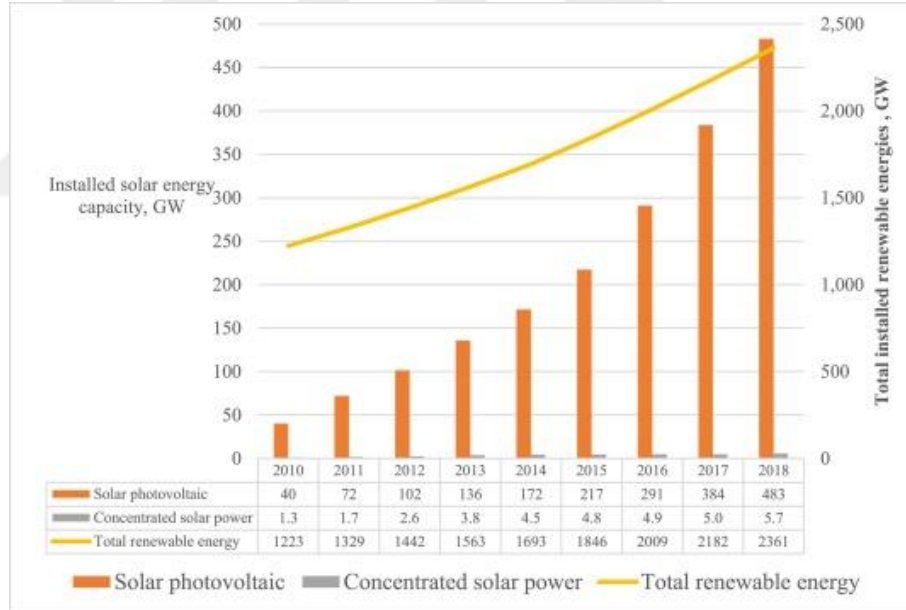




2.LİTERATÜR

2.1 Güneş Enerjisi

Her gün dünya yüzeyine 1366 W/m^2 doğrudan güneş radyasyonu düşer ve bu değer atmosfer kayıplarıyla birlikte 1000 W/m^2 'ye kadar inmektedir. Dünya yüzeyine düşen bu radyasyon günümüzde farklı ihtiyaçların giderilmesi için kullanılmaktadır. Bazen su ısıtma ve ısınma amaçlı kullanılırken bazı durumlarda kullanılacak yapının elektrik ihtiyacını gidermek amacıyla kullanılmaktadır. Genellikle bu sistemler fotovoltaik güneş sistemleri ve yoğunlaştırılmış güneş enerjisi olmak üzere iki başlıkta incelenmektedir. Aşağıda son on yıla ait güneş enerjisi ve tüm yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım eğilimi verilmektedir [5].

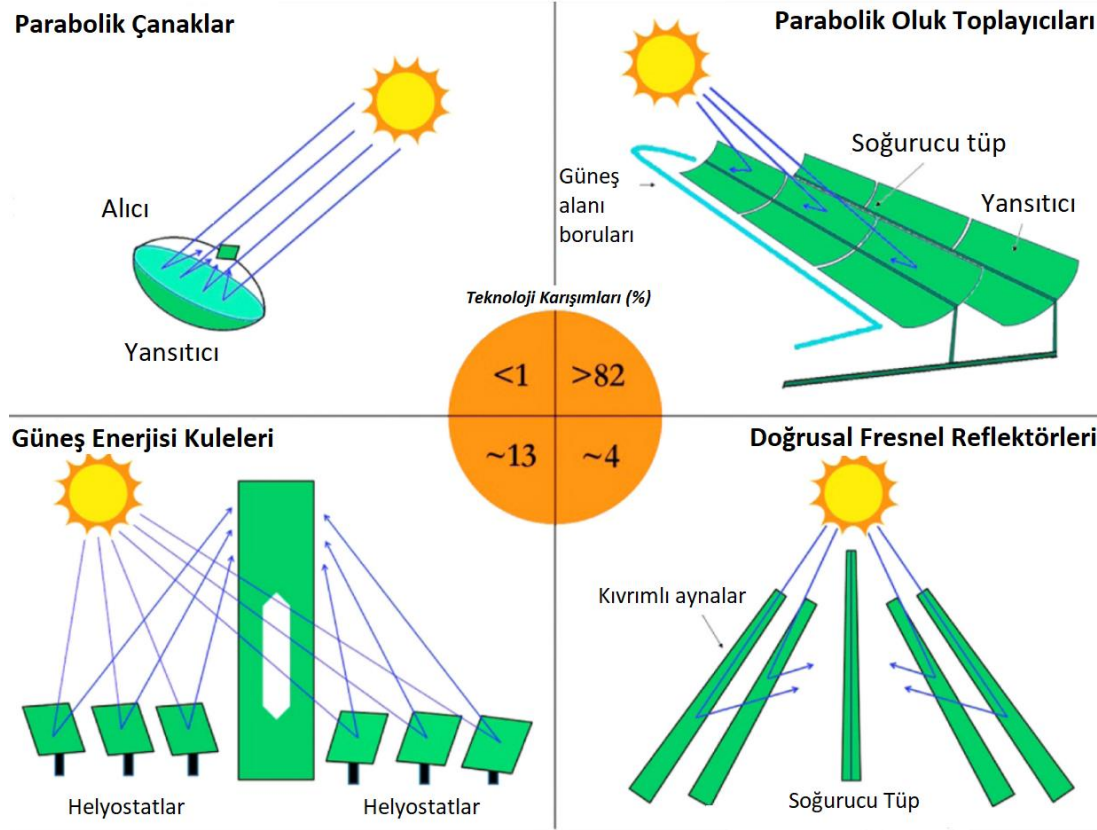


Şekil 2.1: Son on yılda güneş enerjisi ve tüm yenilenebilir enerji sistemlerinin kurulu kapasiteleri [5].

2.1.1 Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi

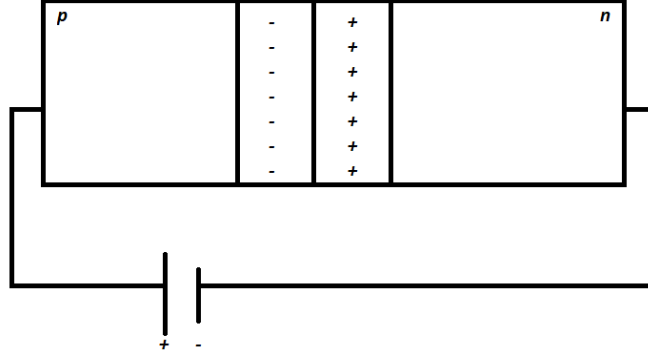
Güneş enerji santrallerinde yoğunlaştırılmış güneş enerjisi (concentrated solar power, CSP) teknolojileri güneş radyasyonunun yoğunlaştırılarak toplanıp elektrik enerjisine dönüştürülmesi prensibine dayalı olarak çalışmaktadır. CSP'lerde yüksek sıcaklıklarda çalışan akışkanı taşıyan odaklara, güneşten gelen ışınların yönlendirildiği yoğunlaştırıcılar, akışkanın ısınmasını sağlar ve ısıtılmış bu akışkan jeneratöre bağlı

geleneksel bir buhar türbinine giderek elektrik çıktısına dönüşmektedir. Yoğunlaştırılmış güneş enerjisinden dört farklı yöntemle yararlanılmaktadır ve bunlar yöntemlerine göre; solar parabolik çanaklar, parabolik oluk kolektörleri, güneş enerjisi kuleleri ve doğrusal Fresnel reflektörleri olarak adlandırılmaktadır [6]. Şekil 2.2’de farklı CSP teknolojilerine ait şematik gösterimler yer almaktadır [7].



Şekil 2.2 : Kurulu oranlarıyla birlikte çeşitli CSP teknolojileri [7].

Solar parabolik çanaklar, odak noktasındaki bir noktaya içerisinde bulunan parabolik çanak yardımıyla gelen güneş radyasyonunu yansıtarak yoğunlaştırma prensibine dayalı olarak çalışmaktadır. Parabolik oluk kolektörlerinde güneş radyasyonunu odağa yansıtmak için dev aynalar kullanılmaktadır. Bu aynaların açısı içerisinde akışkan bulunan borulara bakmaktadır ve böylece güneşten gelen radyasyonu bu borulara yönlendirerek boru içerisindeki akışkanın ısınmasını sağlamaktadır. Yüksek ısıdaki bu akışkan borular yardımıyla bir ısı eşanjörüne gönderilerek buhara dönüştürülüp buhar türbinlerinde elektrik enerjisine çevirilir. Güneş enerjisi kulelerinde heliostat adı verilen aynalar güneş ışığını kulenin üzerinde yer alan bir alıcıya yansır. Bu kule üzerinden geçen akışkan çok yüksek sıcaklıklarda buharlaşarak buhar türbinlerine gönderilip elektrik çıktısına dönüşmektedir. Doğrusal



Şekil 2.4: Fotovoltaik pil şeması.

2.1.2.1 Güneş spektrumu, ışıınım vegüneş fiziği, kayıplar

Güneş ışınları dünyaya diğer bütün ışıınımlar gibi fotonlar aracılığıyla elektromanyetik ışıınım olarak ulaşır. Fotonlar kütsesiz dalga davranışında bulunan partiküllerdir ve enerjileri hesaplanırken aşağıdaki denkleme başvurulur.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

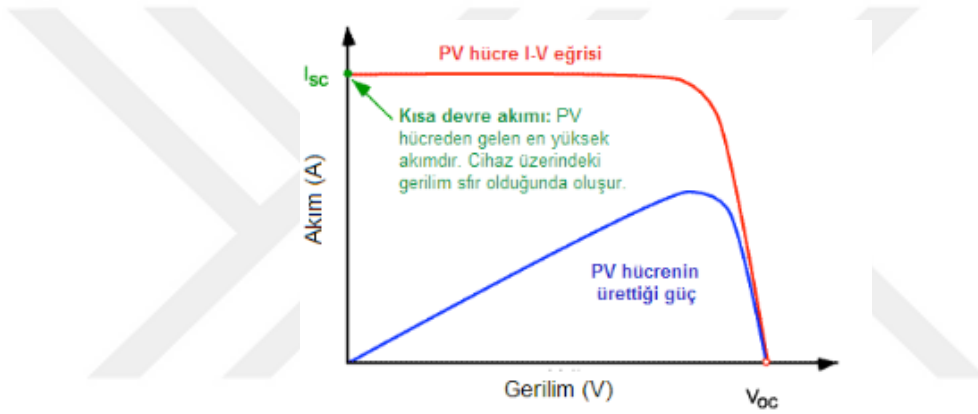
“h” Planck sabiti, “c” ışık hızı ve “λ” dalga boyunu temsil eder. Güneş enerjisinin dağılımı homojendir fakat atmosfer etkileri ve kayıplar sebebiyle dünyanın farklı bölgelerinde değişiklik gösterebilmektedir. Dünya atmosferinin hemen üzerindeki açık alanda, güneş radyasyonunun yoğunluğu 1366 W/m² olarak ölçülür ve air mass sıfır, AM0 olarak adlandırılır. “Air mass”, dünyadaki güneş ışıınının atmosfer tarafından sapması olarak tanımlanır ve güneşin gelme açısı (θ) ile aşağıdakilere göre hesaplanır [9].

$$Air\ Mass = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.2)$$

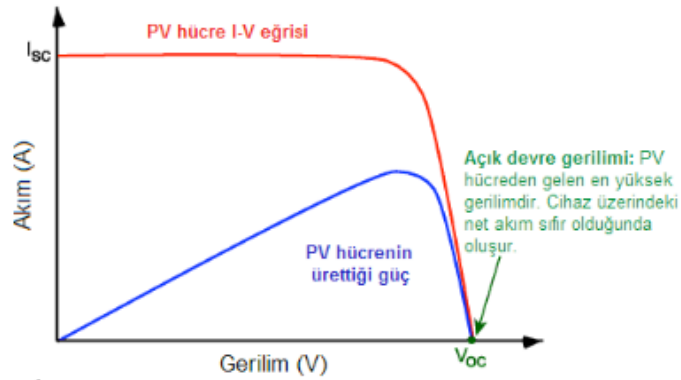
Elbette ki güneşten gelen bütün ışınlar doğrudan yer yüzüne ulaşmaz. Güneş ışıınını atmosferden geçtikten sonra belli başlı kayıplar meydana gelmektedir.

Bir güneş hücresinde verim hesabı yapılırken akım-gerilim grafiği dikkate alınmaktadır. Bu grafik normal şartlarda IV. Bölgede yer alırken grafiğin okunabilirliğini kolaylaştırmak amacıyla x eksenine göre simetriği olan I. bölgeye taşınmış hali kitaplarda yer almaktadır. Herhangi bir sistemin verimi hesaplanırken ise o sistemden çıkan parametre ile sisteme giren parametrenin oranı hesaplanmaktadır. Güneş pillerinde sistemden çıkan güç pilin sağladığı güç miktarı, sisteme giren güç

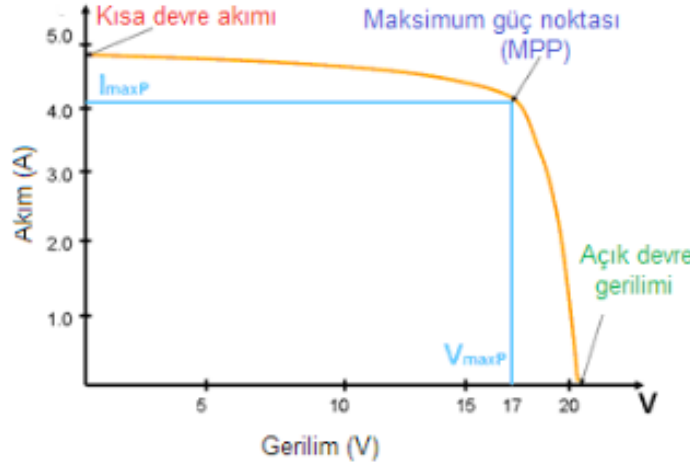
ise ışıma kaynağından gelen güç olarak değerlendirilmektedir. Bu değerlendirmenin yapılabilmesi için akım-gerilim grafiği analizi önem arz etmektedir. Bir güneş hücresine ait akım-gerilim grafikleri, Şekil 2.5- 2.7’de verilmektedir [10]. Şekil 2.5’te de açıklandığı gibi kısa devre akımı(I_{sc});cihazdaki gerilim sıfır olduğunda elde edilen en yüksek akım olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.6’da açıklanan açık devre gerilimi (V_{oc}) ise devreden geçen akım sıfırken ölçülen en yüksek gerilim değerine tekabül etmektedir. Bir güneş pilinin akım-gerilim grafiğinde kısa devre akımı ile açık devre gerilimi eğrisinin altında çizilen dikdörtgenin alanı maksimum güç değerini vermektedir. Bu dikdörtgenin akım doğrusunu kesen noktası maksimum güçteki akım değerini (I_{maxp}) ifade ederken gerilim doğrusunu kesen noktası maksimum güçteki gerilim değerini ifade etmektedir (V_{maxp}).



Şekil 2.5 : Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde kısa devre akımı [10].



Şekil 2.6: Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde açık devre gerilimi [10].



Şekil 2.7: Bir güneş hücresinin akım-gerilim grafiğinde maksimum güç noktası [10].

Dolgu faktörü (FF), bir güneş pilinde maksimum güç noktasının açık devre gerilimi ve kısa devre akımı cinsinden ifade edebilmek için kullanılan faktördür. Burada dolgu faktörü maksimum gücün açık devre gerilimi ve kısa devre akımının çarpımına bölünmesiyle elde edilmektedir ve aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir [10].

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.3)$$

Bir fotovoltaik pilin güç dönüşüm verimi ise aşağıda verilen denklemdeki gibi P_{max} 'ın gelen ışığın güç yoğunluğu (P_{in})'e oranı olarak ifade edilmektedir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.4)$$

Fotovoltaik pillerin yapısında yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bunun sebebi bant aralığı özelliğiyle ilgilidir. İletken, yarıiletken ya da yalıtkan bütün malzemelerin kendine özgü bant aralıkları vardır. Bir fotovoltaik pilde bütün olay bant aralığında meydana gelmektedir. Bant aralığını bir iletim bandı ve valans bant meydana getirir. Elektronlar valans banttaki iletim bandına uyarılırlar ve böylece sistem çalışmaya başlar. Yarıiletkenlerde iletim ve valans bant arasındaki boşluk elektronların hareketi için ideal mesafedir. İletkenlerde bu iki bant iç içe geçtiği için elektronların hareketini kısıtlarken, yalıtkan malzemelerde geçiş için gerekli olan mesafeden çok daha fazla bir boşluk vardır.

Bir güneş hücresinin dört ana bölümü vardır. Güneş hücresinin tipine bağlı olarak bu üç ana bölüm birbirleri arasında farklı şekillerde bağlanabilmektedir veya

kullanılmayabilir. Bunlar; aktif kısım, yarıiletken yardımcı katmanlar, elektrotlar ve kapsülleyici olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Aktif tabakada yayıcı ışığın büyük bir kısmı emilerek difüzyon yoluyla azınlık taşıyıcılarının oluşması, çoğunluk taşıyıcılarının ise drift kuvvetiyle taşınması meydana gelmektedir. Yarıiletken yardımcı tabaka yayıcının karşısından elektroda kadar uzanabilmektedir ve bu katman bağlantının genişlemesi için alan sağlamakla görevlidir. Elektrotlardan önde olanı ise yeterli ışık geçişine izin vermekle ve ana akımı toplamakla görevli olup, arka elektrot için genellikle metal malzeme kullanılmaktadır ve mekanik, kimyasal ve elektriksel ihtiyaçları karşılamakla yükümlüdür. Kapsül bölümünde ise ana amaç hücreyi dış etkenlerden korumak ve oluşabilecek korozyon, fotokimyasal yüzey reaksiyonlarını önlemektir [11].

Fotovoltaik sistemlerde, gelen güneş ışığının çok az bir miktarı elektriğe dönüştürülmektedir. Bunun sebebi Güneş'ten gelen ışınların fotovoltaik yüzeye gelene kadar yansarak kaybolması ya da geldikten sonraki süreçte birçok kaybın yaşanmasıdır. Bu kayıplar fotovoltaik yüzeyde ısı oluşmasına sebep olarak hücrenin sıcaklığının artmasına ve dolaylı olarak elektriksel verimin düşmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle, kayıpların tespit edilerek uygun yöntemler geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir. Fotovoltaik sistemlerde kayıplar içsel ve dışsal olmak üzere iki ayrı başlıkta incelenmektedir.

a) İçsel kayıplar

İçsel kayıplar kendi arasında altıya ayrılmaktadır. Bunlar; optik kayıplar, Below Eg kayıpları, termalizasyon kayıpları, emisyon kayıpları, Carnot kaybı ve açılı uyumsuzluğu kayıplarıdır. Dışsal kayıplar ise ışımsal olmayan rekombinasyonlar, seri direnç kayıpları, shunt direnç kayıpları olmak üzere kendi içinde üçe ayrılmaktadır [12].

Optik kayıplar genel olarak yansıma kayıpları olarak tanımlanmaktadır. Below Eg kayıpları ise hücreye ulaşan bant aralığı enerjisinden daha düşük enerjiye sahip fotonlar olarak tanımlanmaktadır. Bu fotonlar elektronları uyarmak için gereken enerjiye sahip değildir, dolayısıyla bu fotonların enerjileri fononlara aktarılmaktadır ve bunlar da dolaylı olarak hücre içinde ısınmaya yol açmaktadır. Termalizasyon kayıpları ise Below Eg kayıplarının aksine bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonların hücreye ulaşması sonucu meydana gelmektedir. Emisyon kayıpları

ışınımsal rekombinasyon sonucu oluşmaktadır. Carnot kayıpları sıcak kaynaktan(güneş) soğuk kaynağa(hücre) iş yapılması için feda edilen enerjiyi ifade etmektedir. Carnot kayıpları gerilim düşüşü ve buna bağlı olarak ısı üretimi ile sonuçlanmaktadır. Açı uyumsuzluğu kayıpları ise katı absorpsiyon ile emisyon açısı arasında meydana gelen açı uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Bu kayıp da gerilim düşüşüne bağlı olarak ısı meydana gelmesiyle sonuçlanmaktadır [13].

b) Dışsal kayıplar

İşınımsal olmayan rekombinasyon kayıpları iki farklı kayıptan meydana gelmektedir; fotoakım kayıpları ve gerilim kayıpları. Seri kayıplar ve shunt kayıpları isimlerinden de anlaşılacağı üzere güneş hücresindeki seri ve shunt dirençlerinden dolayı meydana gelen kayıplardır. Seri kayıplarda gerilim düşüşünden dolayı ısı üretimi gerçekleşirken shunt kayıplarında fotoakım düşüşü sebebiyle ısı üretimi gerçekleşmektedir [13].

2.1.2.2 Fotovoltaik pillerin nesillerine göre sınıflandırılması

a) Birinci nesil güneş pilleri

Temel olarak silikon bazlı yapılar olarak bilinmektedir. Monokristalin silikon ve polikristalin silikonlu yapı olmak üzere iki alt başlıkta incelenmektedir. Monokristalin silikonlu yapı yüksek verimli fakat oldukça maliyetli yapılardır. Kullanımı genellikle alan sıkıntısının yaşandığı ortamlara uygundur. Polikristalin yapıların maliyeti düşük fakat verimi de monokristalin yapılara kıyasla daha düşüktür. Çizelge 2.1’de mono ve polikristalin silikon güneş hücrelerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1: Monokristalin ve polikristalin silikon güneş pillerinin özellikleri [5].

Güneş Pili Çeşidi	Performans	Avantaj	Dezavantaj
Monokristalin Silikon	-%27 laboratuvar verimi -1.11-1.15 eV bant aralığı	Yüksek verim	İmalat oldukça zaman alıcıdır ve kullanılan malzeme kıt ve pahalıdır.
Polikristalin Silikon	-%23 laboratuvar verimi -1.11 eV bant aralığı	Maliyeti düşüktür	Verim monokristalin silikonlara kıyasla daha düşüktür

b) İkinci nesil güneş pilleri

Kendi içinde amorf silikon, galyum arsenid, kadmiyum tellürid ve bakır indiyum galyum selenid güneş pilleri olarak sınıflandırılırlar. Amorf silikonlu yapılar, polimokristalinli yapılara kıyasla iki kat daha yüksek absorpsiyon katsayısı sunar fakat kristallik eksikliği kusurlara sebep olur ve bunun sonucunda yüksek rekombinasyonlar meydana gelmektedir. Galyum arsenidler optimum band aralığına (1.42 eV) sahip olduklarından fotovoltaik uygulamalar için ideal bir yapıda olmakla birlikte maliyetli malzemeler olduğundan kullanımları sınırlıdır. Kadmiyum tellüridli yapılar da galyum arsenidler gibi ideal bant aralığına sahiptirler, fakat yapıda kullanılan kadmiyum, toksik bir element olduğu için fotovoltaik uygulamalarda kullanımı tercih edilmemektedir. Bakır indiyum-galyum selenidli yapıların stokiometrisini değiştirerek, elektriksel iletim ve bant aralığı gibi optoelektronik özelliklerini optimum değerlere uyarlamak mümkündür. Çizelge 2.2’de ikinci nesil güneş pillerinin özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 2.2: İkinci nesil güneş pillerinin özellikleri [5].

