



**KATKILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN
ÜRETİMİ VE FOTOVOLTAİK
KARAKTERİZASYONU**

Fatih Mehmet COŞKUN

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN
2016
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KATKILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE
FOTOVOLTAİK KARAKTERİZASYONU**

Fatih Mehmet COŞKUN

**FİZİK ANABİLİM DALI
Katıhal Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ








TEZ ONAY FORMU

KATKILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE FOTOVOLTAİK
KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN danışmanlığında, Fatih Mehmet ÇOŞKUN tarafından hazırlanan bu çalışma, **12/12/2016** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT
Üye : Prof. Dr. Mustafa SAĞLAM
Üye : Prof. Dr. Cevdet COŞKUN
Üye : Prof. Dr. Mehmet BİBER
Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **15/12/2016** tarih ve **48/30** nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, ve Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: BAP 2012/177 ve 2015/120 – Tübitak 2211-C

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

KATKILI PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE FOTOVOLTAİK KARAKTERİZASYONU

Fatih Mehmet ÇOŞKUN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Katıhal Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

Organometal halojenür perovskit bileşikler, güneş hücrelerinde son yılların en çok çalışılan araştırma alanlarından biri olmuştur. İlk kez 2009 yılında %3,8 verim ile gündeme gelen perovskit soğuruculu güneş pilleri bugün %10 ile %15 arası, hatta çok özel üretim koşullarında %20 ve üzeri verim değerlerine ulaşmaktadırlar. Bu kadar kısa sürede bu denli hızlı verim artışı göstermelerinden dolayı araştırmacıların ilgi odağı oldu. Bu bileşiklerden en çok kullanılan metilamonyumiyodür (MAI)'lü perovskitlerdir. MAI'li perovskitlerin kolay üretim aşamaları ve yüksek verimleriyle birlikte atmosfer ortamında kararlı olmama, nemden ve oksijenden etkilenme, çalışma ve sıcaklık kararlılıklarının çok zayıf olması ve çalışma esnasında kristal faz değişikliği göstermek gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır. Perovskit soğurucular adına olumlu olmayan bu gelişmeleri “tekrarlanma” ve “kararlılık” problemleri olarak iki ana maddede özetleyebiliriz.

Bu çalışmada “tekrarlanma” ve yüksek verim problemine karşı katkıli perovskit üretimi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasına özgü olarak da katkıli perovskitlerin ardışık yöntemlerle üretimi yapılmıştır. Ardışık üretimde ikinci aşama olan MAI kaplanması esnasında çözeltiye %1, %5, %10, %20 ve %40 oranında MAI, ACI ve MAAC eklenmiştir. Her 3 katkıda da %10 katkıli üretimlerin, tekrarlanabilir ve yüksek verimlere sahip hücreler meydana getirdiği gözlenmiştir. MAI katkıli perovskit soğuruculu güneş hücreleri çalışmalarında %6,47 verim, -12,53 mA/cm² J_{sc}, 0,79V V_{oc} ve 0,65 FF değerlerine ulaşıp ardışık üretim metodunda, katkıli perovskit güneş hücrelerinde rekor veriler elde edilmiştir. MAAC katkıli perovskit güneş hücrelerinde ise bu alandaki ilk üretim gerçekleştirilmiş olup %4,84 verim, 0,67V V_{oc}, -12,93mA/cm² J_{sc} ve 0,55 FF değerlerine ulaşılmıştır.

Perovskit güneş hücrelerinin bir diğer önemli dezavantajı olan “kararlılık” probleminde ise özgün bir perovskit materyali olarak etilendiamindiyodür (EDDI) sentezlenerek EDDPbI₄ perovskit soğurucuya sahip güneş hücreleri üretilmiştir. Bu üretimlerde malzemenin kararlı olup atmosfer ortamında klasik perovskitlere göre daha uzun süre stabil kaldığı tespit edilmiştir. Yapılan aygıtlarda yüksek verimlere ulaşılamasa da 0,98V gibi yüksek V_{oc} değerleri elde edilmiştir. Daha pürüzsüz hücre üretimleri ve arayüzey iyileştirmeleriyle yüksek verimli perovskit güneş hücre üretimine öncülük edebilir gayet kararlı bir malzeme literatüre kazandırılmıştır.

2016, 135 sayfa

Anahtar Kelimeler: Perovskit Güneş Hücreleri, Katkıli Perovskit, Ardışık Üretim

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PRODUCTION AND PHOTOVOLTAIC CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS WITH ADDITIVES

Fatih Mehmet ÇOŞKUN

Atatürk University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics
Solid State Physics

Supervisor: Prof. Şakir AYDOĞAN

Organometallic halide perovskite compounds have been one of the most studied research areas of solar cells in recent years. Coming out with a yield of 3.8% as the perovskite-absorbing solar cells for the first time in 2009, now reach values between 10% and 15%, even over 20%. It was the focus of interest for researchers because of their rapid increase in productivity in such a short period of time. The most commonly used among those compounds are methylammoniumiodide (MAI) perovskites. Although having easy production steps and high yields, MAI perovskites have significant disadvantages such as not being stable in the atmospheric environment, being affected by humidity and oxygen, very poor working and temperature stability, and showing crystal phase change during cell operation. We can summarize these unfavorable developments about perovskite absorbers as "repetition" and "stability" problems.

In this study, perovskite solar cells with additive were produced for the problem of "repetition" and high efficiency. The doped perovskites were produced by successive deposition methods for the first time at this work. In the sequential production, MAI, ACI and MAAC were added in amounts of 1%, 5%, 10%, 20% and 40% of the solution during MAI coating at the second step. It has been observed that 10% added productions in each of the three additives showed repeatable and high yielding cells. In the MAI-added perovskite-absorbing solar cells, a yield of 6.47%, $-12.53\text{mA}/\text{cm}^2$ J_{sc} , 0.79V V_{oc} and 0.65 FF were achieved, and a record was obtained in the perovskite solar cells with additive in the sequential production method. In the MAAC-added perovskite solar cells, the first production was performed in this area, yielding 4.84% PCE, 0.67V V_{oc} , $-12.93\text{mA}/\text{cm}^2$ J_{sc} and 0.55 FF.

In the "stability" problem, which is another important disadvantage of perovskite solar cells, solar cells with EDDPbI₄ perovskite absorber have been produced by synthesizing ethylenediaminediiodide (EDDI) as a specific perovskite material. In these productions, it was observed that the material was more stable in the atmosphere for a longer period than the classical perovskites. Even though high efficiency cannot be achieved in these devices, high V_{oc} values as well as 0.98V were obtained. With producing smoother interfaces, a highly stable material that can lead to high yield perovskite solar cell production has been gained to the literature.

2016, 135 pages

Keywords: Perovskite Solar Cells, Perovskite with Additive, Sequential Deposition

TEŞEKKÜR

Herşeyden önce, doktora tezimi sağlıklı bir şekilde sunabildiğim bu günleri bana nasip ettiği için Rabbime sonsuz şükürler ediyorum.

Çalışmalarım boyunca her türlü desteği sağlayan ve engin tecrübe ve yorumlarından istifade ettiğim çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN, Sayın Prof. Dr. Abdülmecit TÜRÜT'e ve teze konu olan çalışmalar hakkında kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Muhammed Erkan KÖSE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora süresince 2012/177 ve 2015/120 kodlu projelerle çalışmalarımı destekleyen Atatürk Üniversitesi BAP birimine; 2211-C kodlu BİDEP bursu ile TÜBİTAK'a; laboratuvarlarında çalışma imkânı sunan TÜBİTAK-MAM yerleşkesi başkanlığına ve üretim ve ölçüm için her türlü araştırma altyapısını seferber eden İstanbul Medeniyet Üniversitesi'ne ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen mesai arkadaşım Mustafa COŞKUN'a, çalışma grubu arkadaşlarım Zakir ÇALDIRAN, Ali Rıza DENİZ, Yılmaz ŞAHİN, Fatih DEĞİRMENCİ ve Dilek EYİĞÜN'e ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşamım boyunca her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen anne ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Ve değerli eşim Zeyneb Atiye ve oğlum Ali Said... Bu çalışmayı size atfediyorum. İyi ki varsınız.

Fatih Mehmet ÇOŞKUN

Kasım, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	14
2.1. Güneş ve Işık.....	14
2.1.1. Enerji kaynağı olarak güneş.....	14
2.1.2. Güneş ışınımı ile ilgili kavramlar.....	15
2.1.2.a. Işık.....	16
2.1.2.b. Foton.....	18
2.1.2.c. Geçirgenlik ve Soğurma.....	18
2.1.2.d. Işıma şiddeti.....	21
2.1.2.e. Atmosferik mesafe (Air mass).....	23
2.2. Fotovoltaik Aygıt Teknolojisi.....	28
2.2.1. Fotovoltaik hücre yapıları ve çalışma prensipleri.....	28
2.2.2. Fotovoltaik hücre karakterizasyonu.....	34
2.2.2.a. Fotovoltaik hücrenin I-V (Akım-voltaj) karakteristikleri.....	34
2.2.2.b. Açık devre voltajı (V_{oc}).....	38
2.2.2.c. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}).....	38
2.2.2.d. Doluluk oranı (Fill Factor, FF).....	39
2.2.2.e. Güç dönüşüm verimi (GDV).....	40
2.2.2.f. Quantum verimi.....	41
2.2.2.g. Shockley-Queisser limiti.....	43
2.3. Perovskit Güneş Pilleri.....	44
2.3.1. Perovskit malzemeler.....	44

2.3.2. Işık soğurucu olarak kullanılan perovskitler	46
2.3.2.a. Metilamonyumkurşuniyodür (MAPbI ₃)	46
2.3.2.b. Formamidinyumkurşuniyodür (FAPbI ₃)	60
2.3.2.c. Etilamomyumkurşuniyodür (EAPbI ₃)	61
2.3.3. Perovskit soğuruculu fotovoltaik hücrelerin genel yapısı	62
2.3.4. Çalışma ve yük iletim mekanizmaları	66
2.3.5. Perovskit yapıli aygıt üretim metodları	69
2.3.5.a. Tek Aşamalı Kaplama Yöntemi	70
2.3.5.b. Ardışık kaplama yöntemi	70
2.3.5.c. Çift kaynaklı buharlaştırma tekniği	71
2.3.5.d. Buhar Destekli Çözelti Yöntemi	72
2.3.6. Perovskit yapıli aygıtlarda tekrarlanma ve katkıli üretim	72
2.3.7. Perovskit yapıli hücrelerde kararlılık ve özgün perovskitler.....	73
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	75
3.1. Perovskit Güneş Hücresi Materyalleri ve Üretim Sistemleri	75
3.2. Cl ⁻ Katkıli Perovskit Güneş Hücreleri.....	82
3.3. Ac ⁻ Katkıli Perovskit Güneş Hücreleri.....	86
3.4. EDDI Özgün Perovskitli Güneş Hücreleri	89
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	93
4.1. Giriş.....	93
4.2. Cl ⁻ Katkıli Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Bulgular	93
4.3. Ac ⁻ Katkıli Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Bulgular	101
4.4. EDDI Özgün Perovskitli Güneş Hücresine Ait Bulgular	105
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	136

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Absorbance (Soğurma)
Al ₂ O ₃	Alüminyumoksit
a-Si	Amorf Silisyum
Br	Bromür
c	Işık hızı
C.B.	Conduction Band (İletim Bandı)
CdTe	Kadmiyum Tellürür
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
CZTS	Bakır Çinko Kalay Sülfür
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücreleri
E	Enerji
EDDI	Etilendiamonyumdiiyodür
eV	Elektronvolt
f	Frekans
GaAs	Galyum Arsenik
GH	Güneş Hücresi
h	Planck Sabiti
I	Işık şiddeti
I	İyodür
K	Kelvin
m	Metre
MAI	Metilamonyumiyodür
Mono c-Si	Tek Kristal Silisyum
MSSC	Meso-Süper Structured Cell (Süper Ara Yapılı Hücre)
Multi c-Si	Multi Kristal Silisyum
nm	Nanometre
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OPV	Organik Fotovoltaik
QDPV	Quantum Dot Güneş Hücreleri

Si	Silisyum
TiO ₂	Titanyumoksit
V.B.	Valance Band (Değerlik Bandı)
λ	Dalga boyu
Φ	İş fonksiyonu



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünyaya ulaşan yıllık Güneş enerjisinin Dünyadaki diğer enerji rezervleri ile mukayesesi	1
Şekil 1.2. Fotovoltaik hücrelerin sınıflandırılması	3
Şekil 1.3. Fotovoltaik aygıt pazar payları	4
Şekil 1.4. DSSC ve Perovskit güneş pili teknolojilerinin kronolojik gelişimi	6
Şekil 1.5. Fotovoltaik aygıt teknolojileri kronolojik verim grafiği.....	8
Şekil 1.6. Perovskit güneş hücrelerinde TiO_2 yerine Al_2O_3 kullanarak, DSSC'deki gibi yardımcı TiO_2 bölgesine ihtiyaç olmadığını gösteren ilk çalışmanın şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.1. Yeryüzüne ulaşan güneş ışınlarının atmosferde saçılma ve soğurma yüzdelere veren şematik gösterim	15
Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum.....	17
Şekil 2.3. Malzemeye gelen ışık ile geçen ışığın şematik gösterimi	19
Şekil 2.4. Güneşin ışınma spektrumu	22
Şekil 2.5. AM'deki θ açısını tarif eden şematik gösterim.....	24
Şekil 2.6. Farklı θ açılarında AM değerleri	25
Şekil 2.7. Dünya üzerindeki farklı noktalarda ölçülen AM değerleri.....	26
Şekil 2.8. AM0 ve AM1,5'e ait spektral ışınma şiddeti eğrileri	27
Şekil 2.9. Fotovoltaik aygıt yapısı	29
Şekil 2.10. Aktif bölgede fotonların soğurulması	30
Şekil 2.11. Elektron-hol çiftlerinin oluşturulması	30
Şekil 2.12. Elektron Hol çiftlerinin ayrılması	31
Şekil 2.13. Elektron ve hollerin dış devredeki hareketi	31
Şekil 2.14. Bir PN eklemnin enerji-bant diyagramı ve PN ekleme dayanan fotovoltaik mekanizmanın şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.15. Direkt ve indirekt geçişlerin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.16. Yığın heteroeklem modeli	34
Şekil 2.17. Cam üzerine büyütülen Fotovoltaik aygıtın şematik gösterimi.....	35
Şekil 2.18. Bir fotovoltaik aygıtın eşdeğer direnç devresinin şematik gösterimi	35

Şekil 2.19. Linear ölçekte bir PV aygıtın karanlıktaki temsili I-V grafiği	36
Şekil 2.20. Logaritmik (Ln(I)-V) ölçekte bir PV aygıtın karanlıktaki temsili grafiği	37
Şekil 2.21. Bir fotovoltaj aygıtın karanlıktaki ve ışık atkındaki akım-voltaj karakteristiği.....	38
Şekil 2.22. Fotovoltaj aygıt grafiğinde doluluk oranı	40
Şekil 2.23. Dalga boyuna karşılık gelen foton-elektron dönüşüm verimi	43
Şekil 2.24. Si ve GaAs aygıtlarda verim limit değerleri	44
Şekil 2.25. ABX ₃ yapısına sahip kübik perovskitlerin genel kristal yapısı	45
Şekil 2.26. Perovskit materyallerin sınıflandırılması.....	45
Şekil 2.27. (C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ NH ₃) ₂ PbI ₄ (PEPI) ince film perovskitinin (siyah eğri) ve DMF’de çözülmüş PEPI perovskitinin (pembe eğri) optik soğurma grafikleri	48
Şekil 2.28. MAI’li perovskitin XRD görüntüsü	49
Şekil 2.29. PbI ₂ ve MAPbI ₃ bileşiklerine ait XRD eğrileri	50
Şekil 2.30. Üç farklı fazdaki perovskit filmlerine ait XRD görüntüleri	51
Şekil 2.31. Kübik perovskit kristal modeli	53
Şekil 2.32. BX ₆ oktahedral yapıyı gösteren ABX ₃ perovskite yapısı. Bu gösterime göre A katyonu olan metilamin grubu, yapının ortasını işgal etmiştir.....	53
Şekil 2.33. Üç farklı fazdaki MAI perovskit modeli	54
Şekil 2.34. CH ₃ NH ₃ PbX ₂ ’in (X=Cl, Br veya I) örgü sabitleri.....	58
Şekil 2.35. Br katkısına bağlı olarak değişen bant aralığı. Grafik, Br kompozisyonuna (x) bağlı olarak MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃ perovskit yapısının bant aralığı değişimini göstermektedir.	59
Şekil 2.36. Sn katkısına göre CH ₃ NH ₃ Pb _{1-x} Sn _x I ₃ perovskitinin bant aralıklarının şematik gösterimi	60
Şekil 2.37. Çeşitli perovskitlerin bant aralıkları	61
Şekil 2.38. Klasik düzenli perovskit tasarımına göre elektron-hol hareketinin şematik gösterimi	63
Şekil 2.39. Klasik düzenli aygıt tasarımı	63
Şekil 2.40. p tipi (PEDOT:PSS, V ₂ O ₅ gibi) malzemelerle n tipi (PCBM gibi) organik malzemelerin perovskit arayüzeyinden fotoluminesans sönümlene eğrileri	64

Şekil 2.41. Perovskitlerde ters aygıt tasarımı	65
Şekil 2.42. Ters aygıt tasarımına göre malzemelerin bant aralık diyagramları	65
Şekil 2.43. Esnek perovskit güneş hücresi.....	66
Şekil 2.44. Perovskit aygıtın gerilimsiz ve gerilim altındaki çalışma diyagramları	68
Şekil 2.45. TiO ₂ yardımcı tabakalı ve düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde elektron ve hollerin hareketi.....	69
Şekil 2.46. Tek aşamalı kaplama yönteminin şematik gösterimi.....	70
Şekil 2.47. Ardışık kaplama yönteminin şematik gösterimi	71
Şekil 2.48. Çift kaynaklı buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi.....	72
Şekil 2.49. Buhar destekli çözelti yönteminin şematik gösterimi.....	72
Şekil 3.1. Özel tasarım ITO kaplı camlar	75
Şekil 3.2. TÜBİTAK UME'de bulunan eldivenli kabin sistemi	77
Şekil 3.3. Çeker ocak içinde, MAI tuzu hazırlama düzeneği.....	78
Şekil 3.4. PbI ₂ ve MAI karışımından elde edilen perovskit çözeltisi	79
Şekil 3.5. Perovskit damlatma ve kaplama aşaması	80
Şekil 3.6. Katkılı perovskit güneş hücresi üretimi için ters aygıt tasarımı ve bant diyagramı.....	81
Şekil 3.7. 3000 rpm'de 1 dakika kaplanan MACl katkılı MAI perovskit filmi.....	85
Şekil 3.8. Yüksek V _{oc} veren EDDPbI ₄ 'lü perovskit aygıtları çalışması	90
Şekil 4.1. Rekor verim değerine sahip MACl katkılı perovskit aygıtı	95
Şekil 4.2. MACl katkılı rekor aygıtın akım-voltaj karakteristiği ve aygıt tasarımı (Coskun <i>et al.</i> 2016).....	96
Şekil 4.3. MACl katkılı aygıtların optik soğurma spektrumları	97
Şekil 4.4. MACl katkılı perovskit aygıtların AFM görüntüleri	98
Şekil 4.5. MACl katkılı perovskit güneş hücrelerine ait XRD sonuçları.....	99
Şekil 4.6. %10 MAAc katkılı rekor aygıtın J-V karakteristiği	103
Şekil 4.7. %0, %5 ve %10 MAAc katkılı perovskit filmlerin AFM görüntüleri.....	103
Şekil 4.8. %0, %5 ve %10 MAAc katkılı perovskit filmlerinin XRD görüntüleri.....	104
Şekil 4.9. EDDPI ₄ perovskit güneş hücresine (D) ait J-V grafiği.....	106
Şekil 4.10. 1:1 oranında PbI ₂ +EDDI filminin UV soğurma grafiği	109
Şekil 4.11. 1:1 oranında PbI ₂ +EDDI filminin K-M fonksiyonu grafiği ve bant aralığı.....	109

Şekil 4.12. 1:1 oranında hazırlanan EDDPbI ₄ filmi.....	110
Şekil 4.13. DMF içinde PbI ₂ (kırmızı) ve Etanol içinde EDDI (mavi) çözeltilerinden elde edilen ince filmlerin UV soğurma grafikleri	111
Şekil 4.14. PbI ₂ ince filmin K-M fonksiyonu grafiği ve bant aralığı.....	111
Şekil 4.15. 1:1, PbI ₂ :EDDI oranında EDDPbI ₄ perovskit malzemesinin AFM görüntüsü.....	112
Şekil 4.16. 1:1, PbI ₂ :EDDI oranında EDDPbI ₄ perovskit malzemesinin AFM görüntüsü (15 gün sonra).....	113
Şekil 4.17. EDDPbI ₄ ile MAPbI ₃ perovskit malzemelerinden yapılan ince filmlerin atmosfer ortamındaki kararlılık testleri.....	113
Şekil 4.18. MAI ve EDDI bileşiklerinin TGA'daki kütle kaybı grafikleri.....	114
Şekil 4.19. PbI ₂ çözeltilisinden (250 mg/ml) elde edilen filmin XRD görüntüsü	115
Şekil 4.20. PbI ₂ :EDDI (1:1) oranında hazırlanan çözeltiden elde edilen EDDPbI ₄ filminin XRD görüntüsü.....	116
Şekil 4.21. 1:1 (PbI ₂ :MAI) oranında hazırlanan çözeltiden çöktürme ile elde edilen toz MAPbI ₃ perovskitin XRD görüntüsü	117
Şekil 4.22. EDDPbI ₄ çözeltilisinden çöktürme ile elde edilen toz EDDPbI ₄ perovskitin XRD görüntüsü	118
Şekil 4.23. Ticari PbI ₂ toz malzemenin XRD sonucu.....	119
Şekil 4.24. Petri kabında yapılan tek kristal EDDPbI ₄ numunesi.....	120
Şekil 4.25. Tek kristal EDDPbI ₄ örneklerinin optik mikroskop altındaki görüntüsü ...	121
Şekil 4.26. Tek kristal EDDPbI ₄ perovskitinin kristal analizini yapan Mercury programının verdiği toz XRD simülasyonu görüntüsü	122
Şekil 5.1. MAI katkılı MAI perovskit güneş hücreleri.....	124
Şekil 5.2. EDDPbI ₄ perovskit güneş hücreleri.....	127

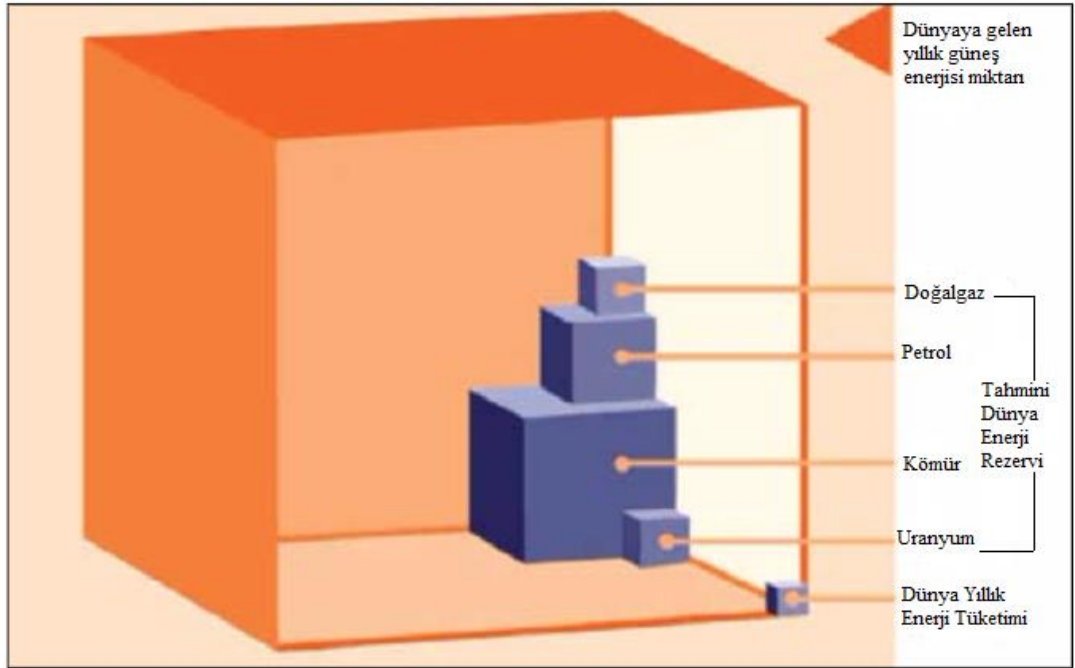
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Zenit açısına karşılık AM değerinin değişimi	24
Çizelge 2.2. Çeşitli AM değerlerine karşılık ışımaya şiddeti	27
Çizelge 2.3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bileşiklerinin kristal yapı değiştirdikleri faz geçiş sıcaklıkları.	54
Çizelge 2.4. 57°C 'de kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit'in yapısal parametreleri. Uzay grubu Pmm ($Z=1$), $a=6,391$. B , izotropik yer değiştirme parametresidir ..	55
Çizelge 2.5. -53°C 'de Tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit'in yapısal parametreleri. Uzay grubu $I4/mcm$ ($Z=4$), $a=8,800$ Å. $c=12,685$. B , izotropik yer değiştirme parametresidir	55
Çizelge 2.6. -173°C 'de ortorombik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit'in yapısal parametreleri. Uzay grubu Pnma ($Z=4$), $a=8,8362$ Å., $b=12,5804$ Å. $c=8,5551$	56
Çizelge 2.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit'in çeşitli kristal yapılarıdaki enerji aralıkları	56
Çizelge 2.8. 25°C 'de kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 'in kristal yapı parametreleri. Uzay grubu $Pm3m$ ($Z=1$), $a=5,933$ Å.....	57
Çizelge 2.9. -73°C 'de Kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 'in kristal yapı parametreleri. Uzay grubu $Pm3m$ ($Z=1$), $a=5,666$ Å.	57
Çizelge 2.10. Halojen ve 14 grubu elementlerin iyon yarı çapları	57
Çizelge 3.1. MAcl ve Acl katkı oranları	84
Çizelge 3.2. MAAc katkı oranları.....	88
Çizelge 4.1. MAcl katkılı ilk aygıtların fotovoltaj parametreleri	93
Çizelge 4.2. MAcl katkılı aygıtlar.....	93
Çizelge 4.3. MAcl katkılı perovskit aygıtlarında yüksek verimler	94
Çizelge 4.4. MAcl katkılı perovskit aygıtlarında yüksek verimler-2.....	95
Çizelge 4.5. Çeşitli MAcl katkı konsantrasyonlarına ait 5 aygıtın ortalama direnç değerleri ve fotovoltaj parametreleri	101
Çizelge 4.6. %0 MAAc katkılı perovskit aygıtları	101
Çizelge 4.7. %5 MAAc katkılı perovskit aygıtı.....	101
Çizelge 4.8. %10 MAAc katkılı perovskit aygıtları	102
Çizelge 4.9. %10 MAAc katkılı perovskit hücreleri fotovoltaj parametre bulguları..	102

Çizelge 4.10. EDDPbI ₄ perovskit güneş hücresine ait parametreler.....	105
Çizelge 4.11. EDDPbI ₄ perovskit güneş hücresi ilk gün sonuçları.....	107
Çizelge 4.12. EDDPbI ₄ perovskit güneş hücreleri 3 saat sonraki ölçümler.....	107
Çizelge 4.13. EDDPbI ₄ güneş hücreleri 4 gün sonraki ölçümler.....	107
Çizelge 4.14. EDDPbI ₄ güneş hücreleri 6 gün sonraki ölçümler.....	108
Çizelge 4.15. EDDPbI ₄ güneş hücreleri 7 gün sonraki ölçümler.....	108
Çizelge 4.16. Tek kristal EDDbI ₄ perovskitinin <i>Mercury</i> programıyla elde edilen ilk analiz verileri.....	121
Çizelge 5.1. MAI katkı ve katkısız olarak üretilen MAI perovskitlerin fotovoltaik performans değerleri (5 aygıtın ortlaması).....	125

1. GİRİŞ

Güneş, dünyadaki yaşamın yegâne enerji kaynağıdır. Her ne kadar diğer enerji kaynakları, farklı kaynaklarmış gibi görünse de fosil yakıtlardan rüzgâr enerjisine, elektrikten biyo-yakıtlara kadar tüm enerjinin kaynağı esasında güneştir. Güneşten ışınlar yoluyla dünyamıza ulaşan enerji, çeşitli enerji türlerine dönüşmekte ve farklı enerji kaynakları oluşmaktadır. Güneş enerjisi, sahip olduğu potansiyel itibariyle de diğer kaynaklardan önce gelmektedir. Dünyadaki tüm enerji rezervleri toplansa yine de güneşten dünyaya ulaşan yıllık enerji miktarına ulaşamaz. Güneş enerjisinin potansiyeli ile Dünyadaki diğer enerji rezervlerinin potansiyeli Şekil 1.1’de kıyaslanabilir (Anonim 2009).