Güneş Pili Çeşidi	Performans	Avantaj	Dezavantaj
Amorf silikon	-% 14 laboratuvar verimi	Maliyeti düşüktür	Verimi mono-polikristallere göre daha düşük
Galyum arsenid	-% 29 laboratuvar verimi -Bant aralığı 1.42 eV	Silikon yapılara kıyasla yüksek verim	Maliyeti yüksek
Kadmiyum tellürid	-% 21 laboratuvar verimi Bant aralığı 1.45 eV	Silikon hücrelere kıyasla daha geniş bir dalga boyu spektrumundan yararlanma fırsatı verirler. Kadmiyum bol olduğu için ucuzdurlar	Kadmiyum zehirlidir
Bakır indiyum-galyum selenid	-% 23 verim -Bant aralığı 1.68 eV	İşlem, kristal silikon güneş pillerine kıyasla çok fazla enerji gerektirmez. Isıya karşı yüksek direnç	Silikon güneş pillerine kıyasla daha düşük verimlilik. Toksik kimyasalların uygulanmasını gerektirir. Maliyeti yüksek

c) Üçüncü nesil güneş pilleri

Perovskit güneş pilleri, boya duyarlı güneş pilleri ve kuantum nokta güneş pilleri olmak üzere üç başlıkta incelenmektedir. Genel olarak yüksek verimliliğe sahiptirler ve yapımlarında kullanılan hammaddeleri tedarik etmek zor olduğu için maliyetleri oldukça yüksektir. Perovskit güneş pillerinin verimi oldukça yüksek olmakla birlikte neme karşı duyarlılıkları sebebiyle çok kolay bozunma yaşayabilmektedir. Boya duyarlı güneş pilleri düşük maliyet, esnek kullanım ve basit kurulum gibi avantajlara sahipken yüksek sıcaklık ve ışımda kararsızlık ve yüksek rekombinasyonları gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Kuantum nokta duyarlı güneş hücreleri ise bant aralığını ayarlayabilme ve özellikle kızılötesi fotonlar olmak üzere tüm radyasyonların yakınında verimliliği artırabilme gibi özelliklere sahipken karşılaştığı temel zorluklar, düzensizlik veya orta boşluk durumları ile sınırlı olabilen düşük Voc değerlerinin yanı sıra yüzey kimyası ile ilgili bilgi eksikliğidir [5]. Çizelge 2.3'te üçüncü nesil güneş pillerinin karşılaştırılması yer almaktadır.

Çizelge 2.3: Üçüncü nesil güneş pillerinin karşılaştırılması [5].

Güneş Pili Çeşidi	Performans	Avantaj	Dezavantaj
Perovskit güneş pilleri	~% 25 verim	Yüksek verim	Isıya, kara, neme vb. maruz kaldığında kolayca bozulabilir
Boya duyarlı güneş pilleri	~% 13 verim	Üretim süreci ucuzdur. Esneklik, geri dönüştürülebilir, küçük ışık altında bile işlevsel	Elektrolit donarak güç kaynağında kesintiye neden olabilir. Elektrolit organik çözücülerden oluşur; dolayısıyla sızdırmazlık bu tip bir teknoloji için çok önemli hale gelir
Kuantum nokta güneş pilleri	% 18 verim	Kolay sentezlenebili. Ayarlanabilir bant aralığı, çoklu eksiton oluşumu.	Düşük verim

2.2 Perovskit Güneş Pilleri

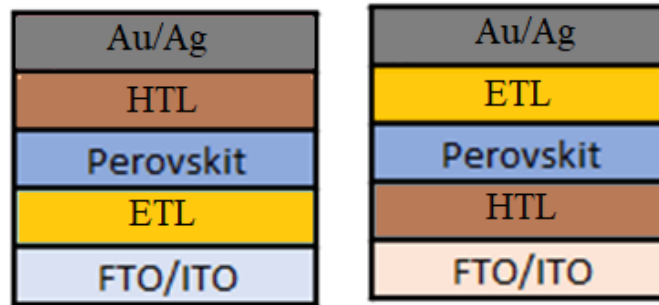
Perovskit ilk olarak Mitzi ve arkadaşları tarafından 1990 yılında keşfedilmiştir. ABX_3 yapılı bir kimyasal grubun genel adı olan perovskidin bu yapıda temsil ettiği A; organik bir katyon iken (Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ (metil amonyum(MA))), B; inorganik katyon grubunu (Pb^{+2} , Sn^{+2}), X ise halid iyon grubunu (I, Cl, Br vb gibi) temsil etmektedir[14]. Organik inorganik hibrit perovskit güneş pilleri ilk olarak 2009 yılında Miyasaka ve arkadaşları tarafından boya duyarlı güneş hücrelerinden yola çıkılarak keşfedilmiştir. Fakat bu keşifte elde edilen güç dönüşüm verimi (% 4), boya duyarlı güneş

hücrelerinin güç dönüşüm verimine (%10) kıyasla düşük olduğu için bu konu gereken ilgiyi görememiştir. Bu tarihten iki yıl sonra Park ve arkadaşları aynı kombinasyonu daha ince gözenekli TiO_2 yapısı kullanarak daha kararlı ve güç dönüşüm verimi % 6.5'lara çıkan bir perovskit yapı elde etmiştir. O dönemde perovskit tabakası MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)'ün yapısındaki kristalizasyon eylemi tam olarak anlaşılamamıştır. 2012 yılında güç dönüşüm verimi çalışmalarla birlikte %10'a kadar yükselme göstermiştir[15]. Son on yılda bu değer % 25.2'ye (çoklu yapıları olanlarda % 28) çıkmıştır [16].

2.2.1 Perovskit güneş pillerinin çalışma prensibi

Bir perovskit güneş hücresinin çalışma prensibi şu şekildedir: Önce ışık absorpsiyonu perovskit tabakada meydana gelmektedir. Sonrasında perovskit tabaka absorbe ettiği ışığın elektronlarını elektron taşıyıcı tabakasına iletirken boşluklar da boşluk taşıyıcı tabakasına iletilmektedir. Son olarak bu fotojenere yük taşıyıcıları cihazın ön ve arka kontaklarında fotoakım olarak toplanmaktadır [17].

Perovskit güneş pillerinin hazırlanışında kaplanması gereken belli başlı tabakalar bulunmaktadır. Bunlar; bir alt ve üst elektrot, elektronların transferini sağlayan bir transfer tabakası, aktif tabaka (perovskit içeren kısım) ve boşlukların transferini sağlayacak bir transfer tabakasıdır. Bu tabakaların sıralanışına bağlı olarak perovskit güneş pilleri düzenli (n-i-p) ve tersine (p-i-n) olmak üzere sınıflandırılabilir. Düzenli (n-i-p) perovskit güneş pillerinde alt elektrot, elektron transfer tabakası, aktif tabaka, boşluk transfer tabakası ve üst elektrot olmak üzere sıralanmaktadır. Tersine (p-i-n) perovskit güneş pillerinde ise bu sıralama alt elektrot, boşluk transfer tabakası, aktif tabaka, elektron transfer tabakası ve üst elektrot olmak üzere değişmektedir. Şekil 2.8'de bu iki yapıya ait örnek tabakalar yer almaktadır [18].



Şekil 2.8: a)Düzenli, b)tersine perovskit güneş pili cihaz yapısı [18].

2.2.2 Perovskitlerin sınıflandırılması

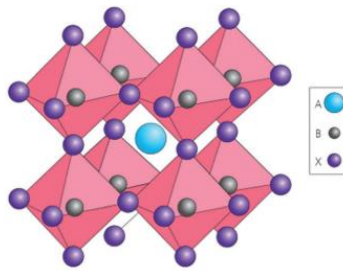
Perovskitler organik-inorganik halojenür perovskitler ve ferroelektrik oksit perovskitler olmak üzere iki ayrı başlıkta incelenmektedir. Ferroelektriklerdeki fotovoltaj etkinin (çoğu ferroelektrik oksit olmak üzere) keşfi 1950'lere dayansa da son yıllarda daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır. Ferroelektriğin en büyük avantajı, fotovoltaj ve fotoakımın işaret ve büyüklüklerinin ferroelektrik polarizasyon tarafından uçucu olmayan bilgileri okumak için tahribatsız bir yol sunmasıdır. Bununla birlikte fotovoltaj sınırlı bant aralığından dolayı verimlilik açısından organik-inorganik halojenür perovskitlerle rekabet etmeleri hala mümkün değildir.

2.2.2.1 Organik-inorganik halojenür perovskitler

a) Kristal yapı

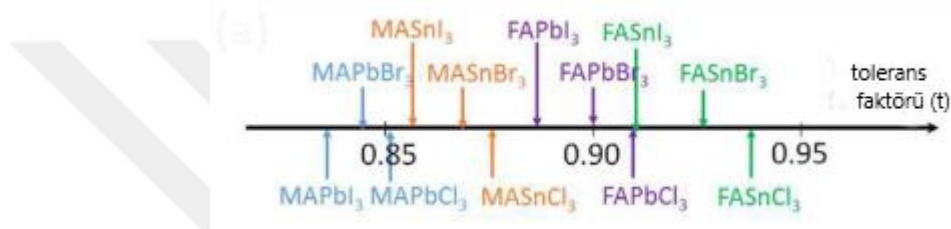
Perovskit bileşikler A ve B katyonlarının sırasıyla psödokübik yapının köşelerini ve merkezinde bulunduğu X anyonunun ise yüz merkezinde yer aldığı bir kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.9'da ABX_3 bileşiğinin yani bir perovskitin kristal yapısı yer almaktadır [17]. Bu yapıda yapısal şekillendirilebilirlik ve stabiliteyi değerlendirmek amacıyla geometrik bir parametre olan tolerans faktörü kullanılmaktadır. Tolerans faktörü t ile sembolize edilip formülü aşağıda verilmektedir. Burada R_A , R_B ve R_X adı geçen iyonların yarıçaplarını temsil etmektedir. Teoride bir perovskitin tolerans faktörü 1'e ne kadar yakınsa o kadar iyi bir kübik yapıya sahiptir fakat birden ne kadar küçükse de o kadar kübik yapının bozulma eğilimi bulunmaktadır. Ancak, tolerans faktörü bir perovskitin stabilite ya da şekillendirilebilme özelliğini belirleyen tek parametre değildir. Bunun dışında geometrik olmayan ve bu özellikte belirleyici bağ değeri ile kimyasal stabilite gibi parametreler de bulunmaktadır [19].

$$t = (R_A + R_X) / \sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (2.5)$$



Şekil 2.9: Perovskitin kristal yapısı [17].

Organik ya da inorganik halojenür perovskitlerde ABX_3 yapısındaki A genelde bir organik katyon; Metil amonyum ($CH_3NH_3^+$, MA^+) ya da Formamidinyum ($NH_2CH=NH^{2+}$, FA^+) iken B katyonu genellikle bir metalik iyonu (Pb^{2+} , Sn^{2+}) temsil etmekte ve X ise halid iyonu (I^- , Cl^- , Br^-) ifade etmektedir. A katyonu B katyonu tarafından, B katyonunun elektronik yapı için önemli olması ve yarıçaplarının büyük olması nedeniyle tolerans faktörünü 1'e yaklaştırmak için işgal edilmektedir. Ancak, bilindiği gibi tolerans faktörü stabilite için kesin bir parametre değildir. Şekil 2.10'da da görüleceği gibi metil amonyum kurşun iyodürün tolerans faktörü formamidinyumunkinden daha düşük olmasına karşılık stabiliteleri karşılaştırıldığında bu kıyas tam tersi şekilde işlemektedir [19].



Şekil 2.10: Perovskitlerin tolerans faktörü [19].

b) Elektronik yapı

Çeşitli araştırmalar sonucunda MAPb I_3 'ün bant aralığı 1.7 eV olarak ölçülmüştür. MAPb I_3 'ün yanı sıra diğer ABX_3 yapıları perovskitler de benzer durumlar göstermektedir. Fakat bant aralığı ve enerji konumları gibi ayrıntılı parametreleri farklı olabilmektedir. Örneğin MA yerine FA kullanıldığında Pb'nin modülasyonundan kaynaklanan hafif bir bant aralığı düşüşüne sebep olmaktadır. Buradan çıkarılacak sonuç ise bileşenlerin değiştirilmesiyle bant aralığı değerinin değişebileceği gerçeğidir. Bu gerçeğe birlikte bant aralığının değerini istenen aralığa getirebilmek ve dolayısıyla verimi artırmak amacıyla perovskitlere katkılama işlemi uygulanabilmektedir. Örneğin Br katkılanmasıyla bant aralığının artışı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile kanıtlanmıştır [19].

c) Optik özellikler

İdeale çok yakın bant aralığı ve direkt bant geçişi sayesinde MAPb I_3 800 nm dalga boyuna kadar çok geniş bir spektrum sergilemektedir. Bu kadar geniş aralığa sahip bir spektrumdan dolayı MAPb I_3 çok düşük tabaka kalınlığında yüksek absorpsiyon özelliği göstermektedir. ABX_3 yapıdaki element ikamesi bant aralığını modifiye etmek

ve dolayısıyla absorbe edilen ışınımı artırabilmek için oldukça önem arz etmektedir. Bir örnek verecek olursak MAPbI₃'e kıyasla FAPbI₃ daha ideal bant aralığına sahip olduğundan (1.47 eV) 800 nm'nin çok daha ötesinde ışık absorpsiyonu sağlayabilmektedir [19].

d) Fotovoltaik mekanizma : yük üretimi, ayrılma ve difüzyon

Işıma ve foton absorpsiyonundan sonra perovskitler elektron ve boşluk çiftleri(eksiton) oluşturmaya başlarlar. Bu eksitonların bağlanma enerjileri(19-50 meV) oda sıcaklığının(25 meV) aralığında olup oldukça düşük seviyededir. Bu yüzden termalizasyondan sonra bu eksitonlar ya yüksek delokalize Wannier tip eksitonlara ya da free yük taşıyıcılarına dönüşmektedir[19].

Yük taşıyıcılarının difüzyon uzunluğu mobilite ve ömür ile tanımlanmaktadır. Halojenür perovskitlerde mobilite büyük olduğu gibi son derece düşük rekombinasyonlar sebebiyle ömür de uzundur [19].

e) Yük çıkarımı

Verimli yük çıkarımı, ilgili transfer mekanizmaları (ETM:elektron transfer mekanizması, HTM:hole transfer mekanizması) ile ya da doğrudan elektrotlara aktarılması, fotovoltaik pil performansı açısından oldukça önem arz etmektedir [19].

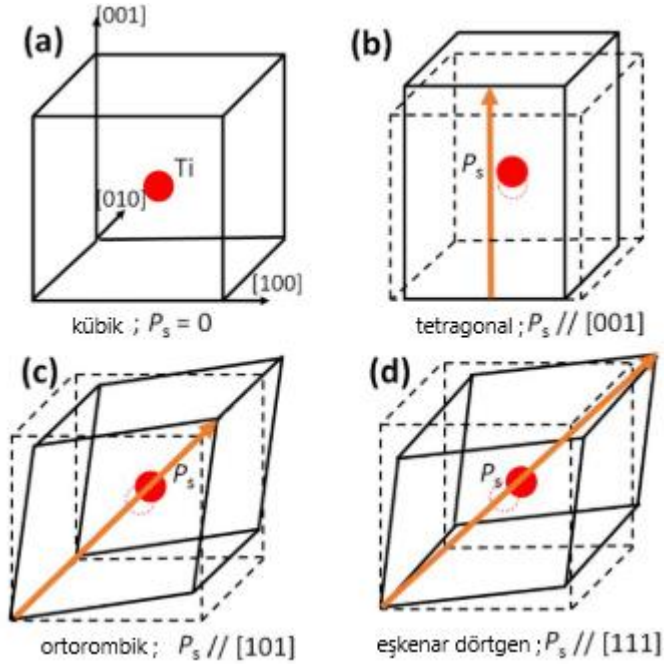
2.2.2.2 Ferroelektrik oksit perovskitler

a) Kristal yapı

Oksit perovskitlerin özelliklerinin bu denli çeşitli olmasının sebebi periyodik tablodaki metalik elementlerin çoğunluğunun yerleştirilebildiği kristalik özelliklere sahip olmaları ile alakalıdır. Bu zamana kadar ferroelektrik oksit perovskitlerde fotovoltaik etki üzerine yoğunlaşmış bileşikler; LiNbO₃ (LNO), BaTiO₃ (BTO) , Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), ve BiFeO₃ (BFO) bileşikleridir [19].

Oksit perovskitlerde perovskit yapısı ABO₃ yapısı ile ifade edilmektedir. Burada A katyonları alkali, nadir toprak ve Pb⁺², Bi⁺³ gibi büyük iyonlar olabilirken, B katyonları ise 3d, 4d ve 5d gibi geçiş metal iyonları olabilmektedir. Bir oksit perovskitin ferroelektrik fazı, faz geçiş sıcaklığının Curie Sıcaklığı (T_C) olarak tanımlandığı yüksek sıcaklıktaki sentrokübik fazdan düşük sıcaklıktaki simetrisi az olan faza geçişi ile meydana gelmektedir. Bir ferroelektrik fazın simetrisi sadece 10 polar nokta grubuna sahip olabilmektedir. Simetri düşüşüyle birlikte katyonlar anyonlarla yer

değiştirmekte ve bu sebeple polarizasyon meydana gelmektedir. Bu durumu daha iyi kavrayabilmek adına aşağıda Şekil 2.11 incelenebilir. Ferroelektrik oksit perovskitlerin kristal özellikleri ısıya olduğu kadar kimyasal bileşim ve zorlanmaya karşı da duyarlı olduğu bilinmektedir [19].



Şekil 2.11: Dört BaTiO₃ fazında a) kübik (referans), b) tetragonal, c) ortorombik ve d) eşkenar dörtgendeki yapısal bozulmayı ve Ti yer değiştirmesini gösteren şemalar. Kendiliğinden polarizasyon yönelimleri kahverengi oklarla gösterilmiştir [19].

b) Bant aralığı ve optik absorpsiyon

LNO, BTO ve PZT gibi bazı ferroelektrik oksitlerin bant aralıkları 3 eV'dan daha büyük bir değere sahiptir. Oksit perovskitlerin valans bantta bulunan B katyonları ve iletim bantta bulunan O katyonlarını tanımladığından, B katyonları ile O arasındaki elektronegativite farkının yüksek oluşu daha büyük bir bant aralığına sebep olmaktadır. BFO gibi bazı çoklu ferroelektrik oksit perovskitlerin bant aralıkları daha dardır fakat buna rağmen bu değer ideal bant aralığı (1.34 eV) değerinin üzerinde kalmaktadır [19].

Büyük bant aralığı değeri ne yazık ki güneş spektrumunda çok sınırlı bir bölgedeki ışınların absorbe edilmesine sebebiyet vermektedir. Oksit perovskitlerin bant aralığı değerinin 3 eV olması güneş spektrumunda sadece UV ışınlarını absorbe etme yetisiyle sınırlı kılmaktadır ve ne yazık ki dalga boyu 400 nm'den küçük olan fotonların miktarı güneş spektrumunun hemen hemen %3.5'una tekabül etmektedir.

2.2 eV bant aralığına sahip BFO bile güneş spektrumunun sadece %25'ini absorbe edebilmektedir [19].

Ferroelektrik oksitler düşük iletkenliğe sahip malzemelerdir. Işıma altında bile oksit perovskitlerin iletkenlik değerleri bir ya da iki büyüklük arasında değiştirilebilmesine rağmen elde edilen değer hala oldukça küçüktür. Düşük elektriksel iletkenlik yük taşınması açısından oldukça olumsuz bir etkiye sahiptir. Dolayısıyla bu özelliğin iyileştirilmesi gerekmektedir. Fakat bu özelliğin iyileştirilmesi demek ferroelektrik polarizasyon anahtarlamasını baskılayan akımın oldukça artmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı bu iki dengeyi sağlamak oldukça önem arz etmektedir [19].

2.3 Perovskit Güneş Pillerindeki Son Gelişmeler

Perovskit ilk olarak Mitzi ve arkadaşları tarafından 1990 yılında keşfedilmiştir [14]. Organik inorganik hibrit perovskit güneş pilleri ilk olarak 2009 yılında Miyasaka ve arkadaşları tarafından boya duyarlı güneş hücrelerinden yola çıkılarak keşfedilmiştir. Fakat bu keşifte elde edilen güç dönüşüm veriminin boya duyarlı güneş hücrelerinin güç dönüşüm veriminin yarısı kadar bile olmadığı için gereken ilgiyi toplayamamıştır. Bu tarihten iki yıl sonra Park ve arkadaşları aynı kombinasyonu daha ince gözenekli TiO_2 yapısı kullanarak daha kararlı ve güç dönüşüm verimi %6.5'lara çıkan bir perovskit yapı elde etmiştir. Bu zamanlarda perovskit tabakası MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)'ün yapısındaki kristalizasyon eylemi tam olarak anlaşılamamıştır. Daha sonra 2012 yılında bu güç dönüşüm verimi çalışmalarla birlikte %10'a kadar yükselme göstermiştir [15]. Son on yılda bu değer %25.2'ye (çoklu yapıları olanlarda %28) çıkmıştır [16].

Perovskit güneş pilleri tersine çevrilmiş ya da düzenli konfigürasyonda olabilmektedir (Şekil 2.8). Geçirgen ve iletken elektrot olarak flor doplanmış kalay oksit (FTO) veya indiyum kalay oksit (ITO) kullanılabilir. ITO üzerine elektron taşıyıcı tabaka (ETL) oluşturulduğunda normal hücre yapısı boşluk taşıyıcı tabaka (HTL) oluşturulduğunda ise tersine çevrilmiş hücre yapısı elde edilir. Yapılarda FTO ya da ITO/ETL, ETL/perovskit, HTL/perovskit ve Au ya da Ag/HTL gibi dört tip ara tabaka bulunmaktadır ve bu bölgelerdeki yük kayıpları hücre verimliliğini ve kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Bunun dışında malzemelerin bant yapılarının birbirleriyle uyumlu olması aktif tabakada üretilen elektron-boşluk çiftinin rekombine

olmadan yük taşıyıcı tabakalardan geçerek elektrotlara ulaşımının sağlanması açısından önemlidir.

2.4 Boşluk Taşıyıcı Tabaka Çalışmalarındaki Son Gelişmeler

Perovskit temelli güneş hücrelerinin önem arz eden bileşenlerinden biri de boşluk taşıyıcı tabakasıdır. Bu tabaka, aktif perovskit tabakasında oluşan boşlukların ilgili elektroda aktarımının yanı sıra, üzerinde bulunduğu perovskit tabakasını degradasyona karşı koruması gibi kritik fonksiyonlara sahiptir. Cihaz performansı ve kararlılığının yüksek olması açısından yapılan çalışmaların büyük kısmı bu tabaka üzerinedir. İdeal bir boşluk taşıyıcı malzemede, boşluk hareketliliği yüksek, uyumlu bir HOMO enerji seviyesine sahip, çözünürlüğü iyi, film oluşturabilen, ısısal ve fotokimyasal olarak kararlı aynı zamanda düşük maliyetli olması beklenmektedir. Boşluk taşıyıcılar organik (moleküler, polimerik ve organometalik) ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Spiro-OMeTAD moleküler, poly(triaryl amine) polimerik, ftalosiyanimler ise organometalik boşluk taşıyıcılara en iyi örneklerdir. İnorganik boşluk taşıyıcılar ise geçiş metali ve halojen içeren yapılardır.