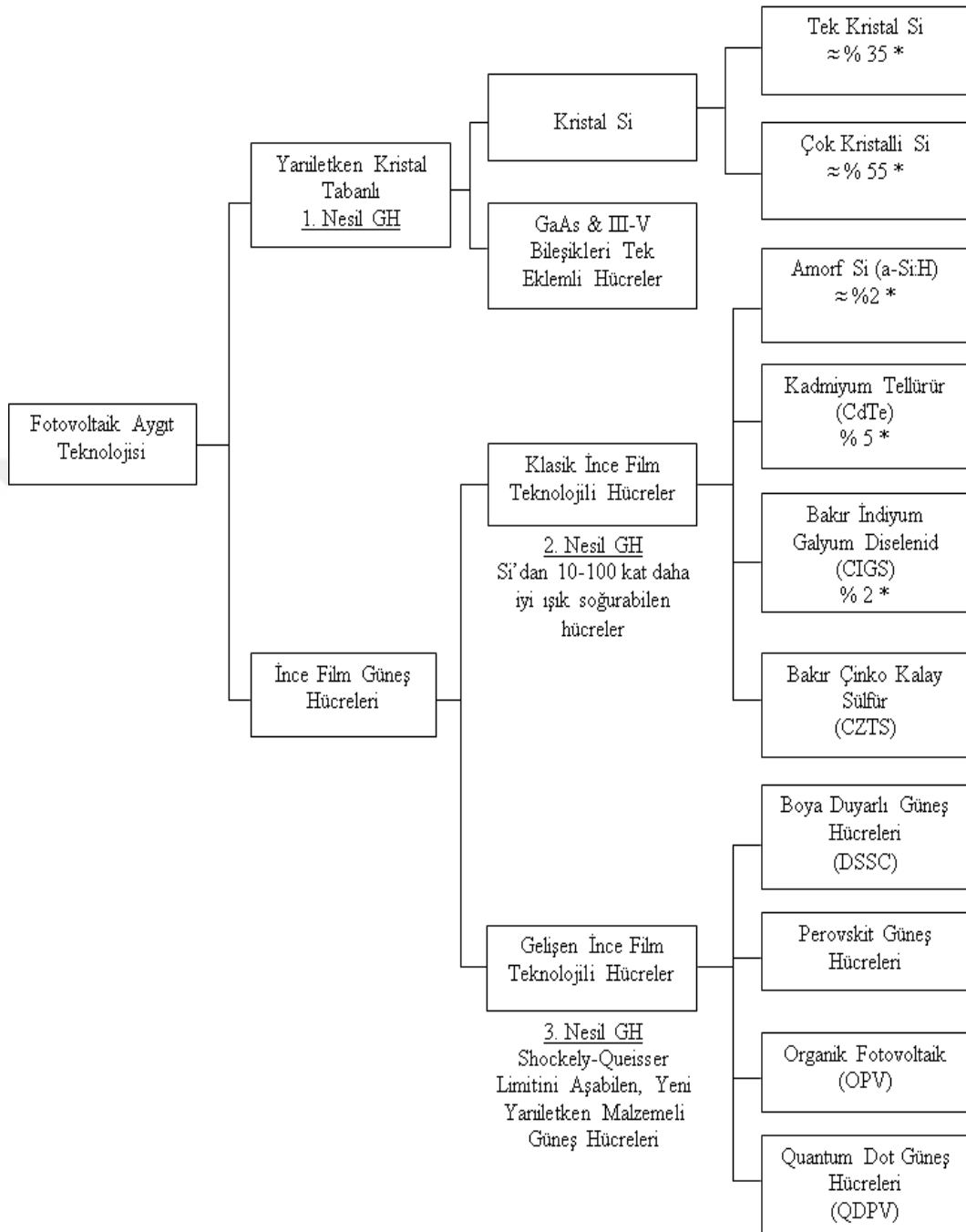
Şekil 1.1. Dünyaya ulaşan yıllık Güneş enerjisinin Dünyadaki diğer enerji rezervleri ile mukayesesi (Anonim 2009)

Dünyaya ulaşan yıllık enerji miktarı ile yeryüzünün diğer tüm enerji kaynakları arasındaki fark bu kadar fazla olmasına rağmen güneşten gelen ışınları, fosil ya da diğer ekolojik döngülere girmeden doğrudan enerji kaynağı olarak kullanmak yeni yeni

gelişen bir teknoloji olarak karşımızda durmaktadır. Bunun en önemli sebebi ise güneşten elektrik üretiminin diğer elektrik üretme yöntemlerine göre halen çok daha pahalı olmasıdır. Bununla birlikte, bitmeyen enerji olarak tanımlanması, temiz ve çevreci olması, her an her yerde ulaşılabilir olması ve yeni teknolojilerle daha da ucuz üretim adına gelecek vaat etmesinden dolayı güneş enerjisi günümüzün en önemli enerji kaynağıdır. Bundan dolayı güneş ışınımından enerji elde edilmesi en çok rağbet gören araştırma alanlarından biridir.

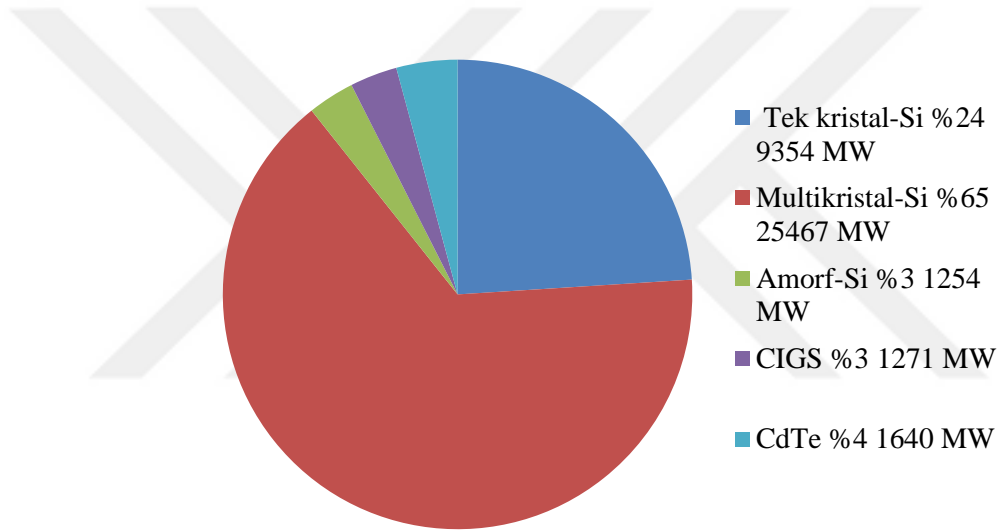
Güneşten, ısıtma sistemleri olarak istifade edilse de en önemli kullanım alanlarından biri hiç şüphesiz elektrik üretimidir. Güneş ışığının, malzemelerdeki elektronları harekete geçirip bir elektrik akımı meydana getirebileceği ilk defa, 1839 yılında Becquerel tarafından keşfedildi ve bu olaya fotovoltaiik etki adı verildi (Spanggaard and Krebs 2004). Fotovoltaiik etki vasıtasıyla ışık enerjisini doğrudan elektrik akımına dönüştüren elektronik ağıta güneş hücresi (güneş pili ya da fotovoltaiik pil) adı verilmektedir. Bugünkü anlamıyla inorganik tabanlı bir güneş hücresinin ilk örneği 1954 yılında Bell Laboratuvarında gerçekleştirildi (Chapin *et al.* 1954). Bu tarihten sonra fotovoltaiik teknolojileri hız kazanmasına rağmen, halen diğer elektrik üretim sistemlerine göre çok pahalı olmaktaydı. Bundan dolayı ucuz malzemelerle fotovoltaiik hücre üretimi her zaman araştırmacıların gündemindeki yerini korudu (Hoppe and Sariciftci 2011).

Güneş ışığından elektrik üretimini sağlayan güneş hücrelerinin tarihsel gelişimine bakabilmek için söz konusu ağıtların sınıflandırılmasına bakmak uygun olacaktır. Güneş hücreleri, tarihi gelişimi itibariyle 3 ayrı nesle ayrılabilir. Birinci nesil güneş hücreleri, katı-hal inorganik yarıiletken kristallerden üretilen ağıtlardır. Bu ağıtların en bilinen malzemesi Silisyum (Si)'dur ve bu ağıtlar Silisyum tabanlı güneş hücreleri olarak da bilinirler. İkinci nesil güneş hücreleri ise klasik ince film hücreleridir. Bu hücrelerin üretimi de inorganik tabanlı malzemelere dayanmaktadır. Üçüncü nesil fotovoltaiik ağıtlar ise organik ve hibrit yapılı güneş hücresi ağıtlarıdır ki bu tez çalışmasına konu olan perovskit güneş hücreleri bu üçüncü nesil ağıtlara girmektedir. Şekil 1.2'de güneş hücrelerinin sınıflandırılması görülebilir.



Şekil 1.2. Fotovoltaik hücrelerin sınıflandırılması

Fotovoltaik aygıt sektöründe tartışmasız en çok kullanılan malzeme halen Silisyum'dur. Multikristal-Si güneş hücreleri %55 pazar payı ile dünyanın en çok kullanılan fotovoltaik aygıt materyalidir. Multikristal-Si'ü, tek kristal-Si ve amorf-Si takip etmektedir. Fotovoltaik aygıt pazarında yaklaşık %10'luk bir pay da ikinci nesil olarak tarif edilen ince film kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum diselenid (CIGS) güneş hücrelerine aittir (Anonymous 2014). Amerikan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL)'nin 2014'de yayınladığı fotovoltaik aygıt pazarının materyallere göre dağılımı Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



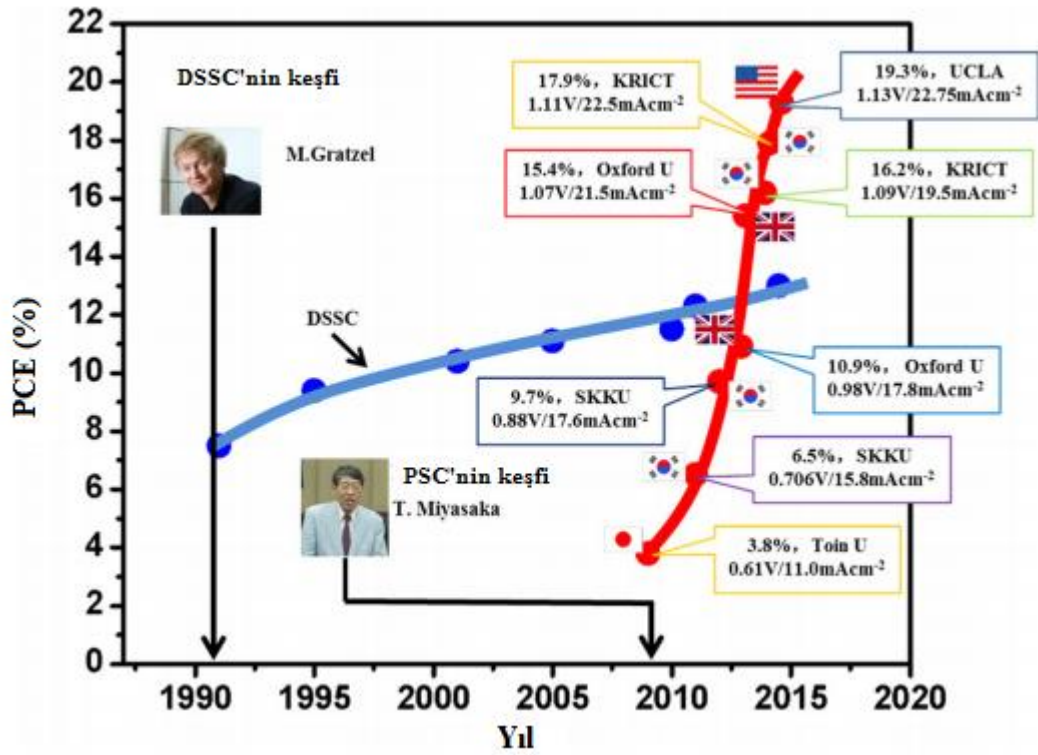
Şekil 1.3. Fotovoltaik aygıt pazar payları (Anonymous 2014)

Si güneş hücreleri bu kadar yaygın olmalarına karşın üretimleri halen çok pahalıdır. Kristal Silisyum yongalar hem pahalı, hem de uzun üretim safhalarına sahip materyallerdir. Bu durum, araştırmacıları ve şirketleri yeni güneş hücresi materyalleri arayışına sevk etmektedir. Bu çalışmalar sonucu ortaya çıkan 2. nesil güneş hücreleri nispeten isteneni vermiştir. Zira direkt bant geçişlerine sahip oldukları için çok ince film üretime ve bükülebilir hücrelerin yapımına imkân veriyorlardı. Ancak ince film fotovoltaik teknolojisi olan bu aygıtlar da, yeryüzünde az bulunan materyallere dayandıkları ve üretim aşamasında vakum süreçlerine ihtiyaç duydukları için maliyet/verim oranında sınıra takıldılar ve verimleri Si'nin gerisinde kaldı. En başarılı

ince film teknolojilerinden olan CIGS ve CdTe aygıtlar bile fabrikasyon süreçlerinde yüksek sıcaklık (ortalama 500°C) değerlerine ihtiyaç hissediyorlardı.

Hâlbuki üçüncü nesil aygıtlar olan organik fotovoltaikler (OPV) ve boyar madde duyarlı güneş hücreleri (DSSC), %10 ve üzeri verimlere ulaşmak için vakumsuz ve düşük sıcaklıkta üretim aşamalarına sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı 3. nesil güneş hücreleri son yıllarda araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedirler (Docampo *et al.* 2013). Bu avantajlarıyla birlikte organik fotovoltaik aygıtların verim konusunda Si ile yarışabilmeleri için daha fazla mesafe katetmeleri gerekmektedir. Zira verim limitleri %10 civarındadır (You *et al.* 2013) ve kararlılıkları halen çok düşük seviyelerdedir.

Organometal halojenür perovskit soğurucular ise, 150°C'nin altında çözelti bazlı üretim, tamamen katı faz ve %15 ve üzeri verim gibi özellikleriyle her iki aygıt teknolojisinin avantajlarını içinde barındıran son yılların en çok ilgi çeken teknolojilerindendir (Docampo *et al.* 2013). Tez çalışmasına konu olan Perovskit soğurucu kavramı ilk defa boya duyarlı güneş pilleri (DSSC) çalışmalarında ortaya çıkmıştır (O'Regan and Gratzel 1991).