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak Spiro-OMeTAD boşluk taşıyıcı materyal olarak kullanılmıştır. Çözünürlüğünün çok iyi ve boşluk taşıma mobilitesinin yüksek olması en büyük avantajıdır. Spiro-OMeTAD, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) (p-tipi dopant) ve 4-tert butylpyridine (tBP) gibi (serbest yüklerin tekrar birleşmesini engelleyici ajan) farklı katkılarla beraber boşluk taşıyıcı olarak kullanıldığı cihazlarda yüksek verimler elde edilmiş [20], yine de hücrenin ticarileşmesini sağlayacak kriterlere ulaşamamıştır. Özellikle, UV bölge ışığa karşı kararsız olması, çevre koşulları ile bozulması, düşük kristallanebilirlik ve yüksek sentez maliyeti bu molekülü olumsuz kılmaktadır [21]. Boşluk taşıyıcı özelliğini arttırmak amacıyla kullanılan katkıların sonrasında cihaz performansını olumsuz etkilediği de tespit edilmiştir [22]. LiTFSI'nın daha sonrasında, cihaz degradasyonuna bağlı olarak gerçekleşen verim düşmesine sebep olduğu bulunmuştur. Serbest yüklerin ilgili elektrotlara giderken tekrar birleşmesini engellemek için kullanılan *t*-BP'nin düşük kaynama noktasına (196°C) sahip olmasından kaynaklı, cihazın üretimi ve kullanımında buharlaşmasına bağlı olarak, perovskit-boşluk taşıyıcı arayüzeyinde korozyona sebep olup; bunun da yük transferini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir [23].

Literatürde Spiro-OMeTAD'a alternatif olarak inorganik malzemeler, organik temelli moleküller, polimerler ve metal içeren kompleksler gibi pek çok farklı malzeme boşluk taşıyıcı olarak çalışılmıştır [24].Tetratiyafulvarenler, piren çekirdekli aril aminler, karbazol türevleri, polifluoren ve tiyofen türevleri bunlara örnek olarak verilebilir. Ancak kullanılan malzemelerin çoğunda mobilitenin arttırılması için bir dopanta ihtiyaç duyulmuştur. Örneğin organik temelli polimerler içerisinde en etkin sonuçlar poli(triarilamin) (PTAA) polimerinden elde edilmiştir [25]. Ancak yapısından kaynaklı farklı moleküler kütle dağılımlarına sahip olması; karakterizasyon zorluğuna, seri hücre çalışmalarında sonuçların farklı çıkmasına ve düşük saflığa sebep olmuştur. Bu durum, moleküler ağırlığı tek ve belli olan; sentezlenmesi çok basamak içermeyen, saflaştırılması kolay olan; etkin sonuçlar için ekstra katkılara ihtiyaç duymayan; daha ekonomik alternatif organik temelli küçük moleküller üzerine çalışmalar yapılmasını zorunlu kılmıştır. Yapılan çalışmalar tiyofen temelli malzemelerden iyi sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Tiyofen türevleri, kararlılıkları, mükemmel elektronik konfigürasyonları ve sentez yöntemlerinin çokluğu nedeniyle organik güneş pilleri, OLED cihazlar, elektrokromik ve fotokromik pencereler ve sensör olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda perovskit güneş hücrelerinde de boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Tiyofen bazlı boşluk taşıyıcı malzemelerde, elektronca zengin tiyofen çekirdeğinin bulunması yüklerin ayrılma hızını arttırdığı için bu çalışmalar daha da önem kazanmıştır. Literatürdeki bu çalışmalardan birinde tieno[3,2-b]tiyofen ve izoindigo bazlı polimerler sentezlenmiş ve yığın heteroeklem polimer güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılabilmeleri için, termal stabilite, UV-spektrumları ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [26]. Yığın heteroeklem polimer güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı olarak kullanılmak üzere kullanılan bir diğer yapı ise poli(tiyofen-fenilene-tiyofen) türevleridir.bu malzemeler ile güç dönüştürme verimliliği %4,4 olarak ölçülmüştür [27]. Michael Graetzel ve ekibinin yaptığı bir çalışmada yıldız şeklinde benzo-tritiyofen boşluk taşıyıcı malzemeler sentezlenmiş ve güç dönüşüm etkinlikleri %16 ile %18 arasında ölçülmüştür. Bu çalışmalar düşük maliyetli bu maddelerin Spiro-OMeTAD'ı karşılayabilecek kapasitede olduklarını göstermiştir [28]. Nazeeruddin ve grubu tarafından 2017 yılında yapılan bir başka çalışmada antra[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetratiyofen (ATT) çekirdeğine sahip yapılar sentezlenmiş ve perovskit güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılmıştır. ATT çekirdeğine farklı uzunlukta alkil grupları bağlanarak hem çözünürlük hem de enerji

seviyelerindeki değişim incelenmiştir. Bu yapılarla % 18 gc dönüştürme etkinliği ve iyi bir boşluk transferi gözlenmiştir. Spiro-OMeTAD'a göre termal olarak daha kararlı ve iyi bir elektron donör olan bu yapılar basit ve ucuz yöntemlerle saflaştırılmıştır [29]. Elde edilen bu sonuçlar tiyofen türevleri içeren yeni boşluk taşıyıcı malzemelerin tasarımı için yol göstericidir.

Literatürde ayrıca tiyofen temelli ditiyenotiyofen (DTT) türevli HTM'ler de alternatif organik yarı iletken malzeme olarak incelenmiştir. DTT, çok çeşitli optoelektronik ve yarı iletken malzemelerin sentezinde önemli bir yapı taşıdır ve türevleri doğrusal olmayan optik kromoforlarda, foto ve elektro ışıldayan cihazlarda ve foto kromik malzemelerde kullanılır [30]. Yumuşak kükürt atomlarının elektron açısından zengin doğası ve rijit düzlemsel π -konjuge yapısı nedeniyle, DTT türevleri gelişmiş delik hareketliliğine ve üstün delik çıkarma kabiliyetine sahiptir [31]. DTT'nin yapısındaki hem S-S hem de π - π etkileşimleri de yük taşıma için faydalıdır. Bu bağlamda, DTT türevleri tasarlanmış ve organik alan etkili transistörlerde (OFET'ler), organik ve boyaya duyarlı güneş pillerinde (DSC'ler) kullanılmıştır. Örneğin 2009 yılında DTT niteli perilen diimid parçalarından oluşan konjuge polimerler sentezlenmiş ve elektron hareketliliği $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [32]. Liu ve arkadaşları tarafından OFED'ler için bir dizi kaynaşmış tiyofen sentezlenmiş ve $0.17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hareketliliği ile optimal bir alan etkisi performansı olduğu bulunmuştur [33]. İlerleyen yıllarda OFED'lerde tiyofen-kaynaşmış tiyofen içeren yapılar, genişletilmiş DTT komonomer yapı taşları, 2,5-distiril-DTT ve 2,6-dialkilfenil-DTT türevleri kullanılmış ve delik hareketliliğinde $3,56 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'e kadar artış sağlanmıştır [34]. Boyaya duyarlı güneş pillerinde DTT türevleri kullanılarak yapılan çalışmalar, bu yapıların iyi delik hareketliliğine ve gc dönüştürme verimliliğine sahip olduklarını göstermiştir [35]. DTT türevlerinin perovskit güneş hücrelerinde uygulamaları OFET'ler ve DSC'lere kıyasla oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalardan birinde 2017 yılında bir dimetoksitriifenilamin (TPA)-ikameli DTT türevi sentezlenmiş ve perovskit güneş hücrelerinde fotovoltatik performans araştırılmıştır [36]. Çalışmada HTM'deki kaynaşmış tiyofen halkalarının sayısının artışın, n-i-p tipi PSC'lerin delik hareketliliğini ve termal stabilitesini arttırdığı ve katkılı-HTM ile yaklaşık %10'luk bir verim elde edildiği bildirilmiştir. Diğer alışmalarda HTM olarak TPA ikameli floren-ditiyofen, indasenoditiyofen ve siklopentaditiyofen [37] türevleri kullanılmış ve %15-20'lik gc dönüşüm verimleri elde edilmiştir. Perovskit güneş hücrelerinde yük taşıma

kapasitesi ve pil performansı tabakaların film yapısı ile de yakından ilgilidir. 2021 yılında Liang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada halid perovskit güneş hücrelerinde ince film oluşumunu ve büyüme kinetiğinin kontrolü için yeni π -konguge tiyofen ve DTT temelli ligandlar tasarlanmıştır. Çalışmada, yarıiletkenin π -kongugasyonunun genişletilmesi ve düzlemselliğinin artırılmasının çekirdeklenme yoğunluğunu azalttığı ve oldukça düzenli kristal yapıda perovskit filmlerin elde edilmesini sağladığı belirtilmiştir [38]. Literatürde DTT türevlerinin n-i-p tipi perovskit güneş hücrelerinde uygulamaları sınırlı iken tersine (p-i-n) çevrilmiş güneş hücrelerinde HTM olarak kullanıldığı çalışmaya ise rastlanmamıştır.

İnorganik boşluk taşıyıcılar her ne kadar sınırlı sayıda olsalar da düşük maliyetleri ve karalı olmaları nedeniyle hala organik malzemelerle rekabet etmektedirler. Perovskit esaslı güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan inorganik boşluk taşıyıcılar CuI, CuSCN, CuAlO₂, NiO_x, MoO_x ve VO_x'tir. Christians ve ekibi bakır(I) iyodür'ü (CuI), MAPbI₃ yapılu güneş hücrelerinde boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanmış ve spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında daha yüksek FF ve JSC stabilitesi gözlemiştir [39]. CuAlO₂ işlenebilir olmadığı için hücre üretimi sırasında teknik zorluklara neden olduğu için pek tercih edilmemiştir. Yu ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada NiO boşluk taşıyıcı elektrot olarak kullanılmış ve % 9,51 etkinlik ölçülmüştür [40]. İnorganik boşluk taşıyıcılar arasında en çok kullanılanı, şeffaflığı, yüksek boşluk mobilitesi, kararlılığı ve pek çok aktif tabaka ile uyum sağlaması nedeniyle CuSCN'dir. Nitekim 2016 yılında yapılan bir çalışmada, (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} perovskit yapısında, bakırtiyosiyanat (CuSCN) p-tipi boşluk taşıyıcı olarak kullanılmış ve hücrenin güç dönüştürme verimliliği %16'nın üzerinde ölçülmüştür [41]. İnorganik boşluk taşıyıcı yapılarla perovskite güneş hücresi üretiminde şimdiye kadar alınan en iyi sonuç Gratzel ve ekibinin 2017 yılında Science'ta yayınladıkları bir çalışmadır [42]. Bu çalışmada perovskite güneş hücrelerinde %20 üzeri etkinliğin şimdiye kadar sadece pahalı organik boşluk taşıyıcılarla sağlandığını ancak düşük maliyetli CuSCN kullanılarakta bu etkinliğe ulaşılacağını kanıtlamıştır. Bu çalışmada vurgulanan en önemli nokta, sürekli tam güneş aydınlatması ve termal stres altında CuSCN tabanlı cihazların Spiro-OMeTAD tabanlı hücrelerinin stabilitesini aştığıdır. Bu sonuçlar inorganik boşluk taşıyıcılarında perovskit güneş hücrelerinde büyük bir umut vadettiğini göstermektedir.

İnorganik p-tipi yarı iletken içeren HTM bazlı perovskit güneş hücreleri, organik HTM'lere kıyasla yüksek verim ve uzun süreli stabilite göstermiştir. Bununla birlikte spiro-OMeTAD HTM tabanlı perovskitlerde ise kararlılık daha düşük olmasına rağmen verimler daha yüksektir. Dolayısıyla inorganik ve organik HTM'lerin karıştırılması, stabilitenin ve film kalitesinin arttırılmasına olanak sağlamaktadır. Literatürde yüksek performanslı perovskit güneş pillerine ulaşmak için inorganik ve organik HTM'lere alternatif olarak hibrid (organik-inorganik) malzeme bazlı HTM'ler de başarılı bir şekilde araştırılmış ve geliştirilmiştir. Park ve arkadaşları PEDOT:PSS/NiO_x hibrit boşluk taşıyıcı kullanarak hazırladıkları perovskit güneş hücrelerinde %15,1 verimlilik sağlamışlardır [43]. Bu çalışmada boşluk taşıyıcı tabakalar, NiO_x yüzey üzerine PEDOT:PSS'in farklı konsantrasyondaki seyreltik çözeltilerinin spin kaplama tekniği kullanılarak kaplanmasıyla hazırlanmışlardır. Bir diğer çalışmada, MoO₃/NPB(N,N'(1-dinaphthyl-N,N'diphenyl-(1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) hibrit boşluk taşıyıcı malzeme içeren perovskit güneş pili vakum koşulları altında geliştirilmiş ve % 13,7 verimlilik elde edilmiştir [44]. Güneş hücresinin stabilitesini arttırmak için yapılan bir diğer çalışmada ise MoO₃/PEDOT:PSS HTM olarak kullanılmıştır. Perovskit güneş hücresinin etkinlik ve stabilitesi, farklı konsantrasyonlarda MoO₃ tabakası PEDOT:PSS üzerine kaplanarak kontrol edilmiş ve stabilitesinde iyileşme gözlenmiştir [45]. Liu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise polimer güneş hücreleri için, 4-formil benzoik asit ile 1,3-indandion, rodanin ve 2-(3-etil-4-oksoiazolidin-2-yilidin) malononitril gibi elektron çekici grupların reaksiyonundan üç küçük organik molekül sentezlenmiş ve ZnO yüzeyine kaplanmıştır. Çalışmada, küçük organik moleküllerin organik-inorganik arayüzeyin elektronik, elektrik ve kimyasal özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir [46].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Perovskit malzemelerin neme ve ısıya maruz kaldıklarında bozulma eğilimi göstermesi büyük bir sorundur. Kararsızlık problemini ortadan kaldırmak için birçok strateji geliştirilmektedir. Bu stratejilerden biri, yeni tasarlanmış hibrit HTM'ler kullanarak perovskit katmanını havadaki nem ve oksijene karşı korumak ve cihaz stabilitesini artırmaktır. Çalışmanın ilk aşamasında, pil verimini arttırmak amacıyla yeni tasarlanmış organik boşluk taşıyıcılı ve metal oksit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pilleri geliştirilmiştir. İnorganik HTM'ler olarak metal oksit ince filmler (CuO , MoO_x , NiO_x), organik HTM'ler olarak ise ditiyenyotiyofen (DTT) türevleri kullanılmıştır. Ayrıca, inorganik ve organik HTM'ler ile hibrit yapı oluşturularak pil performansları incelenmiştir. İkinci aşamada ise ditiyenyotiyofenin (DTT), perovskit yapısında koordine olmayan kurşun iyonlarını pasifize edeceği düşünülerek perovskit aktif tabakaya katkılanması gerçekleştirilmiştir.

3.1 Boşluk Taşıyıcı Tabakaların Hazırlanması

3.1.1 Metal oksit ince filmlerin hazırlanması

İnce filmlerin hazırlanmasında metal oksit olarak CuO , MoO_x ve NiO_x seçilmiştir.

NiO_x ince filmlerin hazırlanması: Nikel oksit ince filmlerinin çözeltileri, nikel nitrat heksahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve nikel asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) başlangıç malzemeleri kullanılarak hazırlanmıştır.

Yöntem 1, Nikel nitrat heksahidrat başlangıç malzemesiyle üretilen NiO_x ince filmler: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak NiO_x sentezlenmiştir. 9.13 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 ml deiyonize suda manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Ardından üzerine 10 M NaOH damlalık yardımıyla eklenerek çözelti pH 10'a ayarlanmıştır. 10 dakika karıştırma işleminden sonra çözelti içerisinde meydana gelen beyaz çökelti 80°C'ye ayarlanmış etüvde 1 gece boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası elde edilen toz 2 kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak elde edilen madde, 270 °C sıcaklıkta boru fırında 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası siyah renkte toz elde edilmiştir.

Nikel oksit çözeltisinin çözünürlüğünü incelemek için farklı karıştırma metodları ve derişimler denenerek optimizasyon yapılmıştır. İlk olarak, 20 mg NiO_x tozu 1 ml deiyonize suda (DI) hazırlanarak ultrasonik prob, manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyoda 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti döl kaplama yardımıyla 100 μl hacimde ve farklı hızlarda (3000 ve 4000 rpm) kaplanarak kaplamaya olan etkileri optik mikroskopta incelenmiştir. İkinci denemede 5 mg/ml Nikel oksit çözeltisi 4:1 oranında deiyonize su ve etanol kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 70 dakika boyunca % 10 güçte ultrasonik prob ile karıştırıldıktan farklı hacimlerde (50, 100, 150 μL) alınarak ilk denemede olduğu gibi 3000 rpm hızda 30 saniye boyunca döl kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Buna ek olarak, çözelti çözünürlüğünü incelemek için karıştırma işlemi sonrası elde edilen çözelti 1 saat dinlendirilerek kaplama işlemi yukarıda belirtildiği gibi tekrarlanmıştır.

Yöntem 2, Nikel asetat başlangıç malzemesiyle üretilen NiO_x ince filmler: 0.1 M Nikel (II) asetat tetrahidrat, 30 μL monoetanol amin ve 5 ml izopropil alkol çözeltisinde çözülmüştür. Çözelti önce oda sıcaklığında karıştırılmıştır bu sırada rengi turkuaz mavisi iken, 70°C sıcaklıkta rengi yeşile dönmüştür (Şekil 3.1a ve 3.1b). 4 saat süre ile 70°C’de karıştırılan NiO_x çözeltisi, bir gece boyunca yeniden oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Ertesi gün çözelti iki kez 0.22 μm PTFE filtreden geçirilerek temizlenen camlar üzerine 1000 rpm 1 sn, 4000 rpm hızında 30 sn koşullarında NiO_x kaplanmış ve 70-80°C’de 30 sn boyunca ısıtıcı üzerinde kurutulmuştur. Sonrasında camların oda sıcaklığına gelmesi beklenerek aynı kaplama işlemi yeniden gerçekleştirilmiş ve kurutma yapılmadan fazla NiO_x etanol ile silinmiştir. NiO_x kaplı ITO camlar 450°C sıcaklığa 10°C/dk hız ile çıkarılarak 30 dk boyunca tavlansmıştır.

Kaplanan tüm filmlerin yüzey dirençleri Keithley 2400 Source ve optik geçirgenlikleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kaplanan NiO_x filmler arasından yüzey direnci en düşük çıkan numuneler SEM ve EDX ile karakterize edilerek direkt ve indirekt band aralıkları matematiksel olarak hesaplanmıştır.

CuO_x ince filmlerin hazırlanması: Bakır oksit ince filmlerinin çözeltisi için bakır asetil asetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) başlangıç malzemesi kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin kaplama özelliklerini incelemek için farklı çözelti derişimlerinin (0.5 mg-1.5 mg) ve dönme hızlarının (3000 ve 4000 rpm) kaplamalara etkileri incelenmiştir. Döl kaplama sonrası üretilen filmlere 80°C 20 dk boyunca ısıtıcıda tavlama yapılmıştır.

Tavlama sonrası filmler dönel kaplamayla metanol ile yıkanarak kurutulmuştur. Kurutma sonrası filmlere farklı UV-Ozon işlem süreleri (0, 15, 30 dk) uygulanmıştır.

Kaplanan tüm filmlerin yüzey dirençleri Keithley 2400 Source ve optik geçirgenlikleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kaplanan CuO_x filmler arasından yüzey direnci en düşük bulunan numuneler SEM ve EDX ile karakterize edilerek direkt ve indirekt band aralıkları matematiksel olarak hesaplanmıştır.

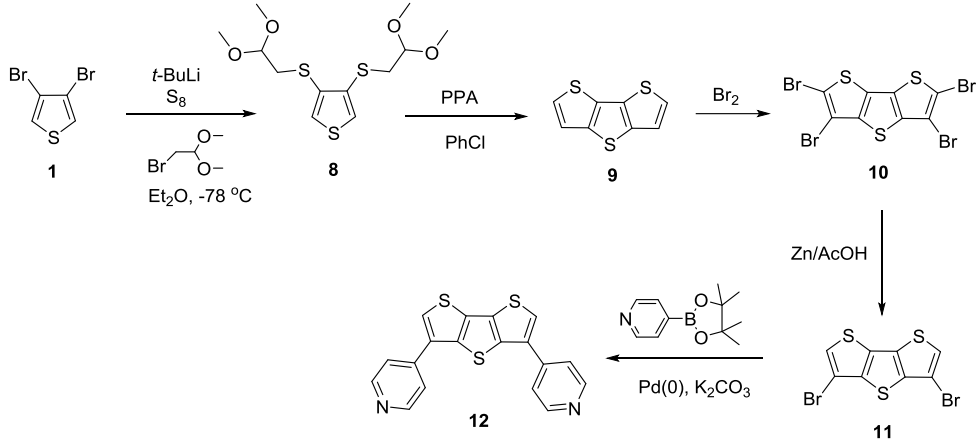
MoO_x filmlerin hazırlanması: MoO_3 ince filmin oluşturulması için iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden birine H_2O_2 eklenerek çözeltinin yüzeye yayılma özelliği arttırılmaya çalışılmıştır. Bunun için ilk olarak 0,247g amonyum heptamolibdat $((\text{NH}_4))_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4\text{H}_2\text{O}$ alınarak, %10'luk izopropil alkol-destile su (10ml) karışımına eklenip 0,02 M çözelti hazırlanmıştır. Aynı yöntemle hazırlanan ikinci çözeltiye ise 10µl H_2O_2 eklenerek, açık sarı renkte çözelti elde edilmiştir.

Elde edilen çözelti ile ITO kaplı camlar üzerine kaplama işlemi yapılmıştır. Dönel kaplama yönteminde farklı dönme hızları (rpm) denenerek optimum hız belirlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan hızlar 2000 ve 3000 rpm olarak seçilmiştir. Kaplama işleminden sonra numuneler hava ortamında 30 dk süre ile 180°C'de tavlansarak MoO_3 oluşumu sağlanmıştır. Kaplanan tüm filmlerin yüzey dirençleri Keithley 2400 source ve optik geçirgenlikleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kaplanan MoO_x filmler arasından yüzey direnci en düşük çıkan numuneler SEM ve EDX ile karakterize edilerek direkt ve indirekt band aralıkları matematiksel olarak hesaplanmıştır.

3.1.2 Organik ince filmlerin hazırlanması

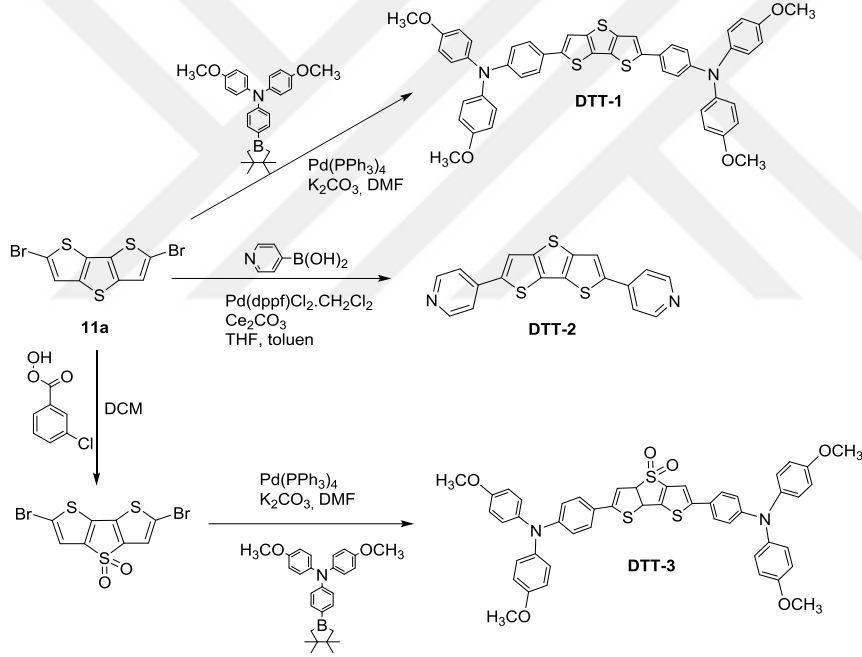
3.1.2.1 DTT ince filmlerin hazırlanması

Bu aşamada Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Ayfer Kalkan Burat'ın sentezlediği yeni tasarlanmış boşluk taşıyıcı malzeme 3,5-dipiridin süstitüe ditienotiyofenin 'DTT' koduyla verilmiştir. Şekil 3.1'de DTT kodlu malzemenin sentez aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.1: 3,5-dipiridin süstitüe ditienotiyofenin (DTT) sentezi.