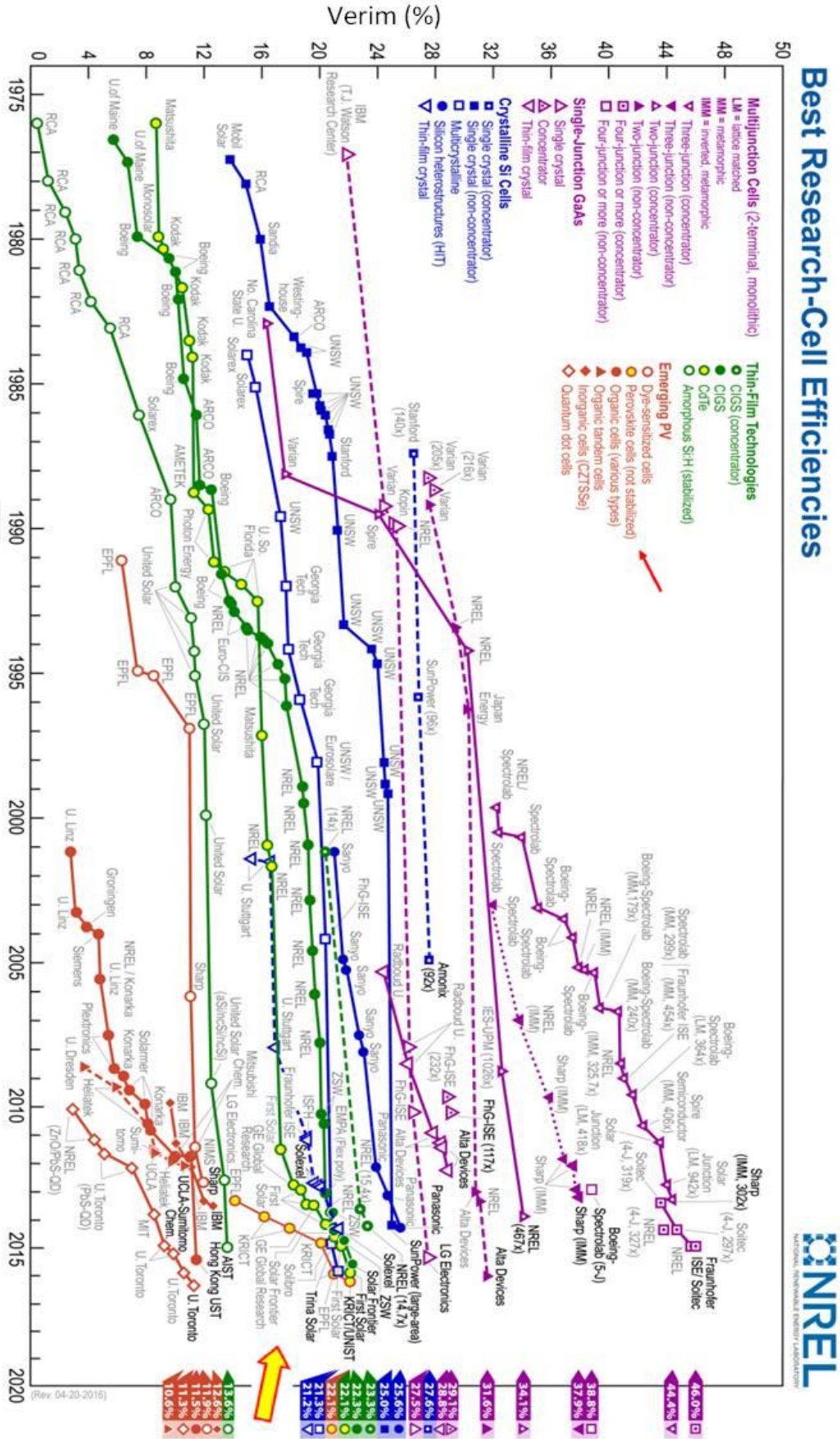


Şekil 1.4. DSSC ve Perovskit güneş pili teknolojilerinin kronolojik gelişimi (Wang *et al.* 2015)

DSSC güneş pillerindeki klasik boyar maddenin yerine yeni malzemeler bulma arayışı sonucu, Miyasaka ve arkadaşları bir yarıiletken soğurucu olan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Br}$ veya I) perovskitini kullanarak ilk perovskit güneş hücresini ürettiler ve böylece %3,8 verime sahip ilk halojenür perovskit güneş hücresi üretimi rapor edilmiş oldu (Kojima *et al.* 2009). TiO_2 üzerine bir n-tipi yarıiletken olarak yerleşen perovskit nano-kristal parçacıkların aktif bölge olarak görev yaptığı bu çalışma ile güç dönüşüm verimi daha iyi olan bir güneş hücresi üretilmiş olsa da, moleküler boylarla yapılan ve verimi %11'den fazla olan güneş hücrelerine göre (Hagfeldt *et al.* 2010) çok düşük bir verime sahipti. Bundan dolayı metilamonyum kurşun iyodür (MAI) içeren perovskit malzemelerine çok az ilgi duyuldu. Bundan iki yıl sonra Park ve arkadaşları verimi %6,5 olan ve daha kararlı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit güneş hücresi ürettiler (Im *et al.* 2011). Bu çalışma ince bir TiO_2 tabakası üzerine perovskit soğurucuların nasıl üretileceğini gösteren daha gelişmiş bir teknoloji içermektedir. Buna rağmen Park'ın bu çalışması halojenür perovskitlerin polar sıvı elektrolitlerde çözünme probleminden

dolayı, kararlı olan perovskit güneş hücrelerinin üretimine kadar önemli sayıda atıf alamayacaktı. Perovskit güneş hücresi araştırmaları %9,7 verimli ve 500 saat kararlı ilk katıhal perovskit güneş hücresinin üretilmesiyle (Kim *et al.* 2012) tetiklenmiş oldu. Sonraki çalışmalarda ise %15'lik yüksek verimler elde edilmiştir (Docampo *et al.* 2013) ki Si tabanlı olmayan organik/hibrit güneş hücresi teknolojilerinde bu değer son derece heyecanlandırıcı bir verimdi. Perovskit güneş hücrelerindeki bu inanılmaz ilerleme fotovoltaik aygıt teknolojileri tarihinde belki de en hızlı gelişmeye işaret ediyordu.

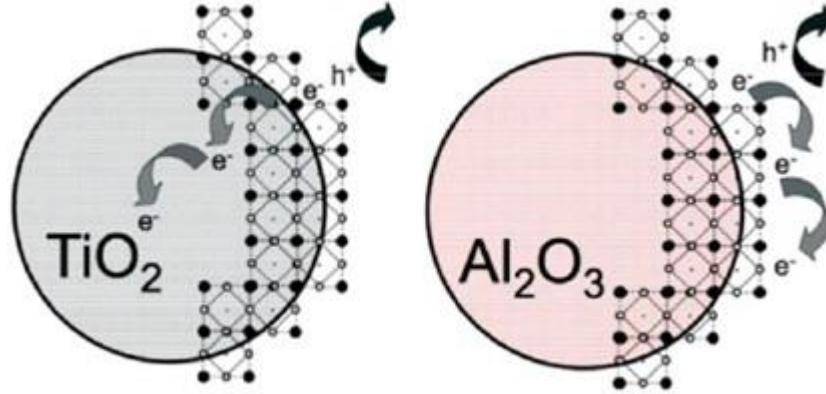
Amerika Birleşik Devletleri'ndeki ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarının (NREL) fotovoltaik merkezi verilerine göre güneş hücresi çalışmaları içerisinde güç dönüşüm verimleri en hızlı artan teknolojiyi, perovskit güneş hücresi çalışmaları kaydetmiştir. Şekil 1.5'de bu artış bariz bir şekilde görülmektedir.



Şekil 1.5. Fotovoltaik aygıt teknolojileri kronolojik verim grafiği (Anonymous 2016)

2012 yılında ilk kararlı katıhal perovskit güneş hücresinin üretilmesiyle birlikte, perovskit güneş hücresi teknolojilerinde yeni bir döneme girilmiş oluyordu (Jung and Park 2015). Zira bu çalışmadan sonra hem kararlılık probleminin yaşandığı sıvı perovskit hücrelerinden katıhal perovskit güneş hücrelerine geçiş yapılmış oldu hem de %9'u aşan verimiyle perovskit aygıtlar bir anda araştırmacıların ilgi odağı oldu. Gratzel, Park ve arkadaşlarının geliştirdiği bu teknolojiye $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ nanoparçacıklar kullanılmış ve mezo yapılı TiO_2 malzeme üzerine kaplaması yapılmıştı. Aktif tabaka olan $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ perovskitin üzerine hol taşınım tabakası olarak da iş fonksiyonu en uygun olan spiro-MeOTAD kullanılmıştı. Bu yapı perovskit güneş pilinin daha kararlı bir şekilde çalışmasını sağlıyordu (Kim *et al.* 2012). Katıhal perovskit soğurucuların boya bazlı olanlarına göre avantajı ise ince filmde daha geniş bir spektrumda daha güçlü soğurma sağlamış olmasıdır (Abrusci *et al.* 2013).

Katıhal perovskit güneş hücrelerine rağbetin artmasıyla birlikte verimlerinin daha da artırılması için çalışmalar hız kazanmış oldu. Yüklerin ayrıştığı arayüzeylerde enerji kayıplarının yaşandığı üçüncü nesil organik/hibrit güneş hücrelerinin en temel problemlerinden biri de düşük verimli olmalarıydı ve perovskit aygıtlarda da - bir hibrit yapı olarak - aynı durum söz konusuydu. Arayüzeylerdeki kayıpları azaltmak için aktif bölgede yer alan ve perovskite yardımcı görev yapan yeni malzemeler üretmek gerekiyordu. Snaith ve arkadaşları yüksek sıcaklık (500°C) gerektiren yardımcı TiO_2 yerine yalıtkan Al_2O_3 'ü (150°C) perovskit aktif tabakası ile beraber kullanıp ara-süper yapılı güneş hücresi (MSSC) adını verdikleri ve %10,9 verimle çalışan perovskit güneş hücresini üretmeyi başardılar (Lee *et al.* 2012). Al_2O_3 'lü perovskit aktif bölgesi, hem soğurucu hem de yük taşıyıcı olarak görev yapabiliyordu. Bu çalışmayla birlikte elektron üretimi ve ayrışımı için yardımcı, nanogözenekli bir TiO_2 malzemesi gerekmediği gerçeği de ortaya çıkmış oldu. Bu çalışma aynı zamanda soğurucu malzemenin optik bant aralığı ile tam güneş ışınması altında üretilen açık devre voltajı (V_{oc}) arasındaki fark ile ölçülen enerji kaybının çok az olduğu bir çalışmaydı ve perovskit güneş hücreleri için bu durum gelecek vadede bir buluş olmuştu (Kim *et al.* 2012).



Şekil 1.6. Perovskit güneş hücrelerinde TiO_2 yerine Al_2O_3 kullanarak, DSSC'deki gibi yardımcı TiO_2 bölgesine ihtiyaç olmadığını gösteren ilk çalışmanın şematik gösterimi (Kim *et al.* 2012)

Yine Snaith ve arkadaşları bir yıl sonra yaptıkları bir çalışmada Perovskit'in elektron kadar holleri de taşıyabildiğini gösterdiler ve %12,3'lük bir güç dönüşüm verimine ulaştılar. Bu çalışmanın asıl heyecan verici tarafı, bir güneş hücresinin çalışması için gerekli en önemli üç operasyon olan, (i) ışığın soğurulması, (ii) yüklerin ayrışması ve (iii) en az kayıpla elektron ve hollerin iletimi olaylarını tek başına gerçekleştiren çözelti bazlı ve düşük sıcaklık prosedürüne sahip bir soğurucu üretilmesiydi (Ball *et al.* 2013). Yani perovskitler elektron kadar holleri de taşıyabiliyorlardı ve yapıları klasik organik güneş pillerinden çok farklıydı. Bu çalışmayla organik güneş hücrelerinin çözelti bazlı üretim kolaylığına sahip ancak yüklerin üretimi ve ayrışması için OPV gibi iki ayrı malzemeye ihtiyaç duymayan bir yapı öngörülüyordu.

Perovskit güneş hücreleri için 2013 yılındaki tek önemli çalışma perovskitlerin elektron ve holleri taşımasıyla ilgili keşif değildi. 2013 yılı, ayrıca, kaplama yöntemleri açısından da büyük ilerlemelerin kaydedildiği bir yıl oldu ve tek aşamalı kaplama yöntemi yerine, ardışık katmanlı üretimin ilk çalışmaları rapor edildi (Wang *et al.* 2015). Burschka ve Gratzel, PbI_2 katmanı üzerine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 'ın kaplandığı ardışık kaplama yöntemini öne sürerek %15 verim değerine ulaştılar (Burschka *et al.* 2013).

Yine aynı yıl, perovskit heteroeklem üretmek için geliştirilen ilginç bir yöntem de buhar kaplama yöntemi idi. Liu ve arkadaşları buhar kaplama (termal kaplama) yöntemiyle

planar heteroeklem yapıda perovskit güneş hücresi üretilebileceğini gösterdiler ve %15,4 güç dönüşüm verimi elde ettiler (Liu *et al.* 2013).

Perovskit malzemelerin ilginç bir özelliği de çok çeşitli türevlerinin üretilmesine imkân vermesiydi ve araştırmacılar sürekli yenilikler deniyorlardı. Örneğin perovskit güneş hücrelerinin ilk yıllarında kullanılan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ tuzu yerine artık sadece iyodür barındıran $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) çok yaygınlaşmıştı. Daha sonraları ise iyodürle birlikte farklı halojenürlerin farklı katkılarda soğurucu malzemeye girmesiyle ilginç sonuçlar elde edildi. Noh ve arkadaşları (2013) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ (10–15%Br) soğurucu perovskiti ve hol taşınım tabakası olarak da poly-triarilamin kullanarak önemli bir gelişme kaydettiler ve %16,2'lik bir güç dönüşüm verimine ulaştılar.

2014 yılı da perovskit güneş hücrelerinin verimi ve yeni kaplama yöntemleri açısından parlak bir yıl oldu. Kore Kimyasal Teknoloji Araştırma Enstitüsü (KRITC) araştırmacılarından bir grup %17,9'luk güç dönüşüm verimine sahip perovskit güneş hücresini ürettiklerini iddia ettiler (Jung and Park 2015) ve bu sonuçlarını Amerika'da bulunan Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarına (NREL) tescil ettirdiler.

Aynı yıl, California Üniversitesi-Los Angeles (UCLA)'dan Yang Yang ve grubu, perovskit güneş hücrelerindeki taşıyıcı karakteristiklerini geliştirmek için uzun uğraşlar verdikten sonra %19,3 verime sahip perovskit güneş hücresi ürettiler. Bu verime ulaşmak için geliştirdikleri teknoloji ise taşıyıcı konsantrasyonunu iyileştirmek için ITO tabakasının iş fonksiyonunu düşürmek ve elektronların taşındığı kanalları iyileştirmek için de TiO_2 elektron taşınım tabakasına Yttrium (Y) katkılanıyordu (Zhou *et al.* 2014). Yang Yang ve grubunun ulaştığı bu başarı esasında, perovskit güneş hücreleri için bir altın dönemi işaret ediyordu. Zira daha önce hiçbir fotovoltaiik soğurucu teknolojisi bu kadar kısa sürede bu kadar hızlı bir ilerleme gösterememişti (Wang *et al.* 2015). Yang Yang'ın bu başarısıyla elde ettiği verim değeri fotovoltaiik aygıtlar sahasında epey ses getirmişti. Perovskit güneş hücrelerinin başarıları bu çalışmayla son bulmuyor; rekor verim değerleri gelmeye devam ediyordu. 2014 yılında Koreli bilim adamları tam kararlı olmayan %20,1 verim değerine sahip perovskit güneş hücresi rapor

ettiler (Anonymous 2016). 2015 yılında ise Gratzel ve arkadaşları, İsviçre EPFL laboratuvarındaki çalışmaları sonucu %21 verimle elektrik üretebilen perovskit güneş hücresi üretmeyi başardılar (Saliba *et al.* 2016).

Çok yakın bir zamanda, 2016 yılının Mart ayında, Koreli bilim adamları yine büyük bir başarıya imza attılar. Kore Bilim ve Teknoloji Üniversitesi ile Ulsan Ulusal Bilim ve Teknoloji Enstitüsünden bilim adamları, ortak çalışmaları sonucu güç dönüşüm verimi %22.1 olan perovskit güneş hücresini rapor ettiler (Zhu and Zhou 2016). Bu sonuçla, Koreli bilim adamları perovskit güneş hücrelerinde rekoru elinde bulunduruyordu ancak bu durum uzun sürmedi. Zira 2016 yılı Nisan ayında Hong Konglu bilim adamları Perovskit-Silisyum tabanlı tandem güneş hücresini %25,5 verimle çalıştırmayı başardılar (Surya 2016). Hong Konglu bilim adamlarının başarısı üç yeni gelişmeden kaynaklanıyordu: Bunlardan ilki filmlerdeki perovskit kusurlarını en aza indirmek için kuru oksijen altında düşük sıcaklık tavlama içeren bir kimyasal süreçti. Ekip ikinci olarak, perovskit tabakası altında bulunan Silisyum bölgeye ışığın tamamıyla ulaşmasına imkân veren tam geçirgen molibdenum(3)oksit/altın/ molibdenum(3)oksit tabakasını optimum kalınlıklarla büyütmeyi başardılar ve böylece tandem aygıttaki her iki hücreye ışığın ulaşmasını sağlayacak bir yapı geliştirmiş oldular. Son olarak da güneş panelinin en üstüne özel kaplama yaparak güneş ışığının en verimli şekilde hücrede toplanmasını sağladılar. Hong Konglu grubun rapor ettiği bu hücre, halojenür perovskit tabanlı rekor güneş hücresi verimleri konusunda en güncel sonucu vermektedir.

Perovskit güneş hücreleri bu verimlerinden ötürü geleceğin fotovoltaik teknolojisi olarak görülmektedir. Ancak tüm bu gelişmelerle birlikte perovskit soğuruculu güneş hücreleri, teknolojik ve endüstriyel olarak sahaya sürülebilir olmak için aşılması gereken önemli kusurlara sahiptirler. Bu dezavantajlı durumlardan bazıları, neme karşı aşırı duyarlı olmaları ve bundan dolayı uzun süre kararlı olmamaları (Park 2015, Docampo and Bein 2016); aynı kararlılıkla aygıtların tekrarlanabilir olmaması (Zuo and Ding 2014); aygıt çalışırken kristal faz geçişlerinin yaşanması (Baikie *et al.* 2013), aygıtın en çok çalıştığı sıcaklık aralığı olan 54-57°C arasında kristal yapılar arasında

geçişlerin ve kaymaların gözlenmesi (Binek *et al.* 2015); aygıt operasyonunda yaşanan histerisis (Snaith *et al.* 2014); kurşun (Pb) gibi bazı toksik materyaller içermesi (Hao *et al.* 2014; Noel *et al.* 2014) ve hol taşınım malzemelerinin çok pahalı olması (Petrus *et al.* 2015) gibi durumlardır. Bu dezavantajlı durumlardan özellikle de tekrarlanma (reproducibility) ve kararsızlık (non-stability) halleri, perovskit aygıtların gelecek adına en önemli problemlerindendir. Zira yapılan aygıtlar aynı kararlılıkla tekrar üretilebilir ve uzun süre kararlılığını sürdürebilir olmazsa katma değere sahip bir endüstriyel ürün olması imkânsızdır (Ali *et al.* 2016).

Bu tez çalışmasında halojenür perovskit güneş hücrelerinin tekrarlanma ve kararlılık problemlerine çözüm olarak geliştirilen ardışık katmanlı katkılı perovskit soğuruculu güneş hücrelerinin üretimi ve karakterizasyonları üzerinde durulmaktadır. Ayrıca, kararsız metilamonyumiyodür (MAI)'lü perovskit malzemelerine alternatif olarak, daha uzun süre kararlı ve yüksek V_{oc} gerilimi ile çalışan özgün perovskitin (etilendiamonyumdiiyodür (EDDI)) üretimi; yapısal, optik ve elektronik karakterizasyonları sunulmaktadır.

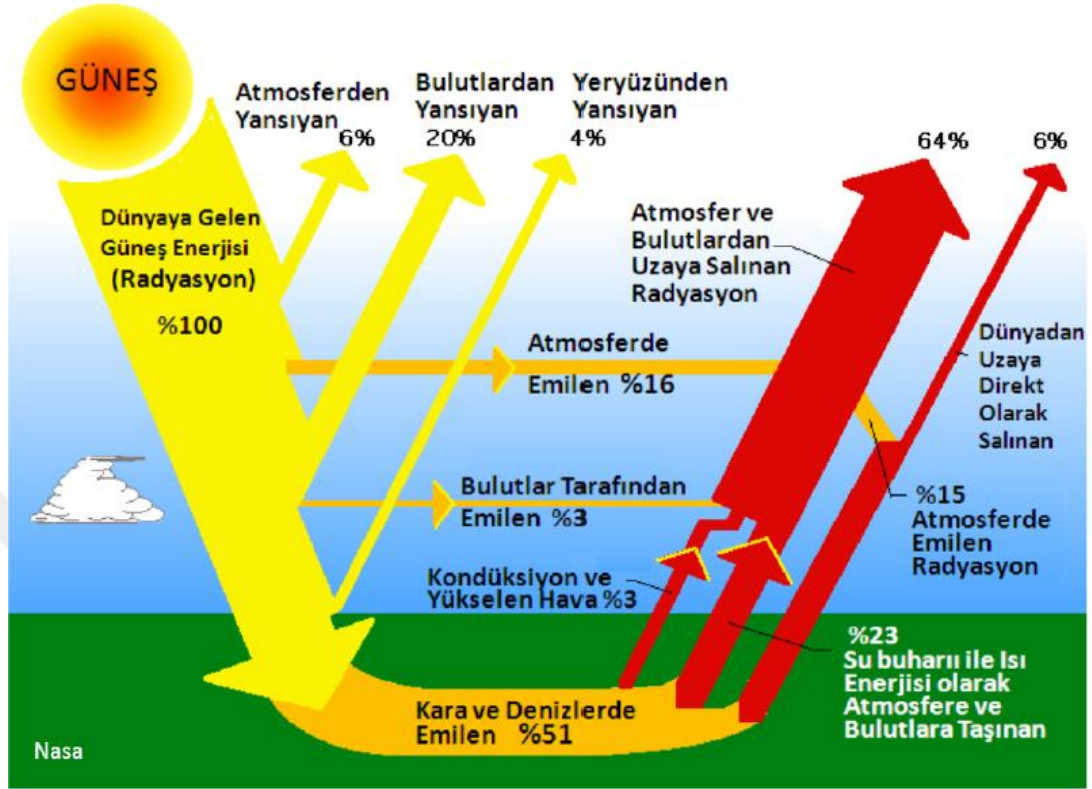
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Güneş ve Işık

2.1.1. Enerji kaynağı olarak güneş

Geçmişte ve günümüzde yararlandığımız tüm enerjilerin kaynağı Güneştir. Bizim için bu kadar önemli olan Güneş ancak son yüzyılda insanoğlu tarafından tanınmaya ve enerjisi daha verimli kullanılmaya başlanmıştır. Güneşi daha yakından inceleyecek olursak, onun esasında bir katı ya da sıvı değil, çekirdeğindeki sıcaklığı-hidrojen den helyuma dönüşen füzyon reaksiyonlarından dolayı-20.000.000 K olan bir gaz kütlesi olduğunu görürüz. Termonükleer bir reaktör olan güneşten çeşitli dalga boylarında (62 MW/m^2) enerji yayılmakta ve güneşin bütün yüzeyinden yayılan enerjinin sadece iki milyarda biri yeryüzüne gelmektedir. 150 milyon km yol kat ederek Güneşten Dünyaya gelen enerji, Dünyada bir yılda kullanılan enerjinin yaklaşık 15 bin katıdır (Anonim 2009).

Bu denli büyük bir enerji kaynağı olmasına karşın, dünya üzerine gelen güneş ışınlarının tamamı yeryüzü tarafından soğurulmaz. Bu ışınların bir bölümü atmosfer tarafından soğurulurken bir bölümü bulutlardan geri yansımaktadır (Tunç 2009). Bu nedenle, yeryüzündeki herhangi bir noktaya düşen güneş ışınımı hesaplanırken bu soğurmalar ve yansımalar hesaba katılarak değerlendirme yapılmaktadır. Örneğin bir fotovoltaik aygıtı düşen güneş ışığı miktarı için söz konusu bu hesaplamalar son derece önem arz etmektedir. Bu konuyla ilgili detaylı bilgi güneş ışınımı ve spektrumu bölümünde verilecektir.



Şekil 2.1. Yeryüzüne ulaşan güneş ışınlarının atmosferde saçılma ve soğurma yüzdelerini veren şematik gösterim (Tunç 2009)

Sonuç olarak güneş enerjisi; potansiyeli, kullanım kolaylığı, temizliği, yenilenebilirliği ve çevre dostu olması gibi nedenler ile diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha kolay bir şekilde yaygınlaşabilecek durumdadır. Diğer enerji kaynaklarına göre kurulum maliyetlerinin yüksekliği, düşük verim, düşük kapasite faktörü ve benzeri bazı teknolojik ve ekonomik zorlukların aşılması, güneş enerjisini gelecekte daha da cazip hale getirecektir.

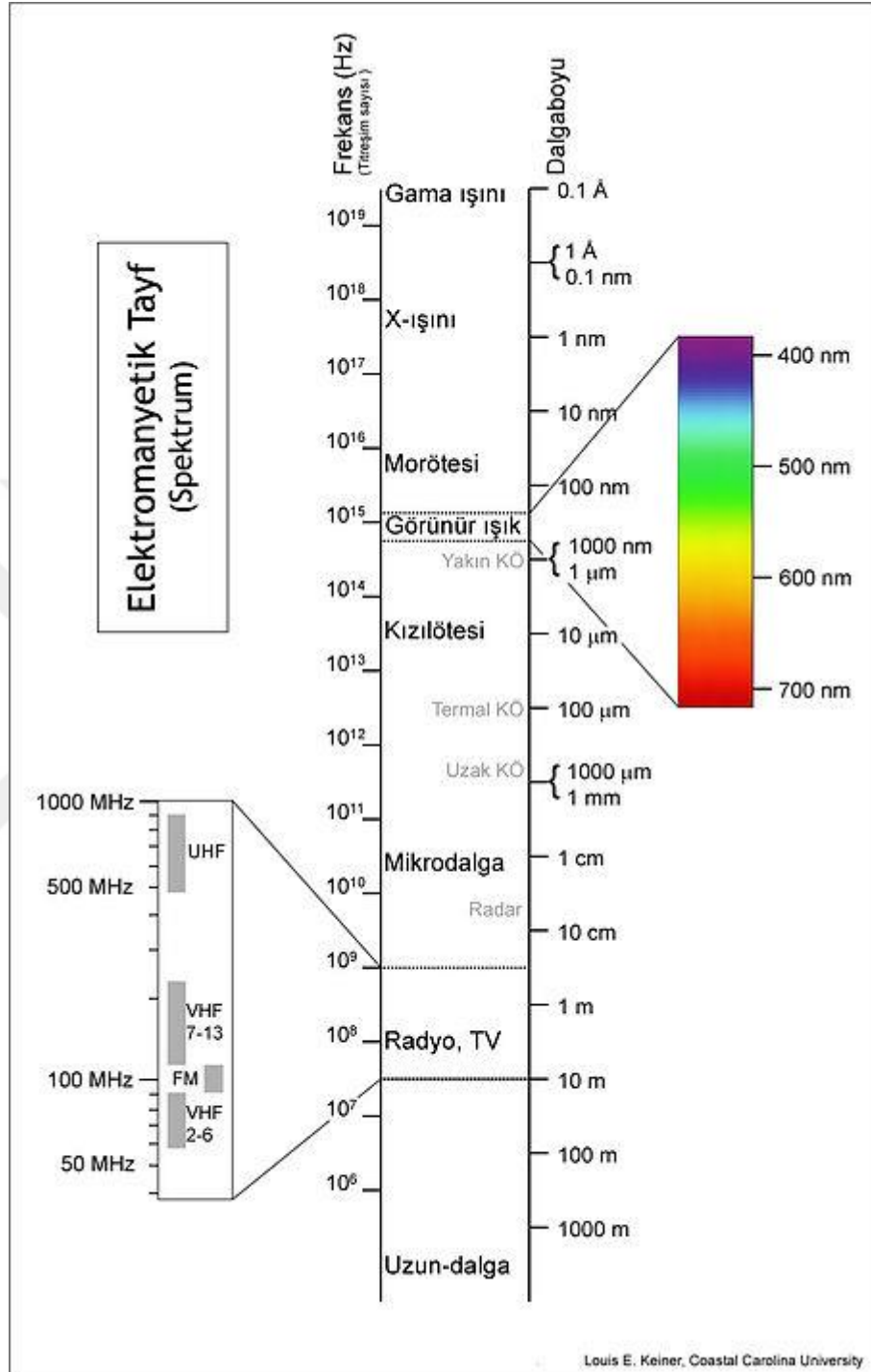
2.1.2. Güneş ışınımı ile ilgili kavramlar

Bu çalışma fotovoltaik aygıt çalışmalarıyla ilgili olduğu için güneş enerjisi denildiğinde, güneş ışığından elektrik üretimi kastedilmektedir. Bu nedenle güneş ışığı ile ilgili kavramların açıklanacağı bu bölümde bir fotovoltaik aygıtta ulaşan güneş ışığının (ya da güneş benzetimi ışığının) fiziksel özellikleri üzerinde durulacaktır.