Daha sonra bu malzemeden türemiş üç farklı malzeme sentezlenmiştir. Şekil 3.2’de bu malzemelerin sentez aşamaları verilmiştir.



Şekil 3.2: 2,6-disüstitüe-ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen türevlerinin sentez şeması [36, 47, 48].

DTT-1, DTT-2 (saman sarısı renkli) ve DTT-3 (kırmızı renkli) kodlu malzemelerden 10 mg tartılarak ayrı ayrı 1 mL susuz klorobenzen içerisinde çözülmüşler ve 1 gün süreyle karıştırılmışlardır. Kaplama öncesi 0,45 µm filtreden geçirilerek 1) 500 rpm-1 s-3 s, 2) 3000 rpm-2 s-30 s programında dönel kaplama yöntemi ile kaplanarak ince filmler elde edilmiştir.

3.1.2.2 PEDOT:PSS ince filmlerin hazırlanması

PEDOT:PSS çözeltisi 0,45 µm filtreden geçirilmiş ve sırasıyla hız, ivme ve süre olmak üzere 1500 rpm-1 sn-15 sn, 2000 rpm-1 sn-50 sn, 3000 rpm-1 sn-1 sn programında dönel kaplama ile kaplanmış ve bir kenarı deiyonize su ile silinmiştir. Ardından 140 °C’de 10 dakika hot plate üzerinde kurutulmuştur.

3.2 Perovskit Güneş Pillerinin Hazırlanması

Cam etch işlemi ve temizliği: Geçirgen ve iletken elektrot olarak kullanılan ITO kaplı camlara (30-35 Ω/□, 1.5x1.5 cm²) asit (66 mL HCl, 40 mL HNO₃ ve 50 mL saf su karışımı) ile etching işlemi yapılmıştır. Sonrasında camlar ultrasonik banyo içerisinde 30 dk aseton, 60 °C’de 60 dk izopropil alkol (IPA) temizlenmiş ve yüzeylere 20 dk boyunca UV-Ozon işlemi uygulanmıştır. Yapılan tüm deneylerde etching işlemi ve cam temizliği için bu yöntem kullanılmıştır.

Perovskit aktif tabakanın hazırlanması: Perovskit çözeltisi, 1.3 M PbI₂ ve MAI konsantrasyonlarında sırasıyla hacimce 4/3/3 oranında GBL/DMSO/DMF çözücülerini ile Hazırlanan hazırlanmış ve 1 gün boyunca karıştırılmıştır. Perovskit çözeltisi 0,22 µm PTFE filtreden geçirilerek dönel kaplama işleminde kullanılmıştır. Dönel kaplama koşulları; 1) 500 rpm-1 sn-1 sn, 2) 1500 rpm-1 sn-1sn, 3) 4000 rpm-2 sn-40 sn şeklindedir. 4000 rpm’in 23. sn’de 100 µL susuz klorobenzen ile yıkama yapılmış, kaplanan filmler 100 °C’de 10 dk boyunca hot plate üzerinde kurutulmuştur. Fazla perovskit aseton ile silinmiştir. Yapılan tüm deneylerde perovskit tabakası için buradaki yöntem kullanılmıştır.

Elektron transfer tabakasının hazırlanması: 20 mg PCBM, 1 mL susuz klorobenzen içerisinde çözülmüş ve 1 gün süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Dönel kaplama işleminde, 1500 rpm’e 1 sn’de çıkılarak 15 sn beklenmiş, hemen sonrasında 2000 rpm’e 1 sn’de çıkılarak 20 sn kalınmıştır. Fazla PCBM toluen ile silinmiş, 90 °C’de 90 sn boyunca tavlama yapılmıştır. Ayrıca, 0,5 mg BCP, 1 mL etanol içerisinde çözülerek oda sıcaklığında karıştırılmış ve perovskit aktif tabaka dönel kaplama koşullarında PCBM ince filmi üzerine kaplanarak fazlası etanol ile silinmiştir. Bu aşamada herhangi bir ısı işlem uygulanmamıştır. Yapılan tüm deneylerde elektron transfer tabakası için buradaki yöntem kullanılmıştır.

Üst elektrot hazırlanması: Gümüş elektrotların kaplanması için vakum basıncı 5×10^{-6} bar olarak ayarlanmış ve 110 nm kalınlığında fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği ile kaplanmıştır. Yapılan tüm deneylerde üst elektrot için buradaki yöntem kullanılmıştır.

3.2.1 Metal oksit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması

ITO kaplı camların üzerine, Bölüm 3.1.1.1’de detaylı şekilde anlatılan NiO_x , CuO_x ve MoO_x metal oksitleri kaplanmıştır. Aktif tabaka, elektron transfer tabakası ve üst elektrot kaplanma yöntemleri ise bölüm 3.2’de detaylı şekilde verilmiştir. Hazırlanan farklı pil konfigürasyonları ve örnek numaraları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Farklı metal oksit HTL’ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/ NiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag
ITO/ CuO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag
ITO/ MoO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag

3.2.2 Organik boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması

3.2.2.1 DTT boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması

ITO kaplı camların üzerine Bölüm 3.1.2.1’de detaylı şekilde anlatılan DTT-1, DTT-2, DTT-3 yapıları kaplanmıştır. Aktif tabaka, elektron transfer tabakası ve üst elektrot kaplanma yöntemleri ise bölüm 3.2’de detaylı şekilde anlatılmıştır. Hazırlanan farklı pil konfigürasyonları ve örnek numaraları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

3.2.2.2 PEDOT:PSS boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması

ITO kaplı cam üzerine Bölüm 3.1.2.2’de detaylı şekilde anlatılan PEDOT:PSS kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif tabaka, elektron transfer tabakası ve üst elektrot kaplanma yöntemleri ise bölüm 3.2’de detaylı şekilde anlatılmıştır.

Çizelge 3.2: Organik HTL'ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/DTT-1/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/DTT-2/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/DTT-3/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag

3.2.3 Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı güneş pillerinin hazırlanması

Hibrit yapı olarak NiO_x ile DTT-1 boşluk taşıyıcı malzeleri kullanılarak 2 farklı konfigürasyonla güneş pilleri hazırlanmıştır. Birinci konfigürasyonda, önce organik boşluk taşıyıcı (DTT-1) sonra metal oksit (NiO_x) boşluk taşıyıcı katman oluşturulmuştur. İkinci konfigürasyonda ise bunun tersi uygulanmıştır. Çizelge 3.3'de pil konfigürasyonları ve örnek numaraları verilmiştir.

Çizelge 3.3: Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/ DTT-1 /NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiO _x / DTT-1 /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag

Ayrıca, DTT-2 ve DTT-3 organik HTL'ler ile de hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pilleri hazırlanmış ve pil konfigürasyonları Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: NiO_x ve DTT-2, DTT-3 HTL'ler ile hazırlanan perovskit güneş pili konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/NiO _x / DTT-2/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiO _x / DTT-3/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag

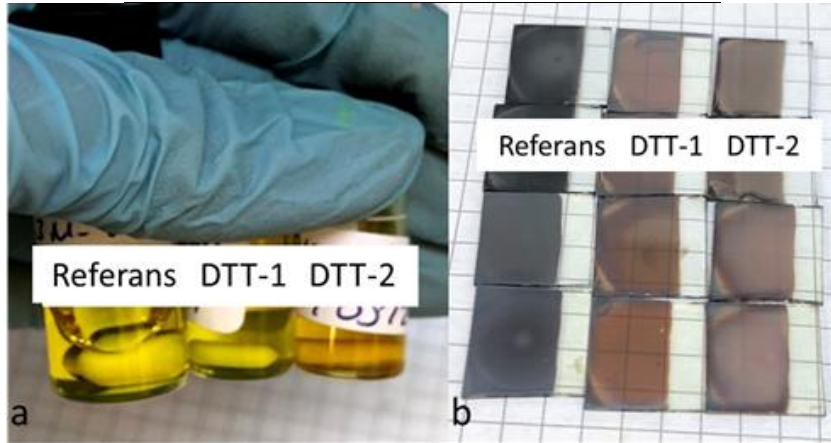
3.2.4 Perovskit tabakaya DTT katkılı perovskit güneş pillerinin hazırlanması

Perovskit aktif tabakaya DTT katkılı güneş pillerinin hazırlanmasında, boşluk taşıyıcı olarak NiO_x ve PEDOT:PSS HTL'ler kullanılmıştır. NiO_x film Bölüm 3.1.1.1'de, PEDOT:PSS film ise bölüm 3.1.2.2'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Aktif tabakaya

katkılamada ise DTT-1 ve DTT-2 yapıları seçilmiştir. Bu amaçla, 500 μL referans perovskit çözeltisinin içerisine 0,3 mg DTT-1 ve DTT-2 ilave edilmiştir (Şekil 3.3a). Referans, DTT1 ve DTT-2 katkılı perovskit çözeltileri 0,22 μm PTFE filtreden geçirilerek kullanılmıştır. Dönel kaplama koşulları; 1) 500 rpm-1 sn-1 sn, 2) 1500 rpm-1 sn-1sn, 3) 4000 rpm-2 sn-40 sn şeklindedir. 22. sn'de 100 μL susuz klorobenzen ile yıkama yapılmış, kaplanan filmler 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dk boyunca hot plate üzerinde kurutulmuştur. Fazla perovskit aseton ile silinmiştir (Şekil 3.3b). Elektron transfer tabakası ve üst elektrot kaplama koşulları Bölüm 3.2'de detaylı şekilde anlatılmıştır. Hazırlanan pil konfigürasyonları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5: Farklı perovskit pil konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiOx/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag
ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - DTT-1 /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiOx/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - DTT-1/PCBM/BCP/Ag
ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - DTT-2 /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiOx/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - DTT-2/PCBM/BCP/Ag



Şekil 3.3: a) Referans ve katkılı perovskit çözeltileri b) referans ve katkılı perovskit filmler.

Ayrıca, perovskit tabakaya katılan malzeme miktarının etkisini incelemek amacıyla DTT-1 katkısı seçilmiş ve katkı miktarı değiştirilerek üç farklı perovskit çözeltisi daha hazırlanmıştır. Bu amaçla, 500 μL referans perovskit çözeltisinin içerisine 0,1, 0,3 ve 0,5 mg DTT-1 eklenmiştir. Hazırlanan tüm çözeltiler 0,22 μm PTFE filtreden geçirilerek kullanılmıştır. Dönel kaplama koşulları; 1) 500 rpm-1 sn-1

sn, 2) 1500 rpm-1 sn-1sn, 3) 4000 rpm-2 sn-40 sn şeklindedir. 22. sn'de 100 μ L susuz klorobenzen ile yıkama yapılmış, kaplanan filmler 100 °C'de 10 dk boyunca hot plate üzerinde kurutulmuştur. Fazla perovskit aseton ile silinmiştir. Perovskit çözeltisine katkılanan DTT-1 malzemesi sırası ile DTT-1-0.1, DTT-1-0.3 ve DTT-1-0.5 olarak kodlanmıştır. Pil yapısında, boşluk taşıyıcı katman olarak NiO_x seçilmiştir. Diğer tabakaların kaplanma koşulları bölüm 3.2'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Farklı miktarlarda DTT-1 katkılı pillerin konfigürasyonları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6: Farklı miktarlarda DTT-1 katkılı perovskit pil konfigürasyonları.

Pil Konfigürasyonu
ITO/NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag
ITO/NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.1/PCBM/BCP/Ag
ITO/NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.3/PCBM/BCP/Ag
ITO/NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.5/PCBM/BCP/Ag

3.2.5 Perovskit güneş pilleri testleri

Hazırlanan perovskit güneş pilleri, AM 1.5 filtreli 1000 W/m² güneş simülatörünün aydınlatması altında güneş pillerinin akım yoğunluğu ve gerilimini (J-V) belirlemek için 4-noktalı Keithley 2400 ölçüm sistemi kullanılmıştır. Elde edilen akım-gerilim eğrisinden kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve güç çevirim verimi (η) değerleri belirlenmiştir.



4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Tez çalışması kapsamında, perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak için yeni tasarlanmış boşluk taşıyıcı tabakalar geliştirilmiştir. Bu amaçla, metal oksitler (CuO, MoO_x, NiO_x) ve kaynaşık tiyofenler (DTT-1, DTT-2, DTT-3) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve boşluk taşıyıcı olarak kullanılarak perovskit güneş pili verimine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, metal oksit-kaynaşık tiyofen hibrit boşluk taşıyıcılı tabakalar da oluşturularak pil verimine etkileri araştırılmıştır. Bunlara ilave olarak kaynaşık tiyofen yapıların, perovskit yapısında koordine olmayan kurşun iyonlarını pasifize edeceği düşüncesiyle aktif tabakaya katkılanmış ve pil verimleri belirlenmiştir.

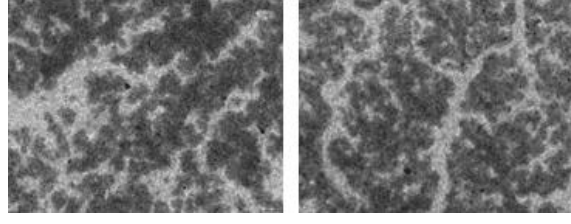
4.1 Metal Oksit Boşluk Taşıyıcılı İnce Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Metal oksit boşluk taşıyıcı olarak MoO_x, CuO_x ve NiO_x ince filmler hazırlanmış ve bulguları aşağıda sunulmuştur.

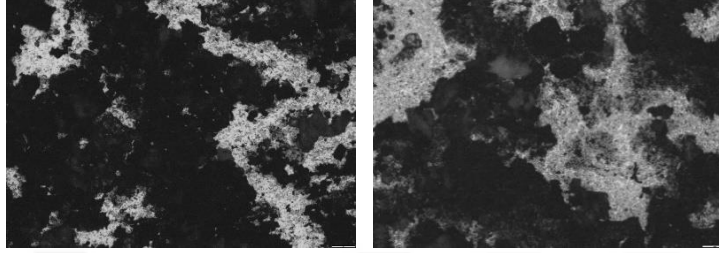
4.1.1 Çözelti bazlı NiO_x ince film sonuçlarının değerlendirilmesi

4.1.1.1 Yöntem 1 ile hazırlanmış filmlerin değerlendirilmesi

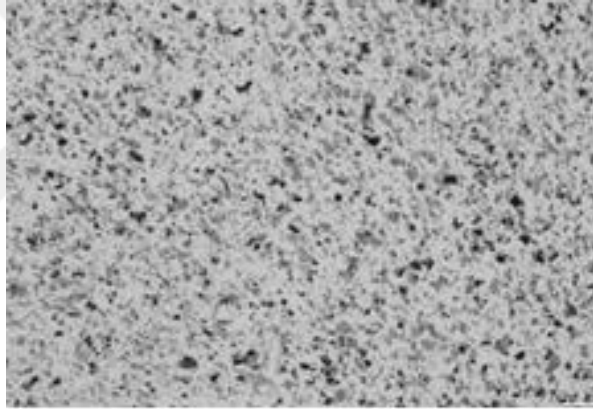
Ni(NO₃).6H₂O ile kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak NiO_x sentezlenmiş, 270 °C’de kalsine edilmiş ve DI su ile ultrasonik prob, manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyoda 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltilerle dönel kaplama işlemi gerçekleştirilerek ince filmler elde edilmiştir. Hazırlanan tüm ince filmlerin optik mikroskop ölçümlerinde NiO_x’in uygun bir şekilde dağılmadığı için cam yüzeyinde partiküllerin kaldığı gözlenmiştir. Literatürde belirtildiği gibi NiO_x 270°C’de yapılan oksitleme işlemi sırasında topaklanma eğilimindedir (Şekil 4.1-4.3).



Şekil 4.1: Ultrasonik prob yöntemiyle karıştırılmış NiO_x çözeltisiyle elde edilen ince filmlerin 20x ve 100x görüntüsü.

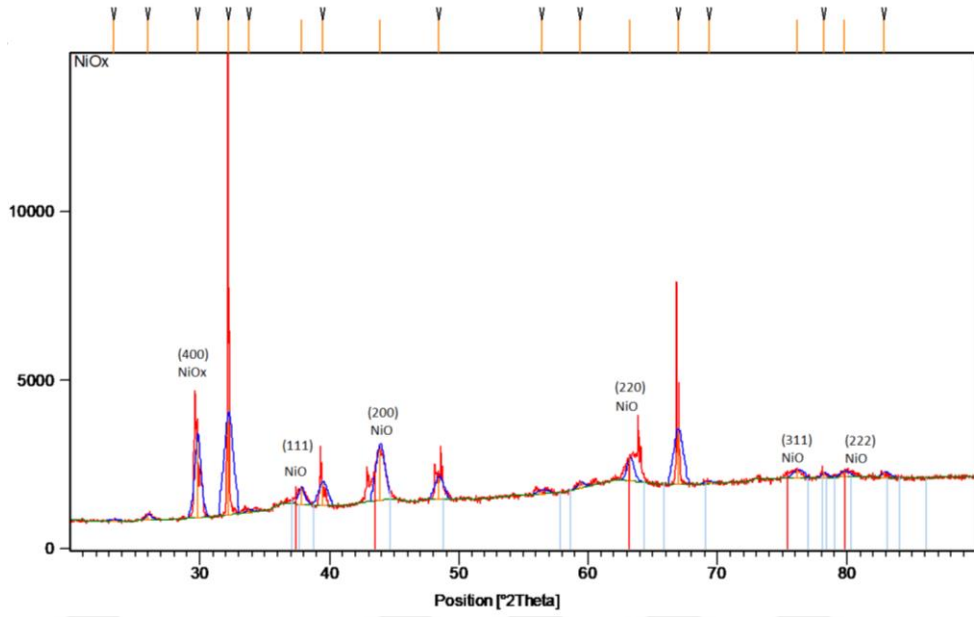


Şekil 4.2: Ultrasonik banyo yöntemiyle karıştırılmış NiO_x çözeltisiyle elde edilen ince filmlerin 20x ve 100x görüntüsü.



Şekil 4.3: Manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmış NiO_x çözeltisiyle kaplanan ince filmin 100x görüntüsü.

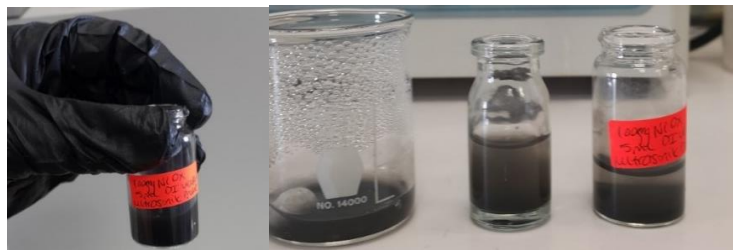
Elde edilen NiO_x siyah toz malzemenin istenilen oksit yapısını sağlayıp sağlamadığı yapılan XRD ölçümüyle belirlenmiş (Şekil 4.4) ve literatürde elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4: NiO_x toz malzemenin XRD desenleri.

Şekil 4.4’de, siyah tozun yapısında NiO ve NiO_x varlığını ifade eden pikler görülmektedir. 2θ değeri 38, 44, 63, 75 ve 80° iken meydana gelen pikler NiO varlığını, 30°’deki pik ise NiO_x nanopartikülünün varlığını ifade etmektedir. Gözlenen pikler literatürde verilen piklerle uyumlu olup NiO gözlemlenen pikler için sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine, NiO_x için ise (400) kristal düzlemine karşılık gelmektedir [47].

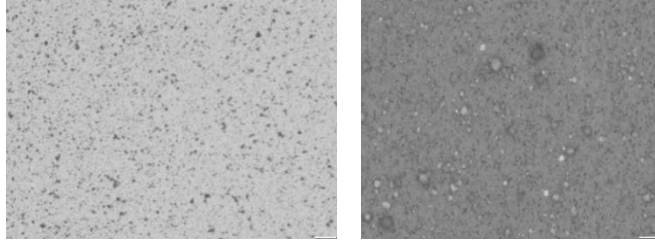
NiO_x toz malzemenin suyla hazırlanan tüm karışımlarında NiO_x partiküllerin hızla çöktüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.5). Özellikle manyetik karıştırma yönteminde iyi dağılım sağlanmamış, ultrasonik banyo yöntemiyle hazırlanan çözeltide de homojen bir karışım elde edilememiştir. Ultrasonik prob ile hazırlanan çözeltinin diğerlerine göre daha iyi çözelti kalitesi gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.5: Sol görüntü ultrasonik prob ile hazırlanan çözeltinin ilk hali, sağ görüntü ise tüm çözeltilerin çökme sonrası görüntüleri.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurularak, deneysel çalışmalarda NiO_x nanopartiküllerin daha iyi çözünmesi için su ve etanol oranı 4:1 olacak şekilde

çözeltiler hazırlanmış ve karıştırma işleminde ultrasonik prob kullanılmıştır. Bu işlemle nikel oksit tozu çözünmüş ve diğerlerine göre daha homojen bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen ince filmin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, çözeltinin daha iyi karışması sonucu cam yüzeyine NiO_x kaplandığı görülmektedir.



Şekil 4.6: Su:etanol (4:1) ile hazırlanmış NiO_x çözeltisinden elde edilen ince filmlerin optik mikroskop 20x ve 100x büyütme görüntüleri.

Ultrasonik prob ile karıştırılarak hazırlanan çözeltilerden farklı hacimler kullanılarak elde edilen NiO_x ince filmlerin yüzey dirençleri, standart sapmaları ve optik geçirgenlikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Farklı hacimler kullanılarak elde edilen NiO_x ince filmlerin yüzey dirençleri, standart sapmaları ve optik geçirgenlikleri.

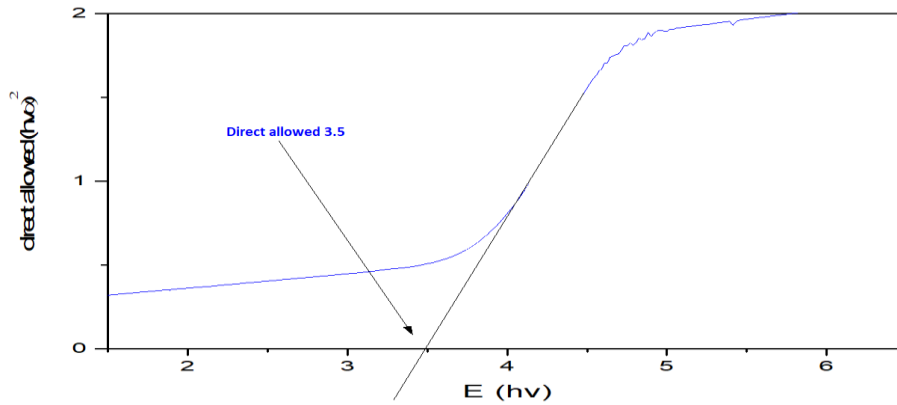
Dönel Kaplama hızı (rpm)	Kullanılan hacim (μ l)	Ortalama yüzey direnci ($M\Omega/\square$)	STD Sapma
3000	50	42.00	10.45
3000	100	41.17	16.46
3000	150	31.50	8.92

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, farklı hacimlerde kaplanan NiO_x filmlere ait özellikler karşılaştırıldığında en iyi optoelektronik özellikleri, 150 μ l hacim kullanılarak kaplanan ince filmler göstermiştir. Bu filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.7’de, EDS analiz sonuçları ise Şekil 4.8’de verilmiştir.

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

Burada $h\nu$ foton enerjisini, E_g optik bant aralığını, D sabit katsayısı vermekle olup, n 1/2 olarak alınmıştır.

Tauc bağıntısıyla NiO_x filmin optik bant aralığı hesaplanmıştır. NiO_x ince filmin g direkt optik bant boşluğu, $h\nu$ 'ye karşı 1/2 ($\alpha h\nu$) 1/2 çizilerek Şekil 4.9'daki grafik elde edilmiştir. Literatürde buhar biriktirme yöntemiyle üretilen NiO_x kaplamanın optik bant aralığı 3.83 eV iken, çözelti bazlı üretilen NiO_x kaplamanın bant aralığı ise 3.72 eV olarak hesaplanmıştır [49]. Literatürde elde edilen sonuçlarla üretilen NiO_x filmin (3.5 eV) optik bant aralığı sonucu karşılaştırıldığında bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bağlamında, elde edilen NiO_x kaplamaların geniş bant aralığı enerjisine sahip olmaları perovskit uygulamalarında HTL olarak kullanımına uygun olduğunu ifade etmektedir.

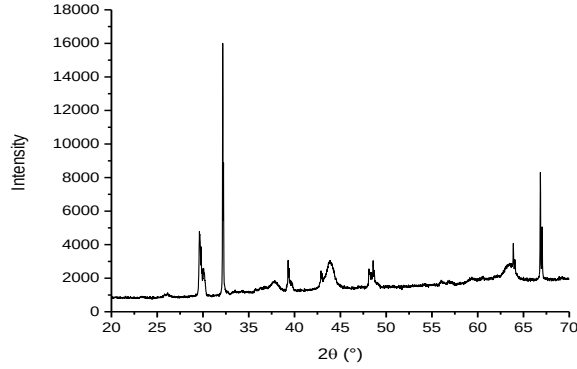


Şekil 4.9: 150 µl hacim ile kaplanan NiO_x ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.

4.1.1.2 Yöntem 2 ile hazırlanmış filmlerin değerlendirilmesi

Nikel (II) asetat tetrahidrat başlangıç malzemesi kullanılarak monoetanol amin ve izopropil alkol ile hazırlanmış çözeltiden NiO_x ince filmler dönel kaplama tekniğiyle hazırlanmış ve 450°C'de 30 dk boyunca tavlansmıştır. Hazırlanan filmler oldukça homojen olup, XRD deseni Şekil 4.10'da verilmektedir. 2θ değeri 38, 44, 63, 75 ve 80° iken meydana gelen pikler NiO varlığını, 30°'deki pik ise NiO_x nanopartikülünün varlığını ifade etmektedir. Bu değerlerde gözlemlenen pikler literatürdeki elde edilen sonuçlarla uyumlu olup NiO gözlemlenen pikler için sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine, NiO_x için ise (400) kristal düzlemine karşılık

gelmektedir [47]. Optik bant aralığı ise Şekil 4.9'daki ile benzer olarak 3.80 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10: NiOx ince filmin XRD desenleri.

4.1.2 Çözelti bazlı CuO_x ince filmlerin sonuçlarının değerlendirilmesi

Bakır asetil asetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) başlangıç malzemesi ile çözelti bazlı hazırlanan CuO_x için farklı deneysel parametrelerin (farklı çözelti derişimleri, dönme hızları ve UV-Ozon işlem süreleri) etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerde (1.5 mg/ml ve 0.5 mg/ml) hazırlanan çözeltiler oldukça homojen ve şeffaf görünümde olup Şekil 4.11'de verilmiştir.



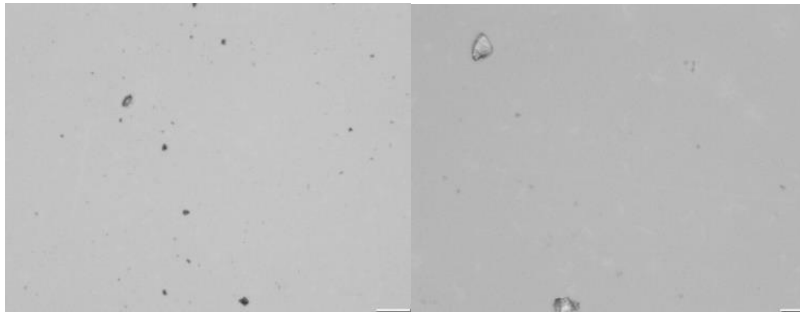
Şekil 4.11: Cu(acac)₂ başlangıç malzemesiyle hazırlanmış farklı derişimlerdeki çözeltilerin görüntüleri.

İnce filmler dönel kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlama koşulları ve optik geçirgenlik değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ancak, elde edilen ince filmlerin yüzey direnci ölçülemediğinden çizelgede bulunmamaktadır.

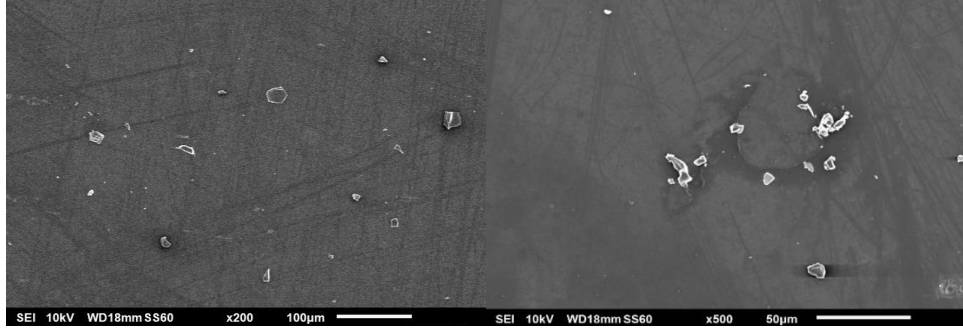
Çizelge 4.2: Cu(acac)₂ başlangıç malzemesiyle üretilen CuO_x ince filmlerin hazırlanma koşulları ve optik geçirgenlikleri.

Dönel Kaplama hızı (rpm)	Derişim (mg/ml)	UV-ozon işlem süresi (dk)	Tavlama koşulları	Optik geçirgenlik (T%, 550 nm)
3000	0.5	0	80 °C 20 dk	91.62
3000	0.5	15	80 °C 20 dk	91.6
3000	0.5	30	80 °C 20 dk	91.75
4000	0.5	0	80 °C 20 dk	91.81
4000	0.5	15	80 °C 20 dk	92.36
4000	0.5	30	80 °C 20 dk	91.7
3000	1.5	0	80 °C 20 dk	91.76
3000	1.5	15	80 °C 20 dk	90.28
3000	1.5	30	80 °C 20 dk	92.22
4000	1.5	0	80 °C 20 dk	91.82
4000	1.5	15	80 °C 20 dk	90.1
4000	1.5	30	80 °C 20 dk	90.3

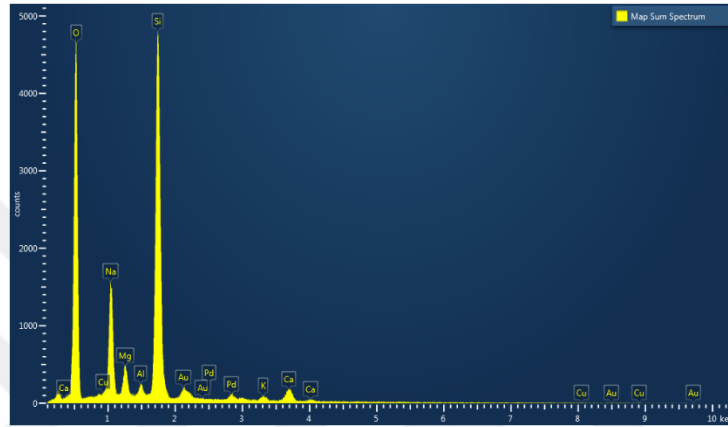
Filmlerin optik geçirgenlikleri benzer değerlerde olup yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedirler. Ayrıca, UV-ozon uygulamasının film geçirgenliğine etkisinin olmadığı Çizelge 4.2’den görülmektedir. Optik mikroskop görüntüleri alındığında ise, tüm CuO_x ince filmlerin benzer görüntüde olduğu gözlemlendiğinden 1.5 mg/ml derişimdeki çözelti ile 3000 rpm dönme hızıyla elde edilen filmin optik mikroskop görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. CuO_x filme ait olan SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.13) homojen bir kaplama meydana geldiği görülmektedir. Ancak, filmin bazı yerlerinde partikül boyutunda beyaz parçacıklar görülmektedir. EDS sonuçlarından görüldüğü üzere yüzeyde bakır varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.14). Filmin kalınlığı 7.33 nm olarak Filmmetrics F20 -HC kalınlık ölçüm cihazı ile tayin edilmiştir. Ancak NiO_x ince filmlerle karşılaştırıldığında yüzeyde kaplamanın yoğun olmadığı ve optik geçirgenliğinin de arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.12: CuO_x ince filmlerin optik mikroskopta 5x ve 20x de görüntüleri.



Şekil 4.13: CuO_x ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 4.14: CuO_x ince filmin EDS analizi.

0.5 ve 1.5 mg derişimlerde hazırlanan çözeltilerden elde edilen filmlerde net bir yüzey direnci elde edilemediğinden bakır derişimi artırılmıştır. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi derişim artığında mavi renkte ve yeterince çözünmeyen bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Bu kapsamda derişim 3.75 mg/ml olarak hazırlanmıştır ve aynı prosedürle ince filmler üretilmiştir. Kalınlık etkisini incelemek için kaplamalar (1, 3, 6 kez) tekrarlanmıştır.



Şekil 4.15: Cu(acac)₂ başlangıç malzemesiyle hazırlanmış yüksek derişimdeki çözeltinin görüntüsü.

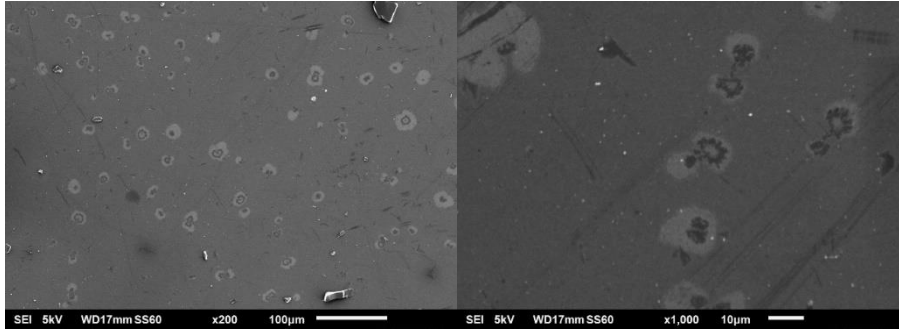
İnce filmler elde edildikten sonra yapılan ölçümlerde yüzey direnci düşük derişimlerdeki gibi alınamamıştır. Filmlerin optik geçirgenlikleri ise Çizelge 4.3’de

verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, filmlerin optik geçirgenlikleri benzer değerlerde ve yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir.

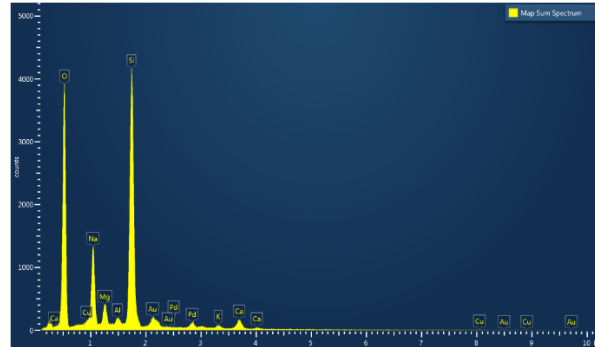
Çizelge 4.3: Cu(acac)₂ başlangıç malzemesiyle yüksek derişimde üretilen bakır oksit ince filmlerin optik geçirgenlikleri.

Kaplama miktarı	Dönel Kaplama hızı (rpm)	Derişim (mg/ml)	UV-ozon işlem süresi (dk)	Tavlama koşulları	Optik geçirgenlik (T%, 550 nm)
1 kez	3000	3.5	15	80 °C 20 dk	91.62
3 kez	3000	3.5	15	80 °C 20 dk	91.6
6 kez	3000	3.5	15	80 °C 20 dk	91.75

En yüksek oranda kaplama miktarı (6 kez) ile elde edilen CuO_x ince filme ait SEM görüntüleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, homojen bir ince filmin elde edilemediği gözlemlenmiştir. Filmin genelinde delik benzeri bazı yapıların olduğu görülmektedir. Filmin EDS sonuçlarından görüldüğü üzere yüzeyde bakır varlığı gözlenmiştir (Şekil 4.17). Filmin kalınlığı düşük derişimli CuO_x ile benzer şekilde 7.32 nm olarak Filmmetrics F20 -HC kalınlık ölçüm cihazı ile tayin edilmiştir.

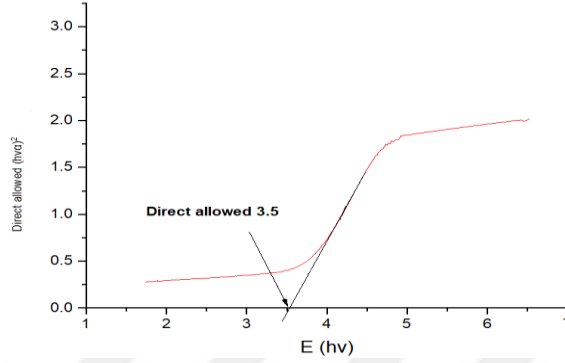


Şekil 4.16: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO_x ince filmin SEM görüntüleri.



Şekil 4.17: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO_x ince filmin EDS analizi.

CuO_x ince filminin g direkt optik bant boşluğu, $h\nu$ 'ye karşı $1/2 (ah\nu)^{1/2}$ çizilerek Şekil 4.18'deki grafik elde edilmiştir. Bakır oksitin 3.5 eV olan bant aralığı değeri, üretilen NiO_x ince filmiyle aynı değerdedir. Bu sonuçlar bağlamında elde edilen CuO_x ince filmleri NiO_x kaplamaları gibi geniş bant aralığı enerjisine sahip olup perovskit uygulamalarında HTL olarak kullanımına uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18: 6 kez kaplama ile elde edilen CuO_x ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.

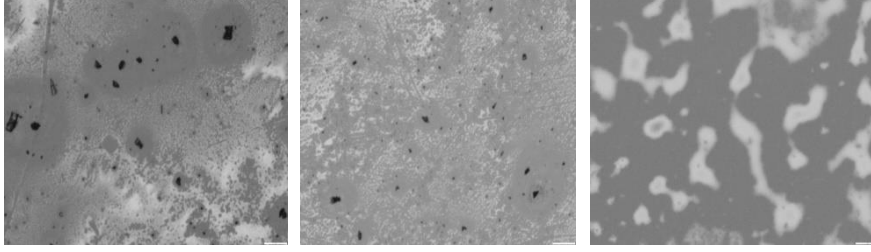
4.1.3 MoO_x ince filmlerinin değerlendirilmesi

Amonyum heptamolibdat başlangıç malzemesi kullanılarak iki farklı çözelti hazırlanmış olup çözeltilerden birine H_2O_2 eklenerek çözeltinin yüzeye yayılma özelliği arttırılmaya çalışılmıştır. Hazırlanan molibden oksit çözeltileri, farklı hacimlerde ve dönel kaplama yöntemi kullanılarak ITO üzerine kaplanmıştır. Molibden oksit ince film oluşturulmasında kullanılan parametreler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4: Molibden oksit ince film oluşturulmasında kullanılan parametreler.

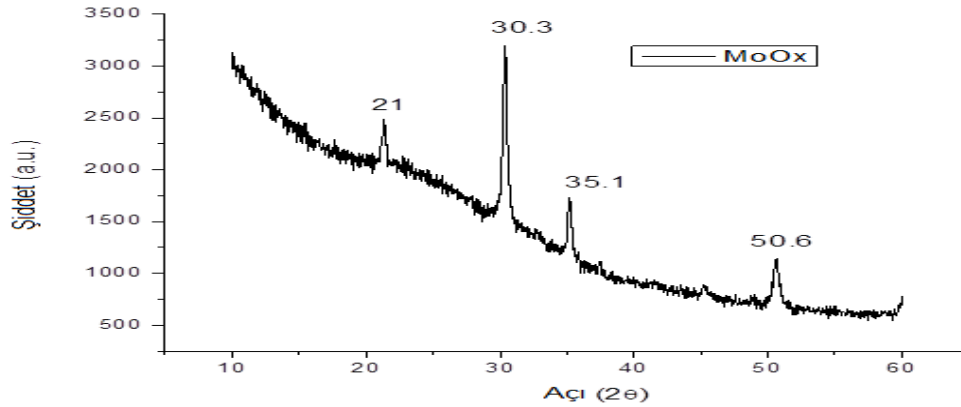
Konfigürasyon	Dönel Kaplama Hızı(rpm)	Kullanılan hacim (μl)
Cam/ITO/ H_2O_2 - MoO_x	2000 rpm	50 μl
		100 μl
	3000 rpm	50 μl
		100 μl
Cam/ITO/ MoO_x	2000 rpm	50 μl
		100 μl
	3000 rpm	50 μl
		100 μl

MoO_x ince filmlere ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 19'da verilmiştir. Optik mikroskop görüntülerinde cam yüzeyinde yoğun bir tabaka olduğu görülmektedir. Ancak, bazı partiküller kümelenme yaparak siyah renkte bölgeler oluşturmuştur.



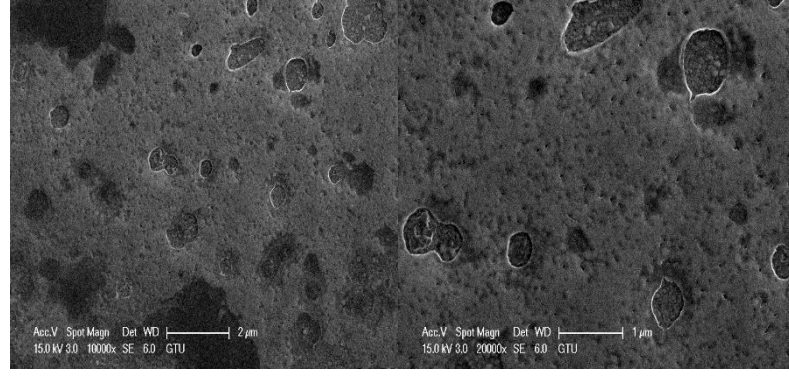
Şekil 4.19: MoO_x ince filmlerin optik mikroskop 5x, 20x ve 100x görüntüleri.

100µl çözelti hacmi kullanılarak 3000 rpm dönel kaplama hızı ile elde edilmiş MoO_x ince filmin XRD desenleri Şekil 4.20'de, SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları ise Şekil 4.21'de verilmiştir.



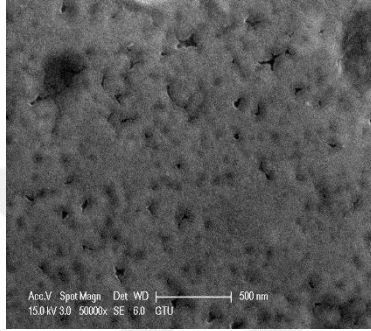
Şekil 4.20: MoO_x ince filmin XRD desenleri.

XRD spektrumları incelendiğinde, amorf cam taban malzemesinden kaynaklanan yoğun bir background taban gözlemlenmektedir. 2 teta 21⁰ , 30.3⁰ , 35.1⁰ ve 50.6⁰ 'de gözlenen pikler taban üzerinde kristal formasyonun oluştuğuna işaret etmektedir ve molibden substokiyometrik okside (MoO_{x<3}) aittir.

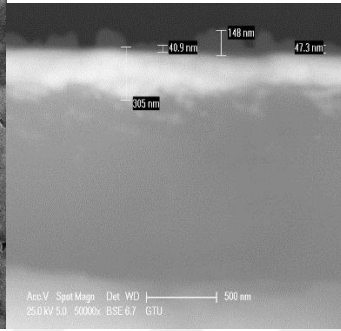


(a)

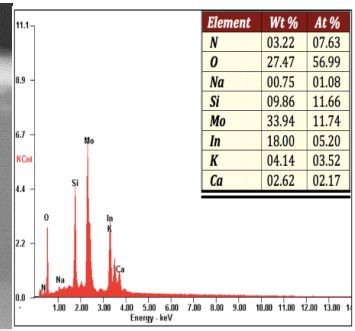
(b)



(c)



(d)



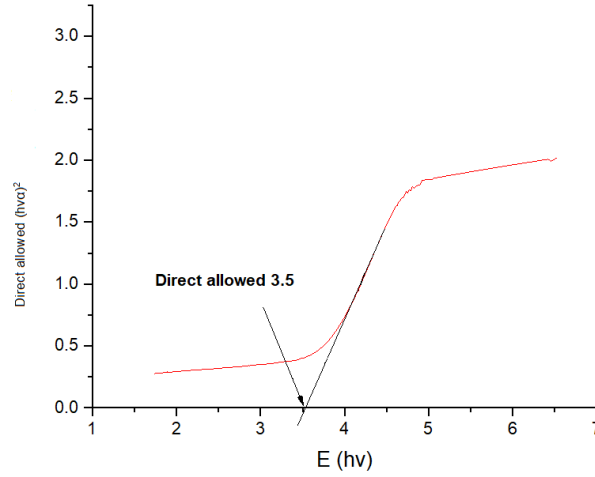
(e)

Şekil 4.21: MoO_x ince filmin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları (a) 2 μm (b) 1 μm (c) 500 nm (d) Kesit görüntüsü- 500 nm (e) EDS analiz sonucu.

MoO_x filmine ait olan SEM görüntüleri incelendiğinde, homojen bir kaplama meydana gelmediği gözlemlenmektedir. Filmin genelinde delik benzeri bazı yapıların oluştuğu görülmektedir. EDS sonuçlarından görüldüğü üzere yüzeyde molibden varlığı gözlemlenmiştir. Filmin kalınlığı CuO_x ile benzer şekilde 7.20 nm olarak Filmmetrics F20 -HC kalınlık ölçüm cihazı ile tayin edilmiştir.

Elde edilen filmlerin yüzey dirençleri ve optik geçirgenlikleri belirlenmiş, filmlerin optik geçirgenliklerinin ~% 85 ve yüzey dirençlerinin ise ~160 MΩ/□ olduğu tespit edilmiştir.

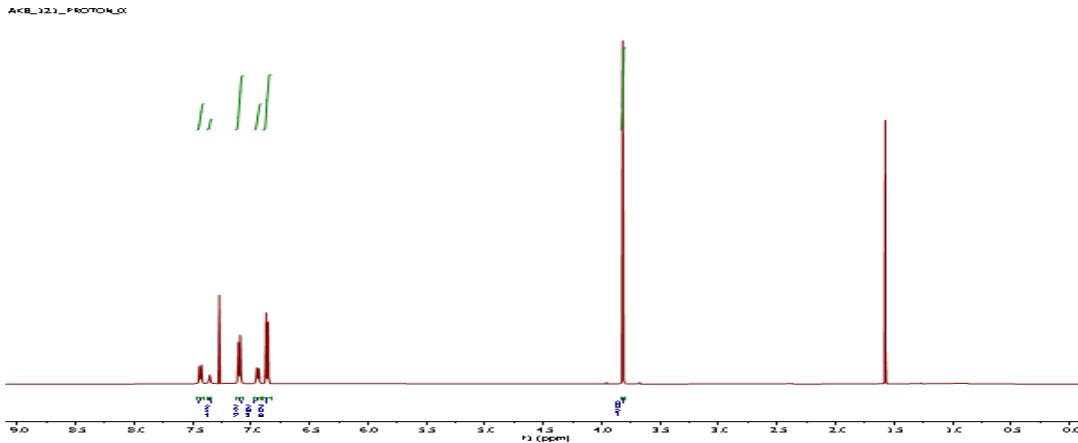
MoO_x ince filminin g direkt optik bant boşluğu, hv'ye karşı 1/2 (ahv) 1/2 çizilerek Şekil 4.22'deki grafik elde edilmiştir. Molibden oksitin 3.5 eV olan bant aralığı değeri, üretilen NiO_x ince filmiyle aynı değerdedir. Bu sonuçlar bağlamında elde edilen MoO_x ince filmleri CuO_x ve NiO_x kaplamaları gibi geniş bant aralığı enerjisine sahip olup perovskit uygulamalarında HTL olarak kullanımına uygun olduğu görülmektedir.