2.1.2.a. Işıık

Görme duyusunu sağlayan her türlü ışık olarak tarif edilmiştir. Günlük hayatta algıladığımız ve bildiğimiz ışık, elektromanyetik ışmanın bir bölümüdür. Güneşten Dünyamıza gelen ışık elektromanyetik ışmanın bir çeşididir ve sadece 400 ile 700 nm aralığındaki bölgesi görünür ışımadır. Elektromanyetik ışık spektrumu 10 ile 10^{-12} m aralığındaki tüm dalga boylarına sahip ışıkları kapsamaktadır (Serway and Beichner 2011).





Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum

2.1.2.b. Foton

Max Planck'ın kuantum kavramı üzerine Einstein'in geliştirdiği teoriye göre, ışık enerjisi küçük enerji paketçikleri halinde yayılmaktadır ve bu paketçiklere foton denir (Serway and Beichner 2011). Einstein'a göre fotonun enerjisi elektromanyetik ışımının frekansı ile doğru orantılıdır ve

$$E = hf \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. Bu denklemde E , fotonun enerjisi; f , fotonun sahip olduğu frekans ve h ise Planck sabitidir. Değeri $6,626 \times 10^{-34}$ joule.s'dir. Eğer fotonu sahip olduğu frekans ile değil de dalga boyu ile tanımlamak istersek (2.1) denklemi

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

olarak alınabilir. Burada c ışık hızı (299.792.458 m/s), λ ise dalga boyudur. Eğer Planck sabiti eV cinsinden alınırsa $4.135667516(91) \times 10^{-15}$ eV olur. Herhangi bir malzemeye gelen ışığın enerjisini hesaplamada pratiklik olması açısından eğer uzunluk "nm" cinsinden alınırsa fotonun enerjisi yaklaşık olarak;

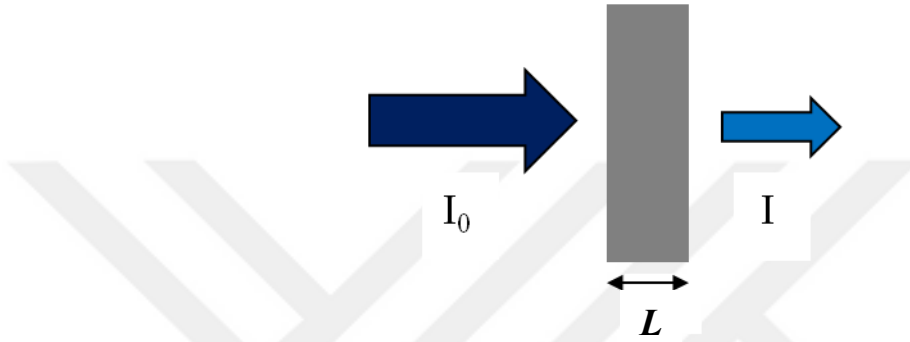
$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.3)$$

denklemiyle hesaplanabilir ve sonuç eV cinsinden bulunur. Bu hesaplama, ışığın ulaştığı malzemenin bant aralığını hesaplamada kolaylık sağlamaktadır.

2.1.2.c. Geçirgenlik ve Soğurma

Bir malzemeye düşen ışığın, malzemeyle etkileşimi 3 farklı şekilde meydana gelir. Işık bu malzemedan ya geri yansır, ya içinden geçer ya da içinde soğurulur. Gelen ışığın

malzemenin içinden geçmesi durumuna **geçirgenlik** ya da transmisyon denir. Her ne kadar bu durumda malzemenin içinden geçip gittiği söylene de gelen ışının enerjisinin bir kısmı malzemede her zaman soğurur. Dolayısıyla geçirgenlik ile soğurma arasında bir ilişki vardır. Geçirgenlik, malzemedan geçen ışık şiddetinin gelen ışığın şiddetine oranıdır.



Şekil 2.3. Malzemeye gelen ışık ile geçen ışığın şematik gösterimi

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere “I” geçen ışının şiddeti ve “I₀” gelen ışının şiddetidir. Geçirgenlik ise

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilir. Soğurma (absorbans) ise geçirgenliğe nispetle tarif edilir ve gelen ışının enerjisinin geçen ışının enerjisine oranının logaritmasıdır. (2.4) denkleminde devam edilirse, soğurma

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir ve birimsizdir.

Bir malzemenin ışığı soğurması için gelen ışığın enerjisinin, malzemenin bant aralığından daha fazla olması gerekir. Herhangi bir malzemenin bant aralığı, dalgaboyuna bağlı soğurma grafiğinden elde edilebilir. Soğurma grafiğinden elde edilen verilerle Kubelka Munk (K-M) fonksiyonu elde edilebilir. (K-M) fonksiyonunun, gelen ışığın enerjisine bağlı grafiğiyle malzemenin bant aralığı E_g bulunabilir. K-M fonksiyonu;

$$[F(R)hv]^{\frac{1}{p}} = A(hv - E_g) \quad (2.6)$$

$$[F(R)hv]^{\frac{1}{p}} = \alpha hv^{\frac{1}{p}} \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır (Lin *et al.* 2006). (2.7) denkleminde α , malzemenin molar soğurma katsayısıdır. p indisi ise, soğurma işleminin türüyle ilgili bir parametredir ve direk geçişlerde $\frac{1}{2}$, indirek geçişlerde 2 alınır (Im *et al.* 2012). Geçirgenliğin logaritmik ifadesinden yararlanılırsa soğurma katsayısı;

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha L} \quad (2.8)$$

$$\frac{I_0}{I} = e^{\alpha L} \quad (2.9)$$

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha L \quad (2.10)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) 2,303 = \alpha L \quad (2.11)$$

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)2,303}{L} \quad (2.12)$$

$$\alpha = \frac{A*2,303}{L} \quad (2.13)$$

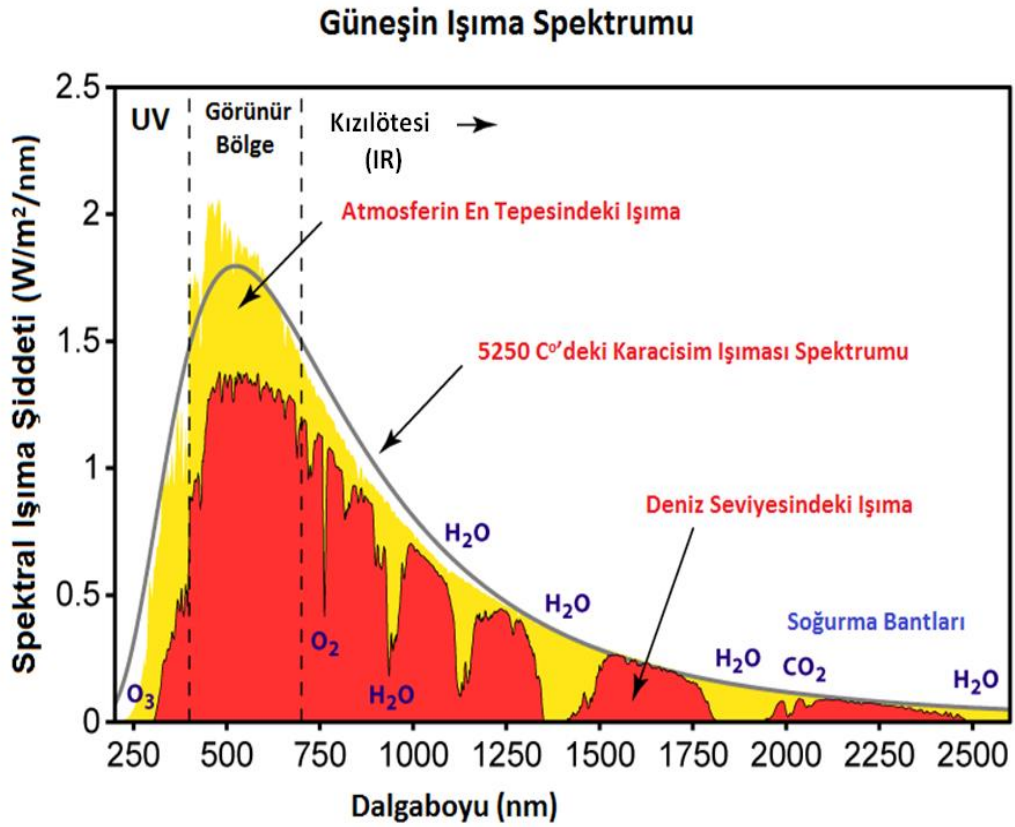
olarak bulunur. Denklem (2.13)'de A malzemenin soğurma şiddeti; L ise kalınlığıdır ve birimi nm olarak alınır. Malzemenin soğurma katsayısı α , denklem (2.13) ile bulunduktan sonra, $\alpha h\nu^{\frac{1}{p}}/h\nu$ grafiği çizilip, $\alpha h\nu^{\frac{1}{p}}$ değeri soğurmanın başladığı lineer bölgede fit edildiğinde E_g bant aralığı bulunur.

2.1.2.d. Işıma şiddeti

Işıma şiddeti (solar irradiance), güneşten gelen ışıklardan dolayı bir cisim üzerindeki ışımaya gücü yoğunluğu olarak tarif edilir. Birimi W/m^2 'dir. Dünya Güneş'ten ortalama 15×10^{10} m uzaklıktadır ve Dünya'daki (atmosfer yüzeyinde) ortalama ışımaya şiddeti $1,36$ kW/m^2 'dir. Bu değer, atmosferin dış sınırındaki ışımaya şiddeti değeridir ve Güneş ışınlarının dik geldiği Ekvatorun üzeri esas alınmıştır. Farklı kaynaklarda $1,35$ olarak da alınan bu değer aynı zamanda güneş sabiti olarak ışımaya şiddeti hesaplamalarında kullanılır.

Belli bir dalga boyu aralığındaki ışımaya şiddeti de “spektral ışımaya şiddeti” olarak ifade edilir. Spektral ışımaya şiddetinin (Spectral Irradiance) birimi $W/(m^2nm)$ 'dir. Güneşten gelen ışımaya şiddeti, her dalga boyunda aynı değildir ve dalga boyuna göre siyah cisim ışımaya spektrumuna benzeyen bir dağılım gösterir. Bu dağılım atmosferik etkilerden dolayı Güneş'ten Dünya'ya ulaşan ışımaya spektrumu ile aynı değildir. Bu durum, fotovoltaik hücre karakterizasyonlarında, aygıtı düşürülen güneş benzetimi ışığın, güneşin yeryüzündeki ışımaya spektrumuna uygun olarak kalibrasyonunun yapılmasını gerektirir. Bundan dolayı güneş ışımaya spektrumu detaylı olarak incelenmelidir.

Şekil 2.4'de Güneş'ten gelen ışınların dalga boyuna karşılık spektral ışıma spektrumu görülmektedir. Sarı ile görülen bölge atmosferin en tepesindeki ışımayı gösterir. Kırmızı olan bölge ise deniz seviyesindeki ortalama ışımadır. Bu iki bölge arasındaki farktan da anlaşılacağı üzere, atmosferin dışındaki ışıma ile atmosferde kısmen soğurulduktan ve kısmen de saçıldıktan sonraki ışıma aynı değildir ve ikinci durumdaki ışıma şiddetinde bazı kayıplar söz konusudur. Özellikle görünür bölge olarak gösterilen ışıma spektrumuna bakıldığında güneşten gelen ışık şiddetinin büyük oranda kaybedildiği görülür ki bu durumun dünya üzerindeki yaşam için katkısı yadsınamaz bir gerçektir.



Şekil 2.4. Güneşin ışıma spektrumu

400 nm'den küçük olan bölgelere baktığımızda – ki bu bölge morötesi (UV) bölgesidir – sarı bölgenin kırmızıya göre daha yoğun olduğunu görürüz. Bu da yeryüzündeki yaşam için zararlı olan UV ışınlarının büyük bir kısmının ozon tabakasında emildiğini gösterir.

Şekilde, deniz seviyesindeki solar spektrumun içlerine doğru inişler görülmektedir. Bu derin inişler o bölgedeki ışımaya şiddetinde azalma olduğuna işaret eder. Örneğin 750 nm civarındaki ince kayıp atmosferdeki oksijen (O_2) tarafından soğurulan ışımaya gösterir. Bu ince ve derin kayıptan daha geniş olan sarı renkli inişler de atmosferdeki su buharı (H_2O) tarafından soğurulan bölgeleri gösterir. Şekilden de görüleceği üzere atmosferde kaybedilen ışımanın büyük bir kısmı su buharı tarafından soğurulmaktadır. Çok daha büyük dalga boylarında, kısmen karbondioksit (CO_2) tarafından soğurulan ışımaya da söz konusudur.

Güneşin ışımaya spektrumundan da görüleceği üzere güneşten dünyamıza ulaşan ışık şiddetinin hepsi yüzeye ulaşmaz ve atmosferde soğurulur. Güneş ışığının atmosferde katettiği mesafeye bağlı olarak ışımaya şiddeti değişiklik gösterir. Atmosferdeki ışımanın aldığı yol, mevsimden mevsime değiştiği gibi gün içinde de değişmektedir. Dolayısıyla dünya üzerinde herhangi bir yerdeki güneş ışımaya şiddeti günün her saati aynı değildir. Işımayı etkileyen en önemli faktörlerden biri, ışımanın atmosferde katettiği mesafedir.

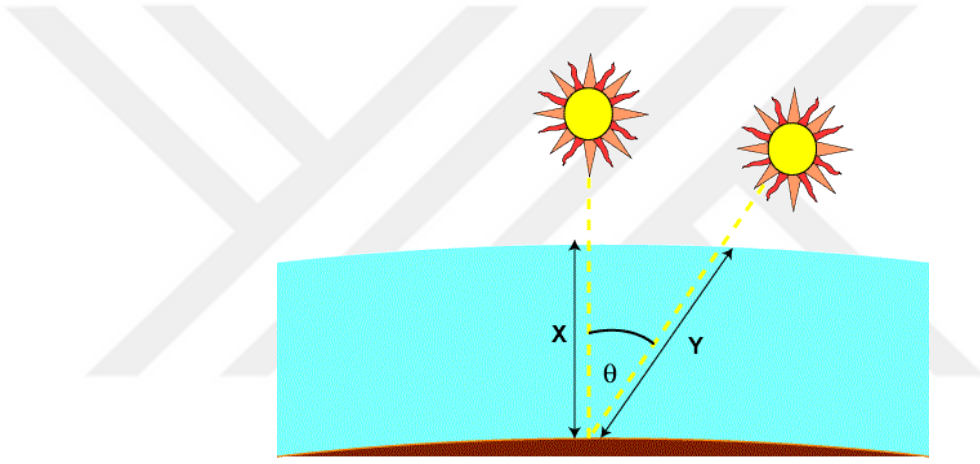
2.1.2.e. Atmosferik mesafe (Air mass)

Atmosferik mesafe (AM), yeryüzünde herhangi bir yerdeki ışımaya şiddetini etkileyen önemli faktörlerden biridir ve fotovoltaik aygıt karakterizasyonlarında dikkate alınması gereken bir kavramdır. Zira atmosferin dışında ölçülen bir güneş hücresi ile deniz seviyesinde ölçülen bir güneş hücresinin fotovoltaik parametre değerleri, atmosferik etkilerden dolayı aynı olmayacaktır.

Atmosferik mesafe, atmosfere girip dünya yüzeyine ulaşan ışığın, zenit doğrusuyla yaptığı açı ile normalize edildiği katsayısıdır. Atmosferik mesafe bir normalizasyon katsayısıdır ve ışığın atmosferdeki gaz ve toz bulutları tarafından soğurulması sonucu kaybedilen ışımaya şiddetini ölçmede kullanılır. Matematiksel tanımı şu şekilde ifade edilir.

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.14)$$

Bu denklemde θ , yer yüzündeki bir noktaya doğrusal bir şekilde gelen güneş ışınının (Şekil 2.5'deki y doğrusu), zenit doğrusuyla (Şekil 2.5'deki x doğrusu) yaptığı açıdır ve bu durum şematik olarak Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Zenit doğrusu yeryüzündeki herhangi bir nokta ile o noktanın düşey doğrultusunda yerküreyi dik kesen noktayı birleştiren doğrudur. Bu iki doğru arasında kalan ve denklemde θ olarak verilen açı da Zenit açısı olarak tabir edilmektedir.

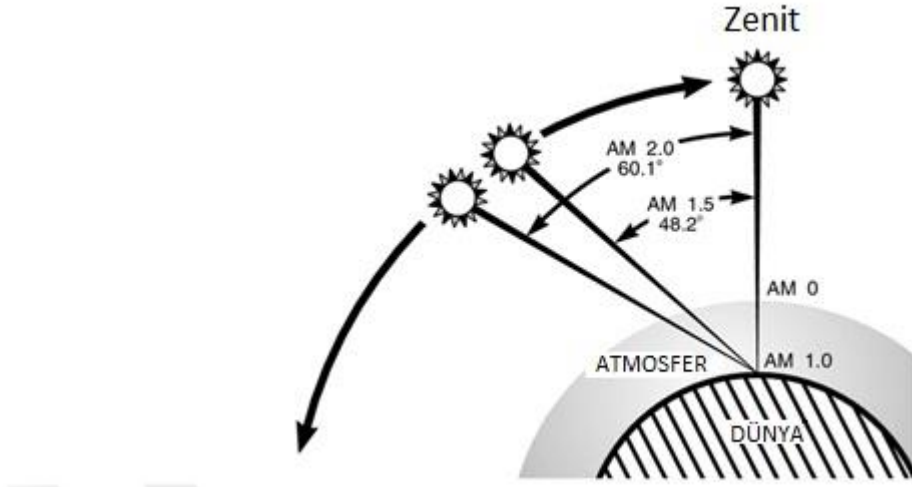


Şekil 2.5. AM'deki θ açısını tarif eden şematik gösterim

Güneşin Dünya üzerindeki konumuna göre θ açısı ve dolayısıyla AM değeri değişecektir. Çizelge 2.1'de θ açısına karşılık AM değerleri ve Şekil 2.6'da bu farklılığın şematik gösterimi verilmektedir.

Çizelge 2.1. Zenit açısına karşılık AM değerinin değişimi

θ	AM
0	1
45	1,41
48,2	1,5
60	2



Şekil 2.6. Farklı θ açılarında AM değerleri

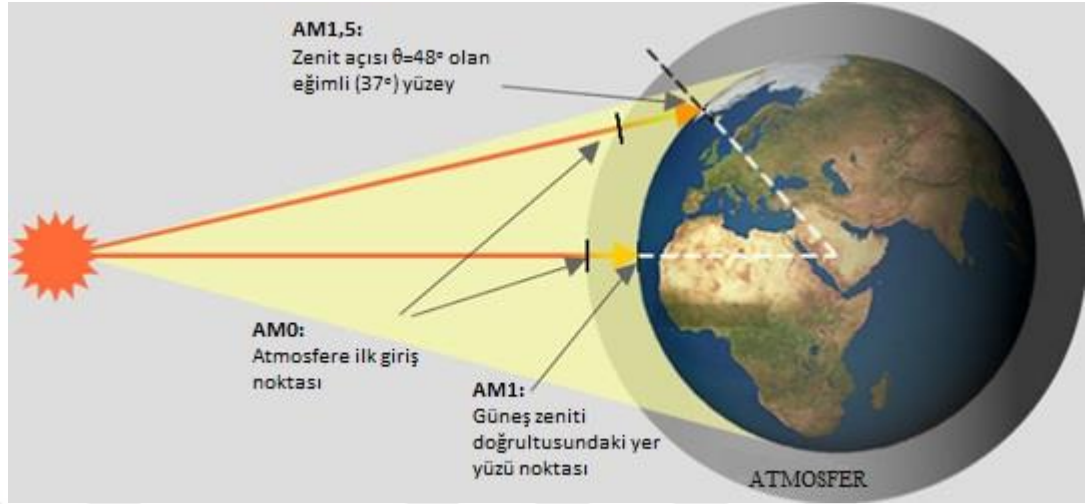
Güneş ışınlarını ünyaya olan uzaklığından dolayı sonsuzdan gelen ışık olarak değerlendirirsek paralel ışın demetleri halinde atmosfere ulaşacaktır. Güneş sabiti olan $1,36 \text{ kW/m}^2$ ışınma şiddetinin ölçüldüğü ve ışığın tam dik olarak geldiği ekvator üzerindeki atmosfer dışı AM değeri “0” olarak alınır. Dik gelen bu ışığın dünya yüzeyindeki AM değeri;

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (2.15)$$

$$AM = \frac{1}{\cos(0)} \quad (2.16)$$

$$AM = 1 \quad (2.17)$$

olarak bulunur ve buradaki ışınma şiddeti – sadece doğrudan gelen ışımadan – $0,947 \text{ kW/m}^2$ dir.



Şekil 2.7. Dünya üzerindeki farklı noktalarda ölçülen AM değerleri

Atmosferik mesafenin güneş ışınım spektrumu ve ışınım şiddeti üzerinde önemli etkileri söz konusudur. Atmosferik mesafe normalizasyonu yapılmamış bir güneş hücresi karakterizasyonu yanlış sonuçlar doğuracaktır. Bir güneş hücresinin çalışma verimi ışığın spektrumuna ve şiddetine bağlıdır. Dünyanın her tarafında yapılacak güneş hücresi ölçümlerinin güvenilirlik ve geçerliliğini kıyaslayabilmek için gerek atmosfer dışında gerekse de dünya yüzeyinden geçerli olan standart ışınım ve ışık şiddeti değerleri tanımlanmıştır.

Dünya yüzeyindeki standart ışınım spektrumu AM 1,5G ya da AM1,5D olarak alınır. Buradaki G değeri “global” yani küresel ışınım spektrumu, D ise “direk” yani doğrudan ışınım spektrumunu ifade eder. Dünya atmosferine giren ışınımın %18’i soğurulma, %10’u da saçılmada kaybolur. Doğrudan ışınımada toplamda %28 bir kayıp söz konusudur. Dolayısıyla AM0 spektrumu %28’lik kayıpla ele alındığında AM1,5D ışınım spektrumu elde edilir.

Global ışınım, atmosferdeki saçılmadan gelen katkılardan dolayı doğrudan ışınım şiddetinden daha fazladır ve;

$$I_G = 1,1xI_D \quad (2.18)$$

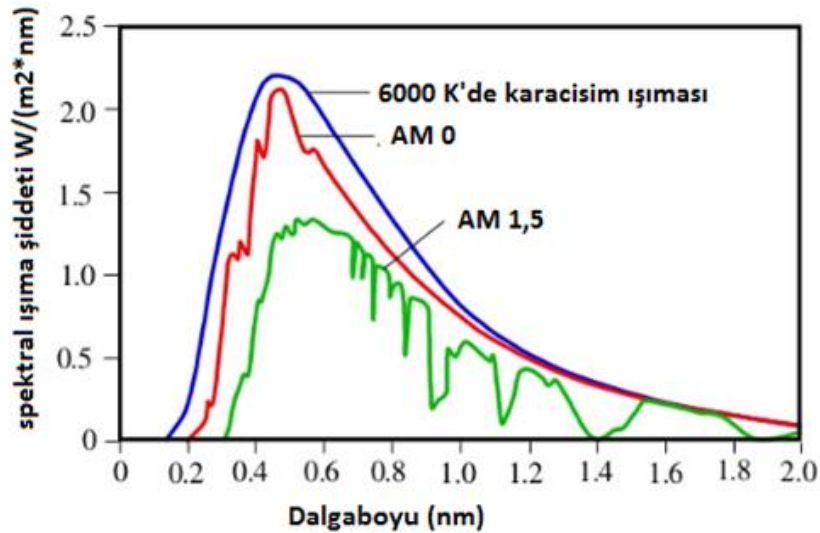
olarak verilir.

Yeryüzünde, çeşitli AM değerlerindeki ışıma şiddeti büyüklükleri aşağıdaki çizelgede görülebilir.

Çizelge 2.2. Çeşitli AM değerlerine karşılık ışıma şiddeti

AM değeri (D)	İşıma şiddeti (W/m ²)
0	1353 W/m ²
1	947 W/m ²
1,5	846 W/m ²

Bu çizelgeden de görüldüğü üzere, AM değeri arttıkça ışıma şiddeti azalmaktadır. Işıma spektrumundaki bu değişim Şekil 2.8’de görülebilir.



Şekil 2.8. AM0 ve AM1,5'e ait spektral ışıma şiddeti eğrileri

Eğer atmosferdeki %10'luk difüzyon etkisi de katılırsa ışımaya şiddeti %10 oranında artacaktır. AM 1,5 G'deki ışımaya şiddeti değeri;

$$\begin{aligned} AM &= 1,1 \times 846 \\ AM &= 930 \text{ W/m}^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

olacaktır. Bu değer hesaplama kolaylığından dolayı 1000 W/m^2 'ye normalize edilmiştir. 1000 W/m^2 ışımaya şiddeti “bir güneş ışınması” olarak tarif edilir ve güneş hücresi karakterizasyonu için uluslararası bir standarttır. Bundan dolayı güneş hücresi karakterizasyonu için kullanılan güneş simülatörü lambaları 1000 W/m^2 değerine kalibre edilmiştir. Eğer kalibrasyonu yapılmış değilse mutlaka bir referans hücre ile kalibrasyonu yapılmalıdır.

2.2. Fotovoltaik Aygıt Teknolojisi

Fotonların enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi işlemi **fotovoltaik dönüşüm** olarak adlandırılmaktadır. Fotovoltaik dönüşüm yapabilen elektronik aygıtlara da **fotovoltaik aygıt** ya da **güneş hücresi** tabiri kullanılmaktadır. Bu bölümde fotovoltaik aygıtlarla ilgili kavramlardan ve çalışma prensiplerinden bahsedilecektir.

2.2.1. Fotovoltaik hücre yapıları ve çalışma prensipleri

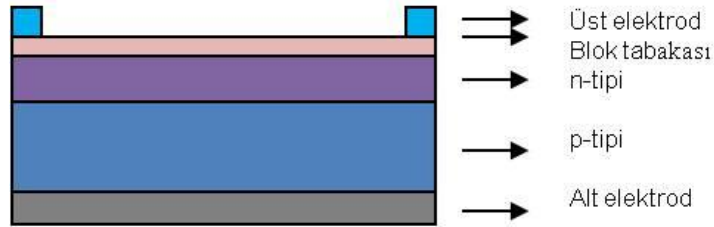
Giriş bölümünde de ifade edildiği üzere çok çeşitli fotovoltaik hücre yapıları olsa da, bu bölümde hem genel bir yapı olduğu, hem de perovskit güneş hücrelerinin yapılarına benzerlik gösterdiği için klasik eklemlerle bir güneş hücresi ele alınacaktır.

Fotovoltaik hücre veya güneş hücresi, en genel ifade ile güneş ışığını direkt olarak elektriğe dönüştüren elektronik bir aygıttır. Güneş hücresi üzerine düşen ışık, elektrik gücü vermesi bakımından hem bir gerilim farkı hem de bir akım oluşturur. Güneş ışığından elektrik elde etme işleminde, ışığın soğurularak bir elektronun daha üst bir

enerji seviyesine çıkarılması ve bu yüksek enerjili haldeki elektronun güneş pilinden dış devreye hareket etmesi gerekmektedir. Bu durumda bu elektron enerjisini dış devrede dağıtarak güneş hücresine geri döner.

Bir güneş hücresinin çalışmasında; 1) yansıtıcı olmayan tabaka üzerine düşen ışık etkisi ile elektron-hol çiftleri oluşturulur. Aygıt üzerine düşen fotonların etkisi yasak enerji aralığından daha büyük olduğu zaman elektron-hol çiftlerini oluştururlar. 2) Akım etkisi ile oluşan yük taşıyıcılarının akımı ve dolayısıyla güneş pili boyunca büyük bir potansiyel fark oluşturması ve 3) son olarak dış devrede gücün dağıtılması şeklinde adımlar gerçekleşir (Aydoğan 2015).