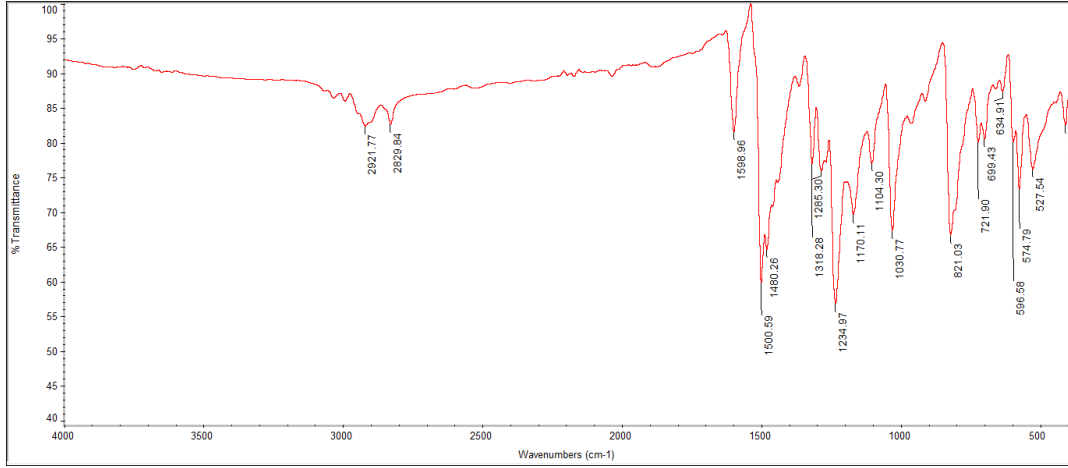
Şekil 4.22: MoOx ince filmin Tauc bağıntısıyla hesaplanan optik band aralığı.

4.2 Organik (DTT) Boşluk Taşıyıcılı Film Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İTÜ Kimya Bölümü'nde sentezlenen kaynaşık tiyofen türevlerinin (DTT-1, DTT-2 ve DTT-3), ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemleri ile yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 4.23-29). DTT-1 bileşiğin dötoro-kloroform (CDCl_3) içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.23) benzen halkasına ait protonlar 7,44-6,86 ppm arasında, alifatik protonlar 3,83 ppm'de gözlenirken DTT halkadaki iki proton ise 7,35 ppm'de singlet olarak tespit edilmiştir. DTT halkasına ait bu protonların ^1H NMR' da tespiti tasarlanan DTT-1 bileşiğinin yapısını doğrulamıştır. Bileşiğin IR spektrumunda ise aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri yapıya uygun olarak 3003 ve 2921-2829 cm^{-1} ' de gözlenmiştir (Şekil 4.24).

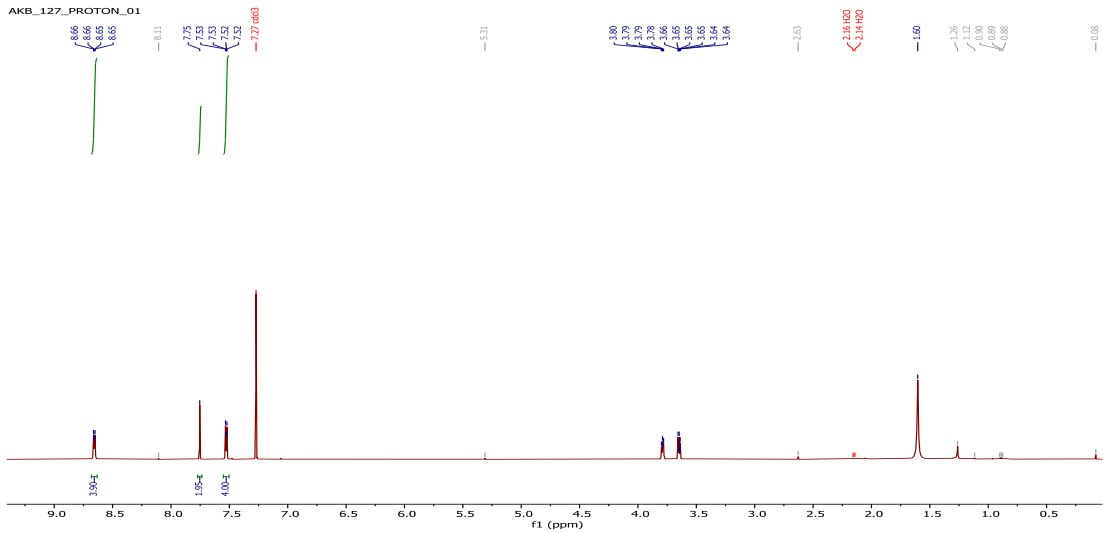


Şekil 4.23: 4,4'-(Ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyl)bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilin (DTT-1) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

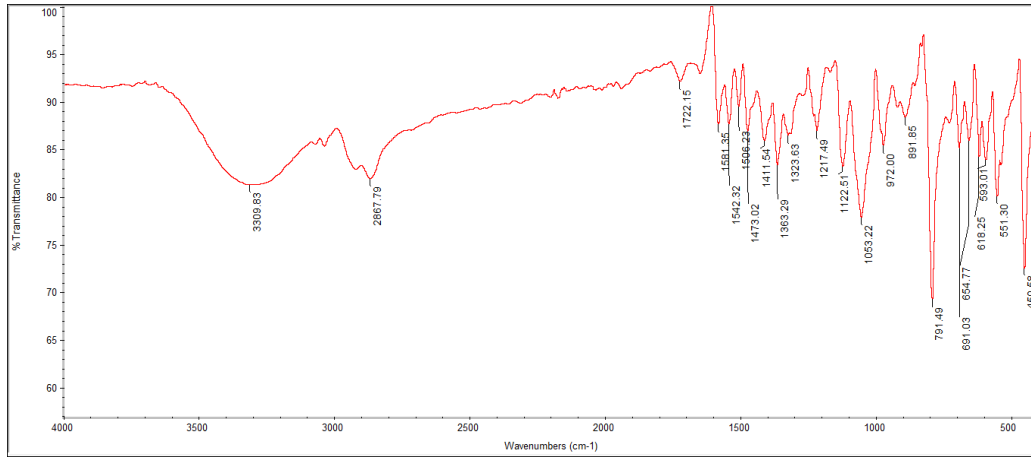


Şekil 4.24: 4,4'-(Ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen-2,6-diyl)bis(N,N-bis(4-metoksifenil)anilin (DTT-1) bileşiğinin IR spektrumları.

Açık sarı renkli ürün olan DTT-2 kromatografik yöntemlerle saflaştırılmış ve %71 gibi yüksek bir verimle elde edilmiştir. Bileşiğin dötero kloroform içerisinde alınan ^1H NMR spektrumunda piridin halkasındaki aromatik protonlar 8,65 ve 7,53 ppm'de dublet, DTT halkasına ait protonlar ise 7,75 ppm'de singlet olarak yapıyı doğrulayacak şekilde tespit edilmiştir (Şekil 4.25). DTT halkasına ait protonların NMR spektrumunda gözlenmesi kenetlenme reaksiyonunun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Bileşiğin IR spektrumunda aromatik C-H gerilmesi 3309 cm^{-1} 'de, C=C ve C=N gerilmesi ise $1581, 1542\text{ cm}^{-1}$ 'de yapıya uygun olarak gözlenmiştir (Şekil 4.26).



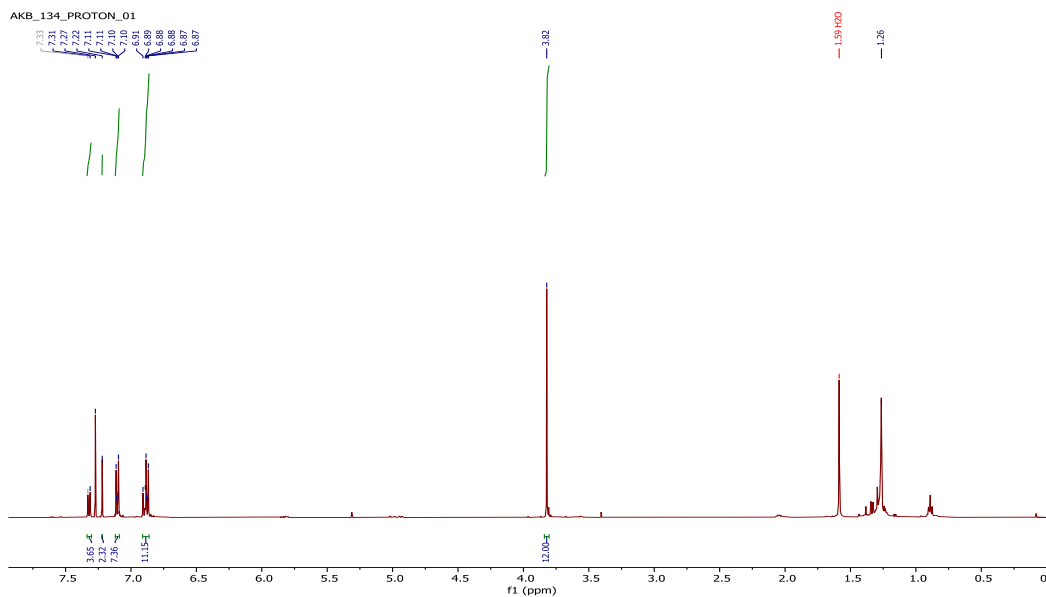
Şekil 4.25: 2,6-Di(piridin-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (DTT-2) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



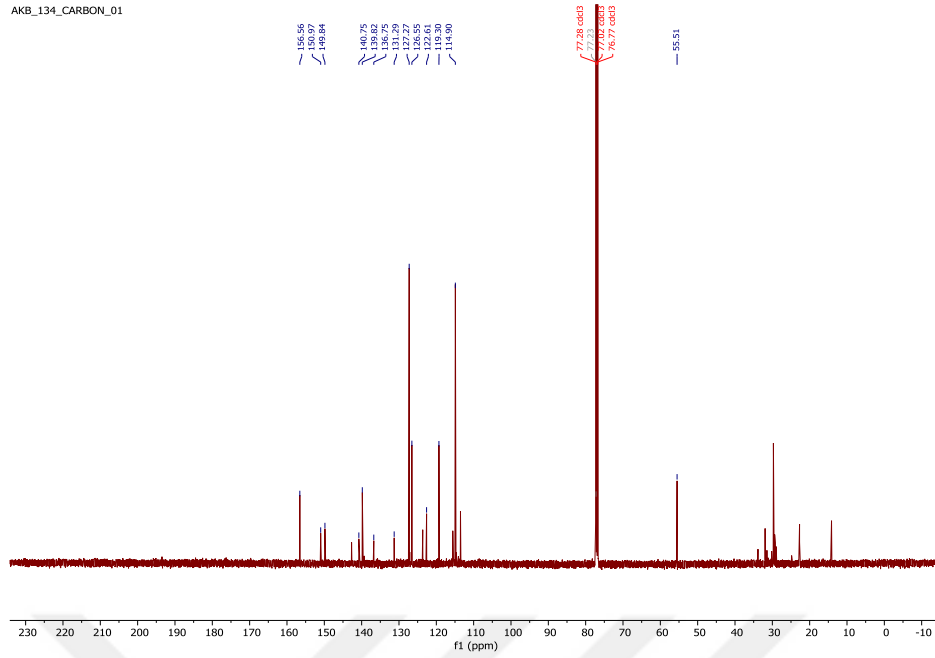
Şekil 4.26: 2,6-Di(piridin-4-il)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen (DTT-2) bileşiğinin IR spektrumları.

DTT-3 numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumunda benzen halkasına ait protonların pikleri 7,32; 7,10 ve 6,89 ppm'de, DTT halkasının protonları 7,22 ppm'de, alifatik protonlar ise 3,82 ppm'de yapıyı doğrulayacak şekilde tespit edilmiştir (Şekil 4.27). Spektrumda hem benzen hem de DTT halkasının protonlarının gözlenmesi kenetlenme reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda benzen ve DTT halkasına ait karbonlar 156,56-114,90 ppm aralığında $-\text{OCH}_3$ grubundaki karbona ait pik ise 55,51 ppm'de tespit edilmiştir (Şekil 4.28).

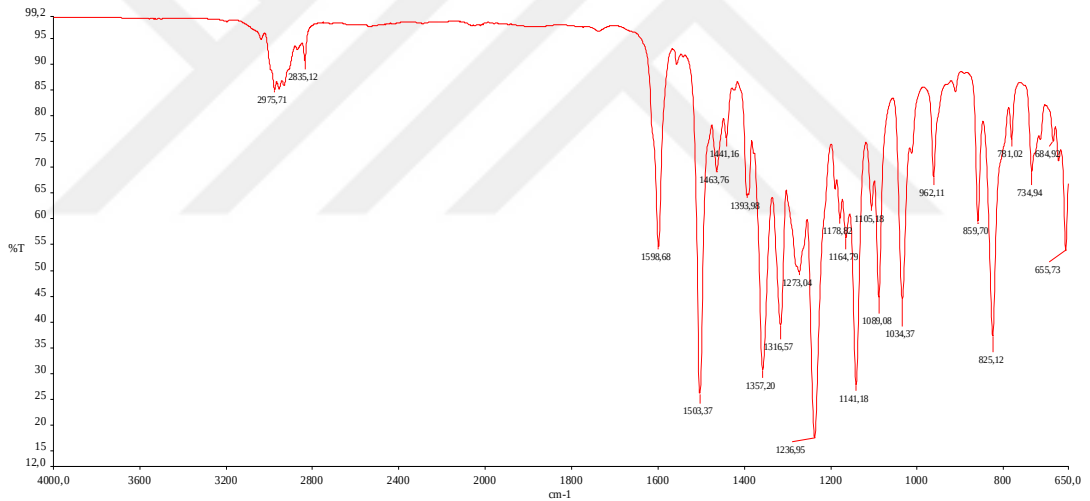
Bileşiğin IR spektrumunda ise aromatik ve alifatik gerilme titreşimleri 3080 ve 2975-2835 cm^{-1} aralığında gözlenirken, S=O grubuna ait gerilmeler ise 1357 ve 1141 cm^{-1} 'de yapıya uygun tespit edilmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.27: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

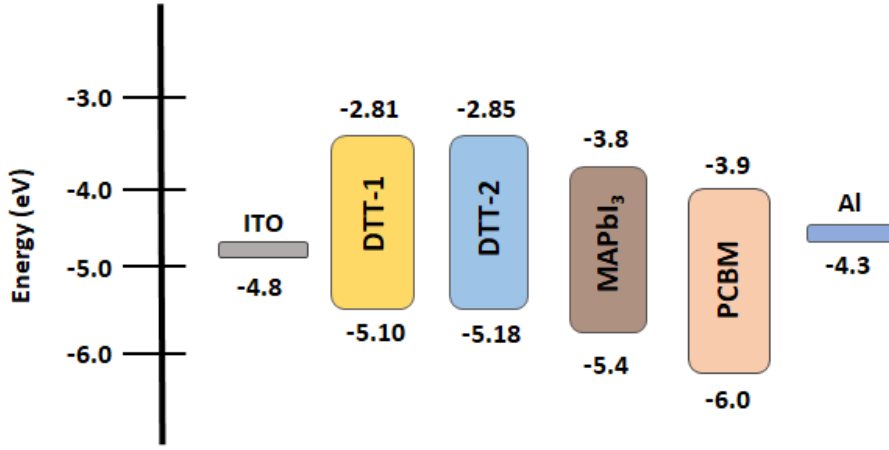


Şekil 4.28: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 4.29: 2,6-Bis(4-(bis(4-metoksifenil)amino)fenil)ditiyeno[3,2-b:2',3'-d]tiyofen 4,4-dioksit (DTT-3) bileşiğinin IR spektrumları.

DTT türevlerinden DTT-1 ve DTT-2'nin döngülü voltametre (CV) tekniği ile HOMO-LUMO enerji seviyeleri ölçülmüştür. Ancak DTT-3'ün saflaştırmalardan sonra ele geçen miktarı sadece pil ölçümleri için yeterli olduğundan HOMO-LUMO enerji seviyeleri belirlenememiştir. DTT-1 için HOMO seviyesi -5.10 eV, LUMO seviyesi -2.81 eV ve DTT-2 için HOMO seviyesi -5.18 eV, LUMO seviyesi -2.85 eV olarak ölçülmüştür. Her iki molekül için belirlenen HOMO enerji seviyeleri aktif tabakanın enerji seviyesi ile uyum içindedir. Dolayısıyla bu moleküller boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanımları uygundur (Şekil 4.30).



Şekil 4.30: Perovskit güneş hücresindeki tabakaların enerji seviye diagramı.

4.3 Perovskit Güneş Pili Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı metal oksit (NiO_x , CuO_x ve MoO_x), organik (DTT-1, DTT-2, DTT-3) ve organik-metal oksit hibrit boşluk taşıyıcı tabakalar kullanılarak hazırlanan perovskit güneş pillerinin sonuçları aşağıda detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

4.3.1 Metal oksit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi

Bölüm 3.2.1’de detayları verilen NiO_x , CuO_x ve MoO_x metal oksit boşluk taşıyıcılar ile perovskit güneş pilleri hazırlanmış ve pil karakteristikleri belirlenerek elde edilen bulgular Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5: Farklı metal oksit HTL’ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları.

Konfigürasyon	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm^2)	FF	η %
ITO/ NiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag	0,98	16,94	0,67	12,44	0,50	8,32
ITO/ CuO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag	0,27	18,21	0,14	9,20	0,26	1,27
ITO/ MoO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag	0,85	1,48	0,63	0,99	0,49	0,62

Çizelge incelendiğinde, metal oksit boşluk taşıyıcılar arasında CuO_x ve MoO_x kaplamaları üzerinde perovskit tabakası yüzey özelliklerinden kaynaklı homojen olarak kaplanamamış olup NiO_x ’in, MoO_x ve CuO_x ’e kıyasla perovskit güneş pillerinde daha verimli olduğu belirlenmiştir.

4.3.2 Organik boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi

Bölüm 3.2.2’de detayları verilen organik HTL’ler olarak DTT-1, DTT-2, DTT-3 ile PEDOT:PSS kullanılarak üretilen perovskit pillerin konfigürasyonları ve ölçüm sonuçları Çizelge 4.6’da verilmektedir.

Çizelge 4.6: Organik HTL’ler ile üretilen perovskit güneş pili konfigürasyonu ve ölçüm sonuçları.

Boşluk Taşıyıcı Tabaka	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ITO/DTT-1/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	94	14.53	38	5.23
ITO/DTT-2/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	-	-	-	-
ITO/DTT-3/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	-	-	-	-
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	84	20.57	56	9.66

Çizelge 4.6 incelendiğinde, PEDOT:PSS kullanılarak hazırlanan pilin verimi (%9.66) DTT türevleri ile hazırlananlardan yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, DTT türevi malzemelerin hidrofobik özellikler göstererek aktif tabakanın homojen olarak üzerine kaplanamamasından kaynaklanmaktadır. Yapılan literatür araştırmalarından da anlaşılacağı gibi [19], [20], DTT-1 HTL’ye benzer uç gruplu moleküllerin temas açılarının yüksek olduğu ve bu yüzden hidrofobik özellikler gösterdiği belirtilmektedir.

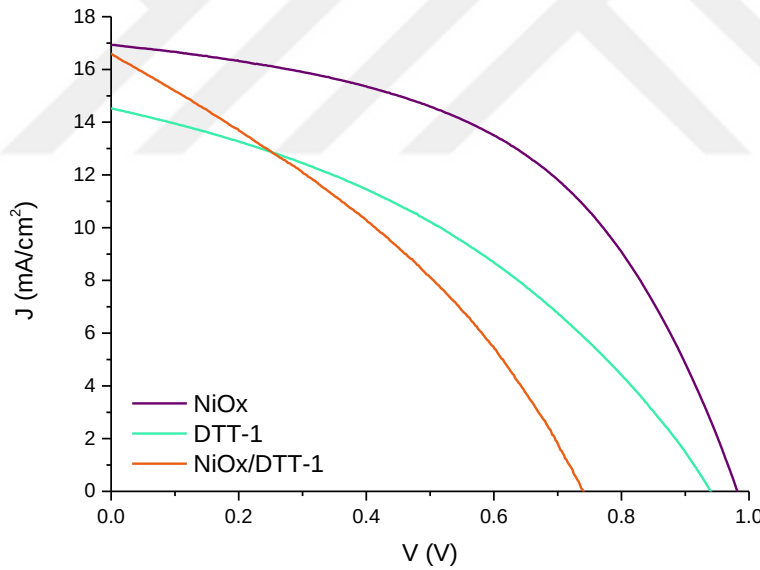
4.3.3 Metal oksit-organik hibrit boşluk taşıyıcılı perovskit güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi

Hibrit yapı olarak öncelikle, NiOx ile DTT-1 boşluk taşıyıcı malzeleri kullanılarak 2 farklı konfigürasyonla güneş pilleri hazırlanmıştır. Birinci konfigürasyonda, önce organik boşluk taşıyıcı (DTT-1) sonra metal oksit (NiOx) boşluk taşıyıcı katman katman oluşturulmuştur. İkinci konfigürasyonda ise bunun tersi uygulanmıştır. Elde edilen pillerin ölçüm sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7: NiOx-DTT-1 Hibrit HTL’ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları.

Konfigürasyon	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{max} (V)	J_{max} (mA/cm ²)	FF	η (%)
ITO/ DTT-1 /NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0,15	15,44	0,07	7,87	0,25	0,59
ITO/NiOx/ DTT-1 /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0,74	16,60	0,43	9,60	0,34	4,17

Çizelge 4.7 incelendiğinde, ITO/NiO_x/DTT-1/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Ag konfigürasyonlu pilin daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Hibrit yapının üretiminde; DTT-1 ince filminin ITO camın üzerinde yayıldığında oluşturduğu hidrofobik yapı NiO_x tabakasının yerleşimini etkilemiş V_{oc} değerini 0,15 V değerine düşürerek %0,59 verim elde edilmesine neden olmuştur. Ancak NiO_x ilk olarak ITO üzerine kaplanıp ardından DTT-1 geldiği durumda bu sorun oluşmadığı için % 4,17 hücre verimi elde edilmiştir. NiO_x, DTT-1 ve hibrit (NiO_x/DTT-1) HTL'ler kullanılarak gerçekleştirilen pil çalışmalarını değerlendirmek amacıyla, hazırlanan güneş pillerinin akım yoğunluğu-gerilim diyagramları Şekil 4.31'de verilmiştir. NiO_x tek başına diğer pillerden daha yüksek bir performans sergilerken, DTT-1 numunesinin V_{oc} değerinin, NiO_x/DTT-1 numunesinin ise J_{sc} değerinin referansa oldukça yakın olduğu görülmüştür. NiO_x/ DTT-1 hibrit yapısı beklendiğinin aksine boşluk mobilitesini artırmak yerine zorlaştırmıştır. Bu sebeple voltaj değerinde referans NiO_x voltaj değerine göre yaklaşık %25'lik bir kayıp oluşturmuştur.



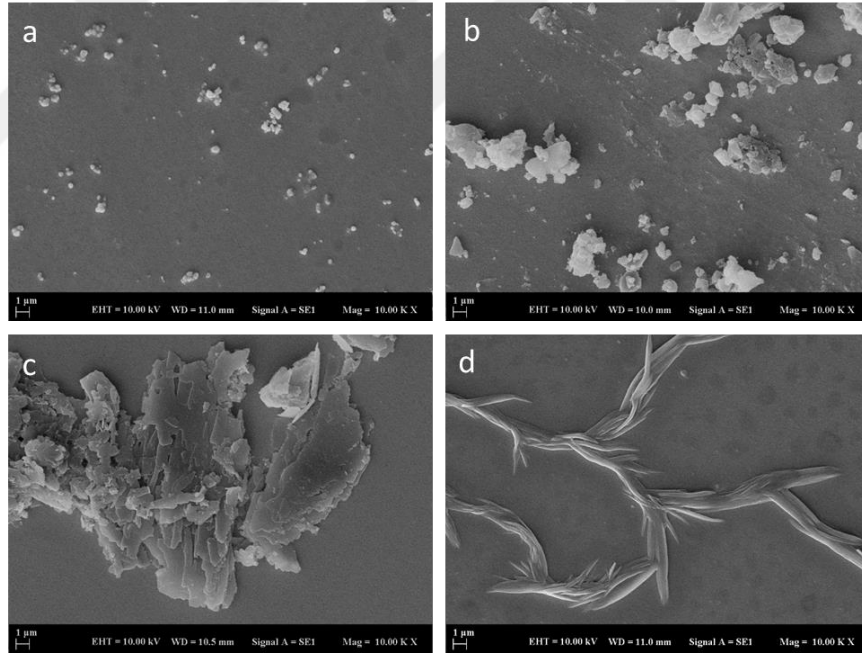
Şekil 4.31: NiO_x, DTT-1 ve hibrit HTM'ler ile hazırlanan perovskit pillerin akım yoğunluğu-gerilim diyagramı.

NiO_x/DTT-1 hibrit boşluk taşıyıcılı yapıdaki pillerde organik malzemenin metal oksit üzerine kaplanması daha iyi sonuç verdiği için DTT-2 ve DTT-3 kodlu malzemeler sadece metal oksit üzerine kaplanarak pil üretimi gerçekleştirilmiştir. Fakat bu pillerden DTT-3 çalışmazken DTT-2 çok düşük bir verimle çalışmıştır. Pillerin sonuçları ise Çizelge 4.8'de yer almaktadır.

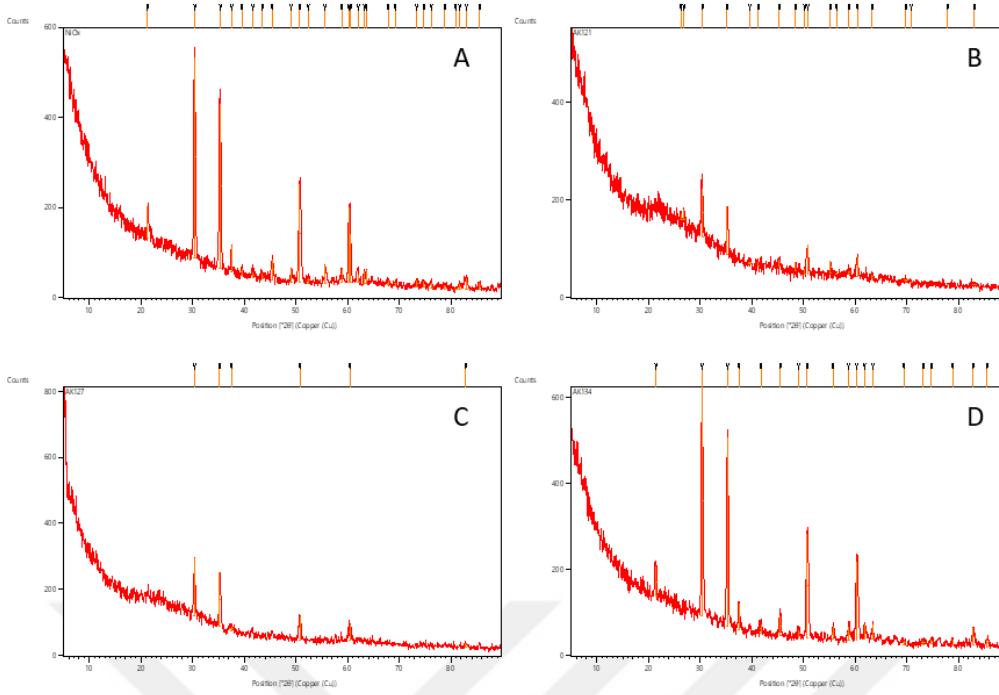
Çizelge 4.8: NiOx-organik (DTT-2/DTT-3) Hibrit HTL'ler ile hazırlanan pillerin ölçüm sonuçları.

Konfigürasyon	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η %
ITO/NiOx/ DTT-2 /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	686	9,66	25,87	0,17
ITO/NiOx/ DTT-3 /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	-	-	-	-

Şekil 4.32’de her bir boşluk taşıyıcı malzemeye ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, NiOx ince filminde az oranda topaklanma görülürken DTT-1’de oldukça fazla topaklanmanın olduğu görülmektedir. Benzer şekilde DTT-2 ve DTT-3 üzerinde de topaklaşma olmuştur. Özellikle DTT-1 ince filmin üzerindeki yoğun topaklar filmin kimyasal yapısı dışında hidrofobik özellik göstermesine neden olmaktadır. Bu da üzerine kaplanmaya çalışılan diğer tabakaların homojen yayılmasına engel olmuştur. Şekil 4.33’te her bir boşluk taşıyıcı malzemeye ait XRD desenleri verilmiştir.



Şekil 4.32: Farklı boşluk taşıyıcı malzemelerin 10.000 büyütme oranında SEM görüntüleri.



Şekil 4.33: Farklı boşluk taşıyıcı malzemelerin XRD spektrumları.

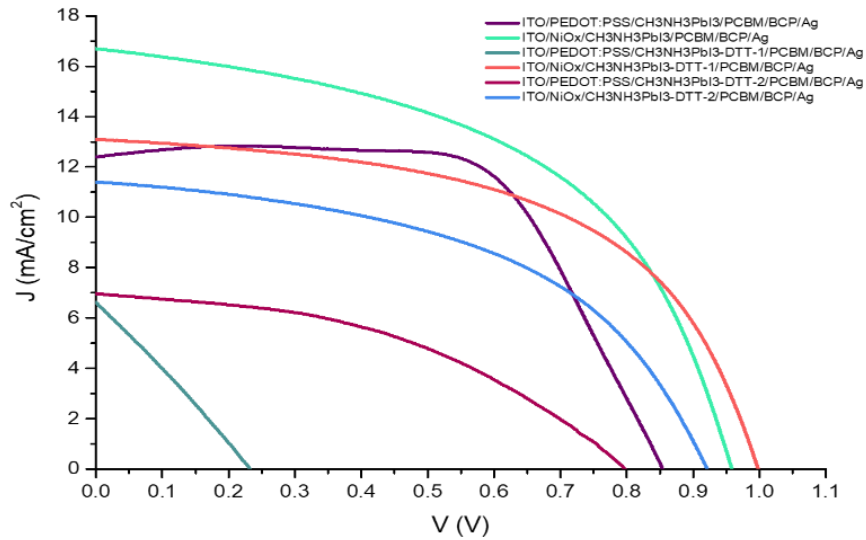
4.3.4 Perovskit tabakaya DTT katkılı güneş pili sonuçlarının değerlendirilmesi

DTT-1 ve DTT-2 HTL'lerin üzerine perovskit aktif tabakanın iyi bir şekilde kaplanamaması nedeniyle alternatif yöntem olarak, bu malzemeler perovskit çözeltisi içerisine belirli bir oranda katkılanmışlardır. Çizelge 4.9'da pillere ait ölçüm sonuçları sunulmuştur. Pillerin güç dönüşüm verimlerindeki düşüş, perovskit aktif tabakanın ortam sıcaklığına ve neme bağlı olması ve pillerin yapıldığı gün nemin %43-46 oranında değişim göstermesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.34'te ise pillere ait akım yoğunluğu-gerilim grafikleri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi alternatif yöntem ile üretilen NiOx HTL konfigürasyonlu pillerin akım yoğunluğu, PEDOT:PSS HTL konfigürasyonlu pillere göre daha yüksektir. DTT-1 katkısı içeren pillerin NiOx HTL ile beraber kullanıldığında, DTT-2'ye oranla daha yüksek verimle sonuçlandığı gözlenmiştir. Ayrıca, içerisine DTT-1 katkısı yapılan perovskit aktif tabaka ve NiOx HTL konfigürasyonda pil gerilimi, referansın üzerinde bulunmuştur. Dolayısı ile DTT-1 katkı oranları değiştirilerek pilin akım yoğunluğu iyileştirilebilirse, yapılan katkının pil verimini arttıracacağı düşünülmektedir. Burada DTT-1 molekülündeki kükürt atomlarının perovskit yapısındaki iyodür iyonları ile [50], oksijen atomlarının ise kurşun iyonları ile etkileşimi perovskit kristali içerisinde iyonları yeterince sabitlenmekte ve film oluşumunu olumlu etkilemekte, dolayısıyla daha iyi bir

performans elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir [51]. Benzer bir durum DTT-2 yapısında kükürt atomları ile iyodür iyonları ve piridin ünitesindeki azot atomları ile kurşun iyonları arasında da bulunmaktadır [52]. DTT çekirdeğindeki kükürt atomları aynı zamanda perovskit yapısında koordine olmayan kurşun iyonları da pasifize etmekte ve cihaz performansını iyileştirmektedir [53]. Ayrıca DTT-1 ve DTT-2 moleküllerinde uç grupların farklı olmasından dolayı (DTT-1’de metoksitriphenil amin, DTT-2’de piridin) moleküllerdeki konjugasyonda farklılık göstermektedir. Literatür çalışmalarında, HTM’lerdeki konjuge sistemin pilin J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE değerlerini ve fotovoltaiik performansını etkilediği, aynı zamanda kararlılığını da etkilediği açıklanmıştır [54]. Bu nedenle konjugasyonu biraz daha fazla olan DTT-1 molekülü DTT-2’ye kıyasla aynı pil konfigürasyonunda NiOx ile daha iyi bir sonuç göstermiştir. DTT-1 ve DTT-2’nin NiOx HTL ve PEDOT:PSS HTL konfigürasyonunda farklı sonuçlar göstermesi, bu moleküllerin uç gruplarının ve konjugasyonlarının farklı olması nedeniyle NiOx ve PEDOT:PSS farklı etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

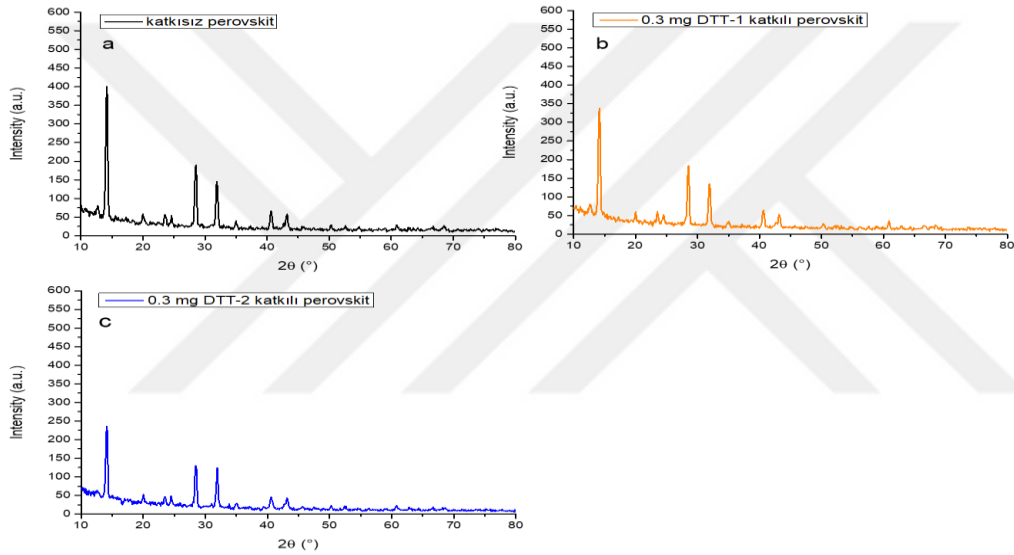
Çizelge 4.9: Farklı konfigürasyondaki piller ve ölçüm sonuçları.

Konfigürasyon	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	852	12,39	66,02	6,98
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	957	16,69	50,90	8,14
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1 /PCBM/BCP/Ag	232	6,58	27,11	0,41
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1/PCBM/BCP/Ag	997	13,09	54,59	7,12
ITO/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-2 /PCBM/BCP/Ag	796	6,96	43,27	2,4
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-2/PCBM/BCP/Ag	920	11,39	49,53	5,19



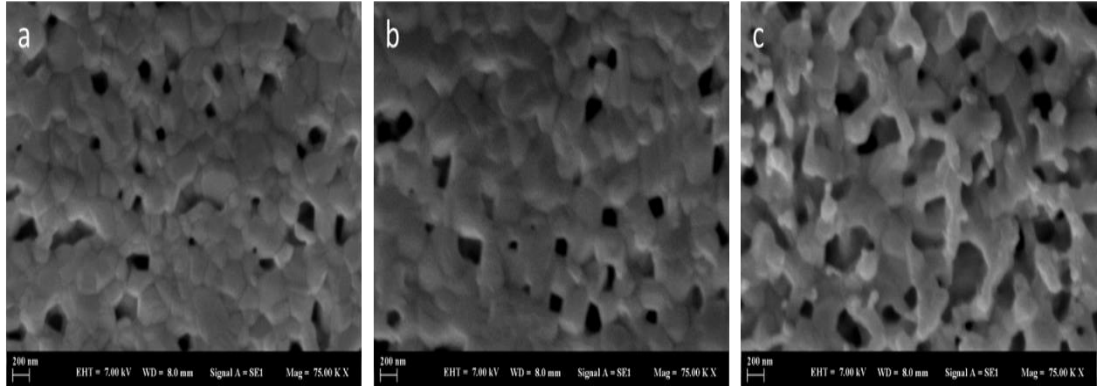
Şekil 4.34: Farklı malzemeler ile katkılandırılmış perovskit pillerin akım yoğunluğu-gerilim diyagramı.

Şekil 4.35'te ITO/NiOx/CH₃NH₃PbI₃ katkısız perovskit film ve sırası ile 0.3 mg DTT-1 ve DTT-2 malzemelerinin perovskit çözeltisi içerisine (500 µL) katkılanarak elde edilen filmlerin x-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Tüm örneklerde, perovskit filmlerin ana kırınım pikleri sırasıyla (110), (220) ve (310) düzlemlerine karşılık gelen ~14°, 28° ve 32°'de elde edilmiştir. Bu kırınım desenleri, CH₃NH₃PbI₃'ün tetragonal kristal yapısıyla eşleşmektedir [55]. Ancak örnekler kendi aralarında karşılaştırıldığında katkısız perovskit filmin pik şiddetlerinin sırası ile DTT-1 ve DTT-2 katkılı perovskit filmlere göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Pil verimliliklerinden elde edilen bulgular da perovskit filmdeki kristallenmenin verim artışı sağladığını doğrular niteliktedir.



Şekil 4.35: a) Referans, b) DTT-1 ve c) DTT-2 ile katkılanmış perovskit filmlerin XRD spektrumları.

Şekil 4.36'da ise katkısız, DTT-1 ve DTT-2 katkılanmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Katkısız (Şekil 4.36a) ve DTT-1 katkılı (Şekil 4.36b) filmlerin görüntüleri birbirine benzemekle birlikte, katkısız perovskit filmin tanecik sınırlarının daha belirgin olduğu gözlenmiştir. DTT-2 katkılı filmlerde ise (Şekil 4.36c) perovskit kristallenmesinin yeterli düzeyde olmadığı bu nedenle güç dönüşüm veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.36: a)Referans b)DTT-1, c)DTT-2 ile katkılandırılmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri.

Tüm bu veriler göz önüne alındığında DTT-1 katkılı filmin katkısız referansa (verim: %8,14) yakın bir X-ışını kırınım deseni ve pil verimliliği (%7,12) göstermesi nedeni ile perovskit çözeltisine farklı oranlarda DTT-1 katkılanarak iyileştirme sağlanabileceği düşünülmüştür.

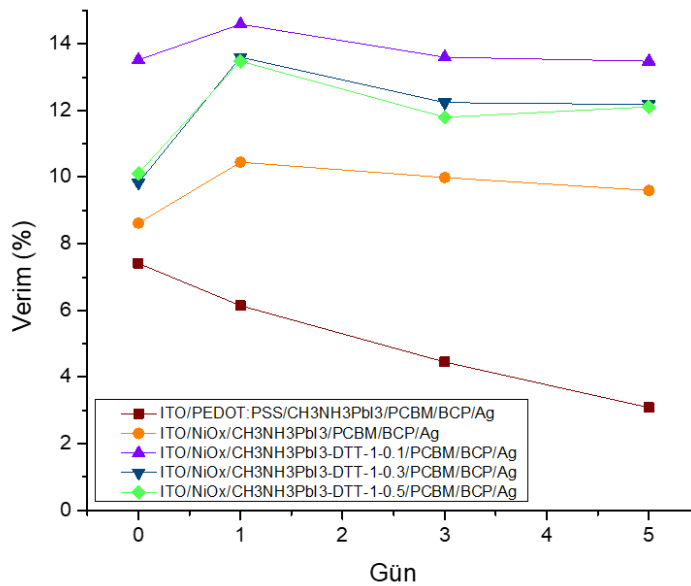
Bölüm 3.2.4'te detayları verilen perovskit içerisine farklı oranlarda DTT-1 katkılanarak üretilen pillere ait konfigürasyonlar ve pil karakteristikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, katkısız pilin verimi % 8.62 olarak belirlenmiştir. DTT-1 katkı miktarlarında ise optimum değer 0.1 mg DTT-1 olduğu belirlenmiş olup ortam neminin yüksek olmasına (% 42) rağmen bu katkı miktarı ile %13,52 verimliliğe ulaşıldığı tespit edilmiştir. 0,1 mg DTT-1/500 μ L perovskit çözeltisi katkı oranında olduğu gibi 0.3 ve 0.5 mg katkılmalarda da referans pile göre daha iyi verimlilikler (sırasıyla % 9.83 ve % 10.11) elde edilmiştir.

Çizelge 4.10: Farklı oranda DTT-1 katkılanan perovskit piller ve ölçüm sonuçları.

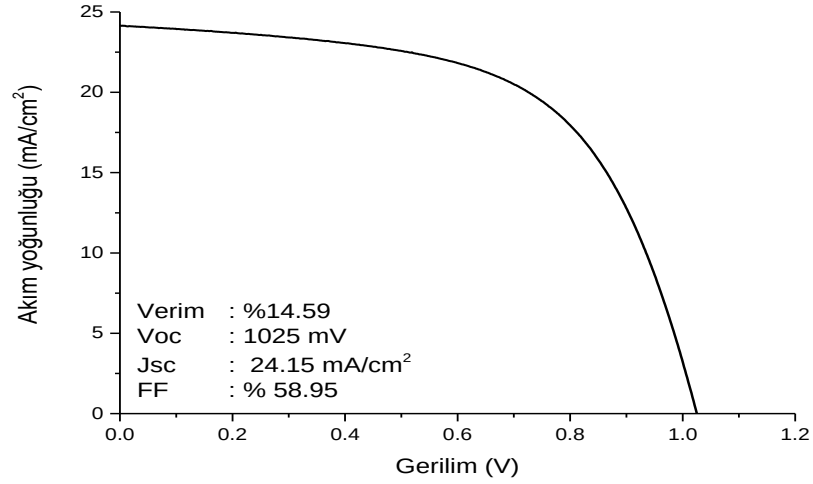
Konfigürasyon	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	903	18	52,81	8,62
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.1/PCBM/BCP/Ag	1003	23	59,10	13,52
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.3/PCBM/BCP/Ag	873	21	53,64	9,83
ITO/NiOx/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ - DTT-1-0.5/PCBM/BCP/Ag	954	19	55,77	10,11

Ayrıca, farklı oranlarda DTT-1 katkılanan perovskit pillerin kararlılık ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.37'de verilmiştir. HTL'de konjugasyondaki artış pilin kararlılığını arttırmaktadır [54]. Ayrıca DTT yapısındaki bol kükürt atomları etkili bir şekilde Lewis bazı olarak davranmakta ve koordine

olmayan Pb^{2+} kusurlarını pasifleştirerek cihazın performansı ve kararlılığını beklendiği gibi arttırmaktadır [51]. Dolayısıyla konjugasyonu yüksek olan DTT-1'in farklı miktarları ile katkılanmış pillerin her üçünde de kararlılıkta artış gözlenmiştir. Genel olarak değerlendirdiğimizde HTL ince film olarak yüksek hücre verimliliği sonuçları vermeyen DTT-1 yapısının, perovskit tabakasına belli oranlarda katılmasının $NiOx$ HTL ile üretilen hücrelerde iyi sonuç vermesinin nedeni literatürdeki belirtildiği gibi moleküler yapının özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Benzer yapılarda görüldüğü gibi molekülün uç grupları perovskit aktif tabakada kullanılan çözücülerde tam çözünerek ve etkin dağılım sağlayan hidrofiliklik özelliği göstermektedir. Diğer yandan çözelti kristalizasyonu sırasında, perovskit çözücüler ve ardından katıları ile etkileşime girmekte ve sonunda güçlü moleküler etkileşimler (örneğin hidrojen bağı) yoluyla homojen yapılar oluşturmaktadır. Ayrıca molekülün genel yapısı itibarıyla perovskit ince filmlerinin tabakaları arasına nemin girmesine direnmenin anahtarı olan hidrofobiklik özelliği sergilemektedir. İnce filmlerinin optoelektronik özellikleri üzerinde iyi bir etki yapması da perovskit hücrelerin verimliliğini artırmaktadır [56]. 0.1 mg DTT-1 ile katkılanırılan perovskit çözeltisi ile hazırlanan filmin (örnek no: H45) bir gün sonrasında verimliliği %14,59 olarak ölçülmüş ve yapılan deneyler arasında elde edilen en iyi verim olduğundan J-V grafiği ayrıca Şekil 4.38'de verilmiştir. Bu örneğe ait FF değeri %58,95, sırasıyla V_{oc} ve J_{sc} değerleri ise 1025 mV ve 24.15 mA/cm^2 bulunmuştur. Verimin artışıındaki temel nedenin, V_{oc} ve J_{sc} değerlerindeki iyileşmeden kaynaklandığı belirlenmiştir.

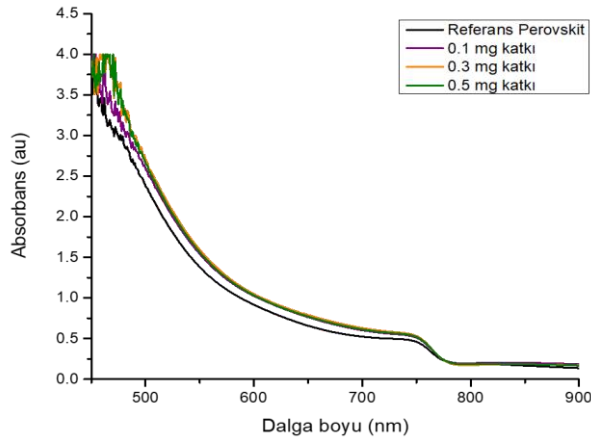


Şekil 4.37: Farklı oranda DTT-1 katkılanan perovskit pillerin kararlılık ölçümleri.