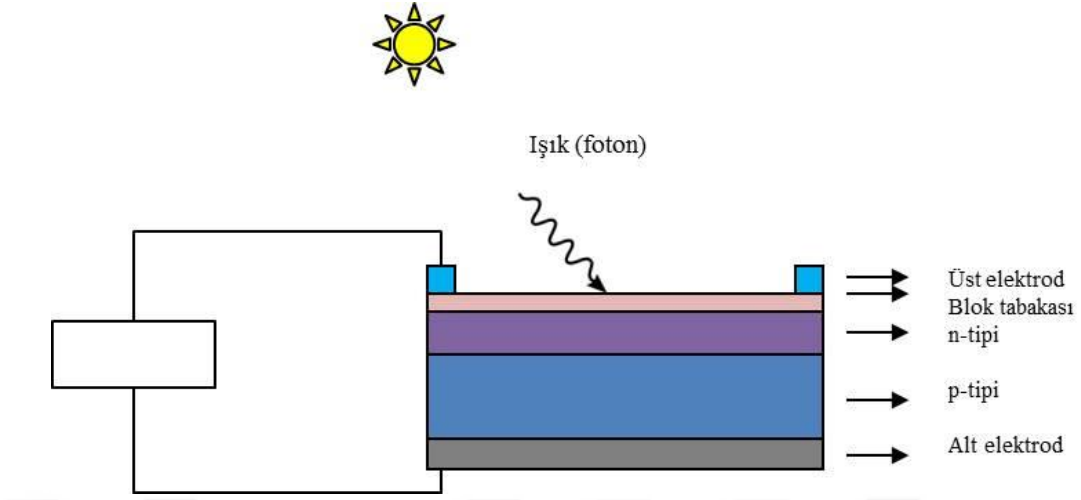
Uygun yarıiletkenlerin (örneğin Si) biraraya getirilip arayüzey oluşturulduktan sonra, bu yarıiletkenlerin iş fonksiyonuna uygun bir alt ve bir de üst elektrodun eklenmesiyle bir güneş hücresi oluşturulabilir.



Şekil 2.9. Fotovoltaik aygıt yapısı

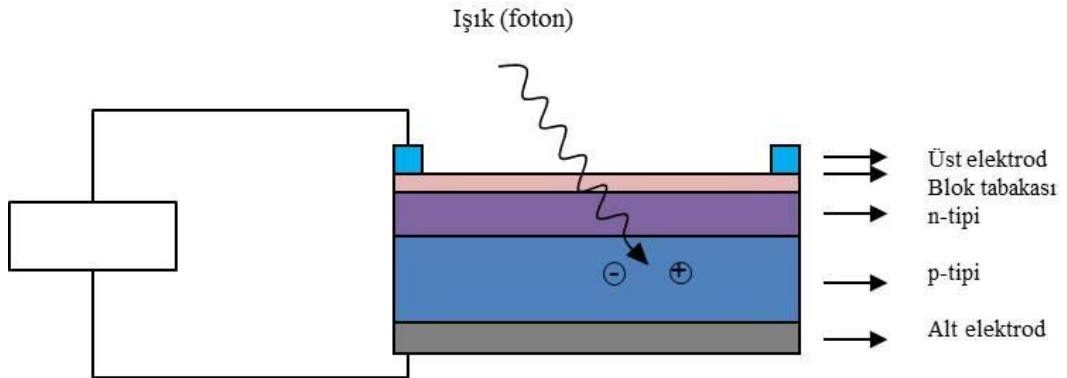
Oluşturulan bu yapı, fotoaktif bir sistemdir ve ışığa maruz kaldığında fotovoltaik hücre olarak çalışabilir. Fotovoltaik sistemin türüne göre alt ve üst kontaktların yeri ve dizaynı, aradaki bloklama tabakasının yeri ve türü değişiklik gösterebilir. Aygıtta gelen fotovoltaik enerjinin etkin olarak dönüştürülmesindeki temel işlemleri şöyle sıralayabiliriz.

1. Aktif bölgede fotonların soğurulması



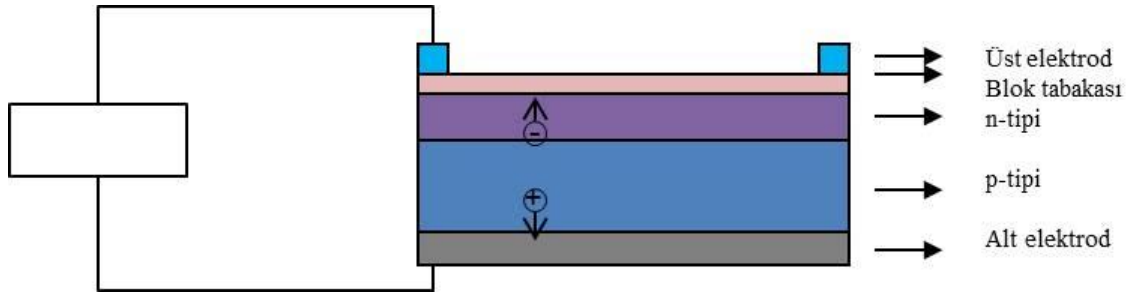
Şekil 2.10. Aktif bölgede fotonların soğurulması

2. Elektron-hol çiftlerinin oluşturulması



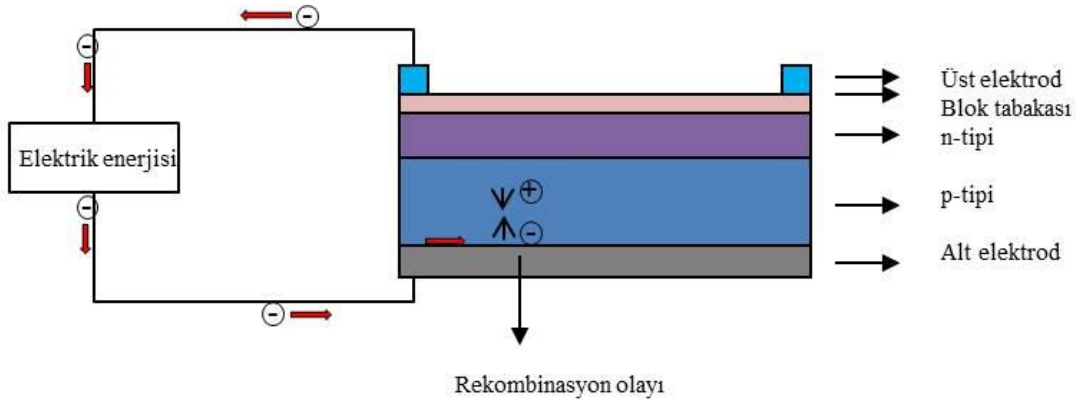
Şekil 2.11. Elektron-hol çiftlerinin oluşturulması

3. Zıt yüklü serbest yüklerin rekombinasyona uğramadan önce ayrılmaları ve elektronların “n” bölgesine, hollerinse “p” bölgesine hareket etmesi. (Aygıt üzerine foton düşmeye devam ettikçe elektron ile hollerin oluşması devam edebilir.)



Şekil 2.12. Elektron Hol çiftlerinin ayrılması

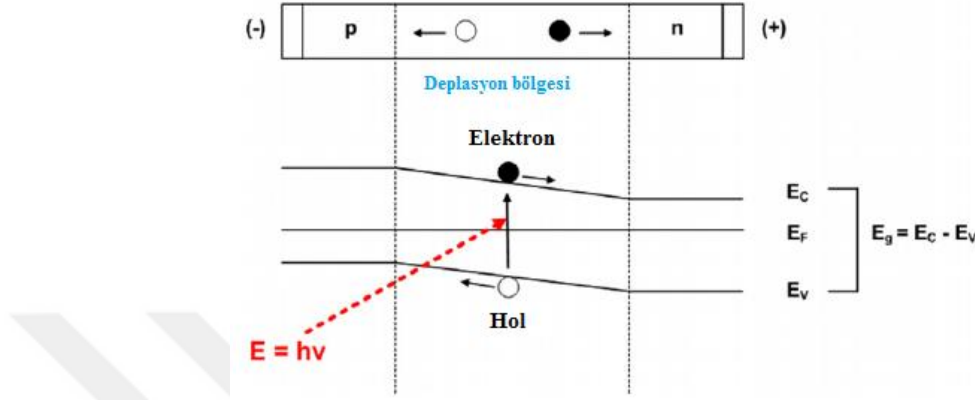
4. Fotonla oluşturulan yük taşıyıcılarının elektrodlar yardımıyla toplanması veya taşınması, bu şekilde yük taşıyıcılarının bir elektrik akımı oluşturmak için dış devrede hareketinin sağlanması



Şekil 2.13. Elektron ve hollerin dış devredeki hareketi

Şekil 2.13'de görüldüğü üzere aygıtta akım akarken, p tarafındaki elektronlar ile n tarafındaki holler yarı kararlıdır ve rekombinasyona uğramadan önce sadece azınlık taşıyıcı ömrüne eşit bir zaman süresinde var olacaklardır. Rekombinasyon gerçekleşikten sonra akım akışı ve güç elde edilmesi artık gerçekleşmeyecektir. Bir PN eklemi ile bu yük taşıyıcılarının toplanması, uzaysal olarak elektron ile holü ayıran bir deplasyon bölgesi kullanılarak engellenir. Eklemdaki elektrik alan tarafından bu yükler ayrıştırılır. Işık etkisi ile oluşan azınlık taşıyıcılar ekleme ulaştıklarında eklemdaki elektrik alan tarafından artık çoğunluk taşıyıcı oldukları yere süpürülürler (Aydoğan

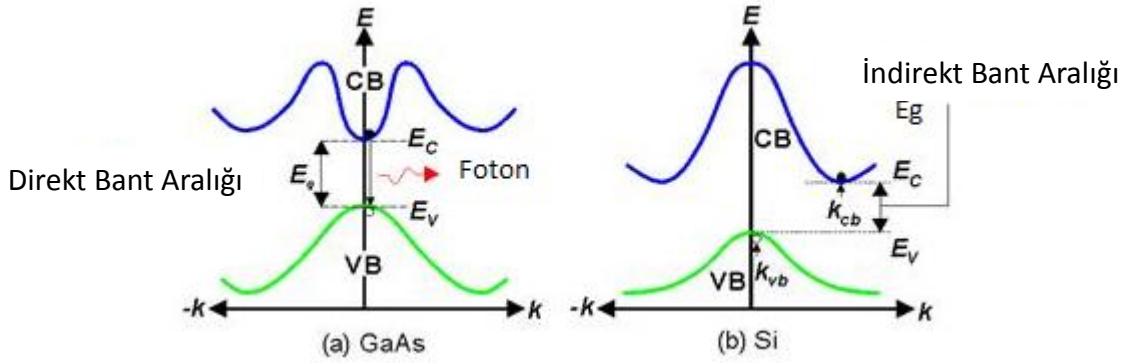
2015). Güneş hücresi çalışırken eklemdaki enerji-bant diyagramı ve fiziksel mekanizmanın detayları Şekil 2.14’de görülebilir.



Şekil 2.14. Bir PN eklemde enerji-bant diyagramı ve PN eklemeye dayanan fotovoltaj mekanizmanın şematik gösterimi

Şekil 2.14’de görülen uyarılmanın gerçekleşmesi için gelen ışığın enerjisinin, malzemenin bant aralığından daha büyük olması gerekir. Fotovoltaj aygıtlarda bant olgusu, diyotlarda olduğu gibi yasak enerji aralığı şeklindedir ve elektron içeren en son temel hal bandı olan değerlik bandı ($VB=Valance Band$) ile iletkenlik bantlarına ($CB=Conduction Band$) sahiptirler. Malzeme gelen ışığı soğurursa değerlik bandındaki elektron iletkenlik bandına geçerek elektron-hol çifti oluşmuş olur.

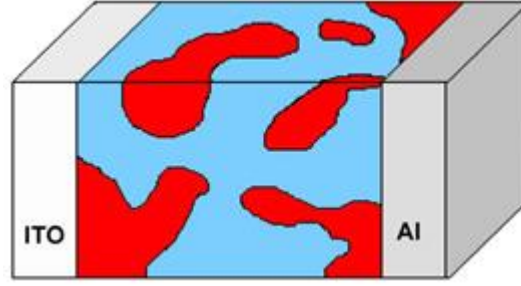
Güneş hücrelerinde kullanılan yarıiletkenlerde direkt bant aralığı ile indirekt bant aralığı olmak üzere iki farklı bant aralığı söz konusudur. Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) yarıiletkenleri indirekt bant aralığına sahip iken GaAs direkt bant geçişine sahiptir. Perovskitlerde de direkt bant geçişleri söz konusudur (Park 2015). Şekil 2.15’de direkt ve indirekt bant aralığı ve geçişleri temsili olarak verilmiştir.



Şekil 2.15. Direkt ve indirekt geçişlerin şematik gösterimi

Güneş hücrelerindeki taşıyıcı iletim mekanizmalarına bakıldığında inorganik yarıiletken malzemelerle üçüncü nesil güneş hücrelerinde kullanılan organik malzemeler arasında farklılıklar olduğu gözlemlenir. Bir organik yarıiletkende ışığın soğurulmasıyla birlikte eksiton adı verilen elektron-hol çiftleri oluşur. Eksitonların bağlanma enerjileri yaklaşık 0,1-1,4 eV civarındadır (Knupfer 2003). Bu değer inorganik yarıiletkenlerdeki birkaç meV olan bağlanma enerjisinden çok daha büyüktür. Perovskit soğurucularında da bağlanma enerjisi çok düşüktür ve yaklaşık olarak 50 meV civarındadır (Petrozza *et al.* 2014) Bundan dolayı perovskitlerde ve inorganik yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının oluşma ihtimali daha yüksektir. Yani elektron hol çifti inorganik yarıiletkende termal enerji ile rahatlıkla oluşabilirken, organik yarıiletkenlerde bağlanma enerjileri daha büyük olduğu için elektron-hol çiftini ayırmak için daha büyük enerji gerekmektedir.

Organik fotovoltailerde, oluşan eksitonların birbirinden ayrı elektron ve hollere ayrışmaları için rekombine olmadan bir arayüzeye ulaşmaları gerekmektedir. Eksitonların organik polimerlerdeki difüzyon mesafesi ise 3-10 nm aralığında olup bu mesafe çözelti bazlı kaplama yöntemleriyle yapılabilecek film kalınlıklarından çok çok azdır. Yani eksitonlar klasik film yapısında oluştuklarında en fazla 10 nm gidebilirler ve bir arayüzeye ulaşmadan rekombine olurlar. Bundan dolayı eklemlerin iç içe olduğu bir yığın heteroeklem tasarımı OPV'lerde kaçınılmazdır (Nelson 2002).