Şekil 4.38: 1 gün sonrası 0.1 mg DTT-1 katkılı perovskit güneş pilinin J-V grafiği.

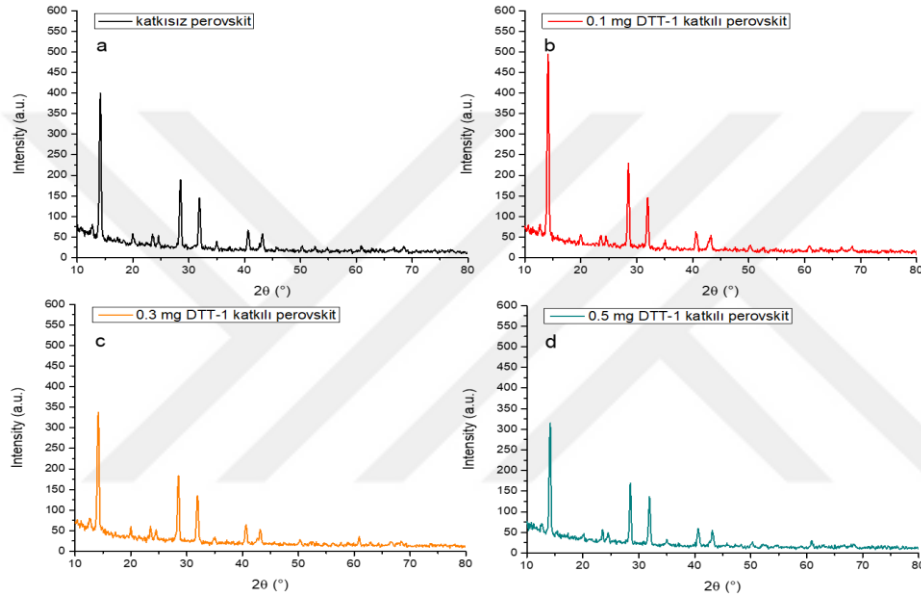
Hazırlanan referans ve katkılı perovskit aktif tabakaları içeren güneş pillerinin absorptans ölçümleri Şekil 4.39’da verilmektedir. Katkılı perovskitlerin absorptanslarının birbirlerine çok yakın ancak referanstan yüksek olması nedeni ile verimlerinin daha yüksek çıktığı anlaşılmaktadır. 550 nm’de referans perovskit yüksek nem dolayısı ile 1,35 absorptans gösterirken katkılıandığında bu değeri ortalama 1,55’e yükselmiştir.



Şekil 4.39: Referans ve katkılı perovskitlerin absorptans ölçümleri.

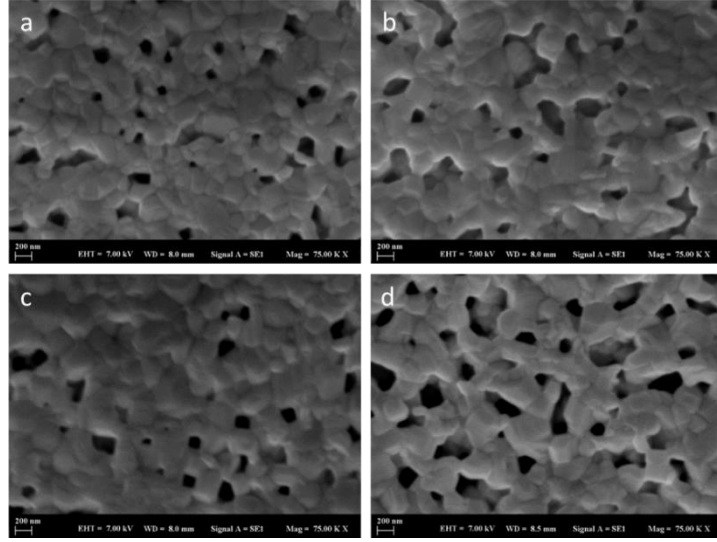
Şekil 4.40’da ITO/NiOx/CH₃NH₃PbI₃ katkısız perovskit film ve 500 µL perovskit içerisine 0.1, 0.3 ve 0.5 mg DTT-1 malzemesinin katkılıandığı perovskit filmlerin x-ışını kırınım desenleri verilmektedir. Tüm örneklerde, perovskit filmlerin ana kırınım pikleri sırasıyla (110), (220) ve (310) düzlemlerine karşılık gelen 14,22°, 28,53° ve 31,90°’de elde edilmiştir. Bu kırınım desenleri, CH₃NH₃PbI₃’ün tetragonal kristal yapısıyla eşleşmekte ve PbI₂’nin CH₃NH₃I ile etkili bir şekilde reaksiyona girdiğini

göstermektedir [55]. Örnekler kendi aralarında karşılaştırıldığında en yüksek pik şiddeti gösteren filmin, verimi en yüksek olan 0.1 mg DTT-1 katkılı perovskit filme ait olduğu görülmektedir. 0.3 ve 0.5 mg DTT-1 katkılı perovskit ince filmlerde ise pik şiddetleri katkısız perovskite göre azalmıştır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla perovskitin kristalitesinin düşmesiyle açıklanabilir. Aynı zamanda artan katkılama miktarı absorbansı arttırdığı için yüksek voltaj değeri vermektedir. Bu nedenle hem voltaj değeri hem de akım değeri ideal değerlerde olan 0.1 mg DTT-1 katkılama, perovskit hücreler için en iyi kristallite ve hücre verimi değerini vermiştir.



Şekil 4.40: a) Referans ve b)0.1 mg, c)0.3 mg ve d)0.5 mg DTT-1 ile katkılanmış perovskit filmlerin XRD desenleri.

Şekil 4.41’de ise, katkısız ve sırası ile 0.1, 0.3 ve 0.5 mg DTT-1 katkılanmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Tüm filmlerde perovskitin kristallendiği görülmekle birlikte, 0.5 mg DTT-1 katkılı filmlerde (Şekil 4.41d) kristal yapısının diğerlerine oranla daha boşluklu olduğu tespit edilmiştir. Katkısız (Şekil 4.41a) ile 0.1 (Şekil 4.41b) ve 0.3 mg (Şekil 4.41c) DTT-1 katkılı filmlerin görüntülerinin birbirine benzer olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, pil verimliliğindeki artışın yüksek absorbansa ve kristal yapıya bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.41: a)Referans ve b)0.1 mg, c)0.3 mg ve d)0.5 mg DTT-1 ile katkılandırılmış perovskit filmlerin SEM görüntüleri.

Sonuç olarak tabaka halinde kaplanan DTT kodlu malzemenin aktif tabaka içerisinde katkılanarak kullanıldığı halinden düşük verim vermesinin sebebi literatürde de belirtildiği gibi moleküler yapının özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Diğer benzer yapıli moleküllerin uç gruplarının aktif tabakada kullanılan çözücülerde çözünerek etkin dağılım sağlayan hidrofilik özelliği göstermektedir. Öte yandan perovskit çözücüler ve kalan katılar ile etkileşime girerek kristalizasyon sırasında güçlü moleküler etkileşimler (örnek olarak hidrojen bağı) yoluyla homojen yapılar oluşturmaktadır. Dahası malzemenin yapısında barındırdığı hidrofobik özellik, perovskit güneş pillerinin dezavantajı olan neme bağıli kararsızlık problemine bir çözüm sunmaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, perovskit güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliğini arttırmak için yeni tasarlanmış boşluk taşıyıcı tabakalar geliştirilmiştir. Bu amaçla, metal oksitler (CuO , MoO_x , NiO_x) ve kaynaşık tiyofenler (DTT-1, DTT-2 ve DTT-3) sentezlenmiş ve boşluk taşıyıcı olarak kullanılarak perovskit güneş pilleri hazırlanmıştır. Ayrıca, metal oksit-kaynaşık tiyofen- hibrit boşluk taşıyıcılı tabakalar da oluşturularak pil verimine etkisi incelenmiştir. Bunlara ilave olarak, elektron bakımından zengin kükürt atomlarını içeren kaynaşık tiyofen türevlerinin perovskit yapısında bulunan iyodür iyonları ile etkileşeceği ve Pb iyonlarını pasifize edeceği düşünülererek aktif tabakaya katkılanarak güneş pilleri hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde aşağıdaki bulgular tespit edilmiştir:

- Metal oksit boşluk taşıyıcıları arasında CuO_x ve MoO_x kaplamaları üzerinde perovskit tabakası yüzey özellikleri dolayısı ile homojen olarak kaplanamamış olup NiO_x 'in, MoO_x ve CuO_x 'e kıyasla perovskit güneş pillerinde daha verimli olduğu belirlenmiştir.
- DTT türevleri ile aynı veya benzer uç gruplara sahip moleküllerin temas açılarının yüksek olduğu ve hidrofobik özellikler gösterdiği ifade edilmiştir. DTT yapısının HTL olarak kullanımında boşluk taşınmasının etkin bir şekilde sağlanabileceği bant aralığı değerlerinden anlaşılmaktadır. Ancak J_{sc} ve FF değerlerindeki düşüklük film yapısında problemler olduğunu bu nedenle yük transferinin etkin şekilde yapılamadığını göstermektedir.
- Hibrit yapının üretiminde; DTT-1 ince filminin ITO camın üzerinde yayıldığında oluşturduğu hidrofobik yapı NiO_x tabakasının yerleşimini etkilemiş V_{oc} değerini 0,15 V değerine düşürerek %0,59 verim elde edilmesine neden olmuştur. Ancak NiO_x ilk olarak ITO üzerine kaplanıp ardından DTT-1 geldiği durumda bu sorun oluşmadığı için %4,17 hücre verimi alınabilmektedir. PEDOT:PSS ile yapılan kombinasyonlarda yine benzer şekilde DTT-1 ilk uygulandığında %1,63 PEDOT:PSS ilk uygulandığında %7,38'lik yüksek hücre verimliliği ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre DTT-1 yapısının

PEDOT:PSS ile hibrit yapısının bant yapılarının daha iyi uyum göstermesi nedeniyle NiOx hibrit yapılarına göre daha iyi sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

- DTT türevi malzemeler alternatif olarak perovskit çözeltisinin içine katkılanarak değerlendirilmiştir. Bu katkılama sonucu, ITO/NiOx/CH₃NH₃PbI₃-DTT-1-0.1/PCBM/BCP/Ag konfigürasyonundaki güneş pili ile %13,52 verim elde edilmiştir. Bir gün sonrası ise bu değer %14,59'a yükselmiş ve proje kapsamında ulaşılan en yüksek verim olarak belirlenmiştir. Yüksek nem oranında (nem %41-42, sıcaklık 20°C) elde edilen bu verimlilik değerinin düşük nem ve sıcaklıkta daha yüksek değere ulaşacağı öngörülmektedir.
- Perovskit güneş hücrelerinin üretiminde yüksek maliyetli ve neme dayanaksız Spiro-OMeTAD gibi HTL malzemelerinin yerine, yük geçişini arttıran metal oksitlerle birlikte DTT türevlerinin düşük miktarlarda perovskit yapıya katkılanarak kullanılması, neme ve oksijene karşı etkin hücre kararlılığı sağlayarak ticarileşme önündeki engeli kaldıracaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **M. Bennett and P. James**, (2017). *The Green bottom line: environmental accounting for management: current practice and future trends*. Routledge.
- [2] **V. Smil**, (2016). *Energy Transitions: Global and National Perspectives, 2nd Edition*. ABC-CLIO.
- [3] **Y. Xu and G. Cui**, (2021). "Influence of spectral characteristics of the Earth's surface radiation on the greenhouse effect: Principles and mechanisms," *Atmos. Environ.*, vol. 244, no. 516, p. 11790, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117908.
- [4] **D. Chivers**, (2015). *NoNonsense Renewable Energy: Cleaner, fairer ways to power the planet*. Oxford, UNITED KINGDOM: New Internationalist.
- [5] **M. K. H. Rabaia et al.**, (2020) "Environmental impacts of solar energy systems: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 754, p. 141989, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.141989.
- [6] **M. T. Islam, N. Huda, A. B. Abdullah, and R. Saidur**, (2018). "A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 91, no. November 2017, pp. 987–1018, doi: 10.1016/j.rser.2018.04.097.
- [7] **X. Xu, K. Vignarooban, B. Xu, K. Hsu, and A. M. Kannan**, (2016). "Prospects and problems of concentrating solar power technologies for power generation in the desert regions," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 1106–1131, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.015.
- [8] **Url-8** <<https://www.nrel.gov/pv/pvdpc/>> alınan tarih 05.02.2022.
- [9] **T. Y. Tecnológico**, (2018). "No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title," no. May, pp. 1–26.
- [10] **G. Tullock and R. Tollison**, (2004). "GüneEnerjisindenFotovoltaik YöntemleElektriÜretiminde Güç DönüşüVerimi VEtkili Etmenler," .
- [11] **K. W. Böer**, (1979). "The physics of solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 8, pp. 5356–5370, doi: 10.1063/1.326636.
- [12] **A. Wang and Y. Xuan**, (2018). "A detailed study on loss processes in solar cells," *Energy*, vol. 144, pp. 490–500, doi: 10.1016/j.energy.2017.12.058.
- [13] **A. Wang and Y. Xuan**, (2018). "A detailed study on loss processes in solar cells," *Energy*, vol. 144, pp. 490–500, doi: 10.1016/j.energy.2017.12.058.

- [14] **N. Suresh Kumar and K. Chandra Babu Naidu**, (2021). "A review on perovskite solar cells (PSCs), materials and applications," *J. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 940–956, doi: 10.1016/j.jmat.2021.04.002.
- [15] **Y. Zhao and K. Zhu**, (2017). "Additive-Assisted Controllable Growth of Perovskites," pp. 1–26, doi: 10.1142/9789813222526_0001.
- [16] **V. P. Kostilyov, A. V. Sachenko, I. O. Sokolovskyi, V. M. Vlasiuk, P. V. Torchyniuk, and O. I. V.**, (2021). "Optics Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics," no. 3, pp. 295–303.
- [17] **S. Yun, X. Zhou, J. Even, and A. Hagfeldt**, (2017). "Theoretical Treatment of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 50, pp. 15806–15817, doi: 10.1002/anie.201702660.
- [18] **Y. Bai, X. Meng, and S. Yang**, (2018). "Interface Engineering for Highly Efficient and Stable Planar p-i-n Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1–14, doi: 10.1002/aenm.201701883.
- [19] **J. Mater and A. Chem**, (2015). "37x17mm (300 x 300 DPI)," [Online]. Available: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/c5ta04235f>.
- [20] **N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N. G. Park**, (2015). "Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 27, pp. 8696–8699, doi: 10.1021/jacs.5b04930.
- [21] **A. Binek et al.**, (2016). "Recycling Perovskite Solar Cells to Avoid Lead Waste," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 20, pp. 12881–12886, doi: 10.1021/acsami.6b03767.
- [22] **S. Wang et al.**, (2016). "Role of 4-tert-Butylpyridine as a Hole Transport Layer Morphological Controller in Perovskite Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 9, pp. 5594–5600, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02158.
- [23] **Y. Yue et al.**, (2016). "Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives in Hole-Transporting Materials," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 48, pp. 10738–10743, doi: 10.1002/adma.201602822.
- [24] **F. Javier Ramos et al.**, (2015). "Non-aggregated Zn(ii)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 23, pp. 10847–10851, doi: 10.1039/c5dt00396b.
- [25] **Url-25** <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aaa9272>> alınma tarihi 05.02.2022.
- [26] **B. Xu et al.**, (2017). "4-Tert-butylpyridine Free Organic Hole Transporting Materials for Stable and Efficient Planar Perovskite Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 19, pp. 1–10, doi: 10.1002/aenm.201700683.

- [27] **C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, and B. T. Ko**, (2008). “Low-bandgap poly(thiophene-phenylene-thiophene) derivatives with broaden absorption spectra for use in high-performance bulk-heterojunction polymer solar cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12828–12833, doi: 10.1021/ja801877k.
- [28] **A. Molina-Ontoria et al.**, (2016). “Benzotrithiophene-Based Hole-Transporting Materials for 18.2 % Perovskite Solar Cells,” *Angew. Chemie*, vol. 128, no. 21, pp. 6378–6382, doi: 10.1002/ange.201511877.
- [29] **I. Zimmermann et al.**, (2017). “High-Efficiency Perovskite Solar Cells Using Molecularly Engineered, Thiophene-Rich, Hole-Transporting Materials: Influence of Alkyl Chain Length on Power Conversion Efficiency,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 1–8, doi: 10.1002/aenm.201601674.
- [30] **F. Osterod et al.**, (2001). “Luminescent supramolecular assemblies based on hydrogen-bonded complexes of stilbenecarboxylic acids and dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene-2-carboxylic acids with a tris(imidazoline) base,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1625–1633, doi: 10.1039/b009406o.
- [31] **D. Dang, P. Zhou, Y. Wu, Y. Xu, Y. Zhi, and W. Zhu**, (2018). “Isomeric organic semiconductors containing fused-thiophene cores: Molecular packing and charge transport,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 19, pp. 13171–13177, doi: 10.1039/c7cp08567b.
- [32] **X. Zhan et al.**, (2009). “Copolymers of perylene diimide with dithienothiophene and dithienopyrrole as electron-transport materials for all-polymer solar cells and field-effect transistors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 32, pp. 5794–5803, doi: 10.1039/b907163f.
- [33] **Y. Liu et al.**, (2010). “Synthesis, structures, and properties of fused thiophenes for organic field-effect transistors,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 7, pp. 2231–2239, doi: 10.1002/chem.200902755.
- [34] **C. J. Lin, W. Y. Lee, C. Lu, H. W. Lin, and W. C. Chen**, (2011). “Biaxially extended thiophene-fused thiophene conjugated copolymers for high performance field effect transistors,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 24, pp. 9565–9573, doi: 10.1021/ma202017q.
- [35] **T. Kwon et al.**, (2011). “Dithienothiophene (DTT)-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis of 2,6-Dibromo-DTT,” vol. 5, no. Scheme 1, pp. 4088–4093.
- [36] **X. Liu et al.**, (2017). “Dopant-Free Hole-Transport Materials Based on Methoxytriphenylamine-Substituted Indacenodithienothiophene for Solution-Processed Perovskite Solar Cells,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 13, pp. 2833–2838, doi: 10.1002/cssc.201700197.
- [37] **Y. D. Lin et al.**, (2021). “Molecularly Engineered Cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene-Based Hole-Transporting Materials for High-Performance Perovskite Solar Cells with Efficiency over 19%,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 4719–4728, doi: 10.1021/acsaem.1c00328.

- [38] **A. Liang et al.**, (2021). “Ligand-Driven Grain Engineering of High Mobility Two-Dimensional Perovskite Thin-Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, no. 37, pp. 15215–15223, doi: 10.1021/jacs.1c06337.
- [39] **J. A. Christians, R. C. M. Fung, and P. V. Kamat**, (2014). “An inorganic hole conductor for Organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 758–764, doi: 10.1021/ja411014k.
- [40] **Y. Yu and P. Gao**, (2017). “Development of electron and hole selective contact materials for perovskite solar cells,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, no. 6, pp. 1144–1152, doi: 10.1016/j.cclet.2017.04.020.
- [41] **V. E. Madhavan et al.**, (2016). “Copper Thiocyanate Inorganic Hole-Transporting Material for High-Efficiency Perovskite Solar Cells,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 6, pp. 1112–1117, 2016, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00501.
- [42] **N. Arora et al.**, (2017). “Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%,” *Science (80-.)*, vol. 358, no. 6364, pp. 768–771, doi: 10.1126/science.aam5655.
- [43] **I. J. Park et al.**, (2015). “New Hybrid Hole Extraction Layer of Perovskite Solar Cells with a Planar p-i-n Geometry,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 49, pp. 27285–27290, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b09322.
- [44] **B. S. Kim, T. M. Kim, M. S. Choi, H. S. Shim, and J. J. Kim**, (2015). “Fully vacuum-processed perovskite solar cells with high open circuit voltage using MoO₃/NPB as hole extraction layers,” *Org. Electron.*, vol. 17, pp. 102–106, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.002.
- [45] **F. Hou et al.**, (2015). “Efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells with an MoO₃/PEDOT:PSS hole transporting layer,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 21, pp. 9427–9432, doi: 10.1039/c5nr01864a.
- [46] **H. Liu et al.**, (2019). “Boosting Organic–Metal Oxide Heterojunction via Conjugated Small Molecules for Efficient and Stable Nonfullerene Polymer Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 34, pp. 1–9, doi: 10.1002/aenm.201900887.
- [47] **S. Rakshit, S. Ghosh, S. Chall, S. S. Mati, S. P. Moulik, and S. C. Bhattacharya**, (2013). “Controlled synthesis of spin glass nickel oxide nanoparticles and evaluation of their potential antimicrobial activity: A cost effective and eco friendly approach,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 42, pp. 19348–19356, doi: 10.1039/c3ra42628a.
- [48] **S. Pang et al.**, (2019). “Efficient NiO x Hole Transporting Layer Obtained by the Oxidation of Metal Nickel Film for Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 4700–4707, doi: 10.1021/acsaem.9b00169.
- [49] **R. B. K. Siram et al.**, (2019). “Hybrid organic nanocrystal/carbon nanotube film electrodes for air- and photo-stable perovskite photovoltaics,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 8, pp. 3733–3740, doi: 10.1039/c8nr09353a.

- [50] **S. Venkateswarlu, Y. D. Lin, K. M. Lee, K. L. Liao, and Y. T. Tao**, (2020). “Thiophene-Fused Butterfly-Shaped Polycyclic Arenes with a Diphenanthro[9,10- b:9',10'- d]thiophene Core for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 45, pp. 50495–50504, doi: 10.1021/acsami.0c15676.
- [51] **S. Liu et al.**, (2021). “Sulfur-rich benzodithieno[3,2-b]thiophene-cored hole transporting materials for long-time stability of perovskite solar cells,” *Dye. Pigment.*, vol. 193, no. March, p. 109506, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109506.
- [52] **H. Liang, W. D. Wang, S. Mai, X. Lv, J. Fang, and J. Cao**, (2022). “Lead fixation by spider web-like porphyrin polymer for stable and clean perovskite solar cells,” *Chem. Eng. J.*, vol. 429, no. August 2021, p. 132405, doi: 10.1016/j.cej.2021.132405.
- [53] **W. Budiawan et al.**, (2020). “Asymmetric Benzotrithiophene-based hole transporting materials provide high-efficiency perovskite solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 26, pp. 29143–29152, doi: 10.1021/acsami.0c02204.
- [54] **G. Wu et al.**, (2020). “Triphenylamine-based hole transporting materials with thiophene-derived bridges for perovskite solar cells,” *Synth. Met.*, vol. 261, no. February, p. 116323, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116323.
- [55] **B. Shi et al.**, (2018). “Unraveling the Passivation Process of PbI₂ to Enhance the Efficiency of Planar Perovskite Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 37, pp. 21269–21276, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b08075.
- [56] **Y. Zong et al.**, (2018). “Continuous Grain-Boundary Functionalization for High-Efficiency Perovskite Solar Cells with Exceptional Stability,” *Chem*, vol. 4, no. 6, pp. 1404–1415, doi: 10.1016/j.chempr.2018.03.005.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Yağmur Su ÜNAL

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2018, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü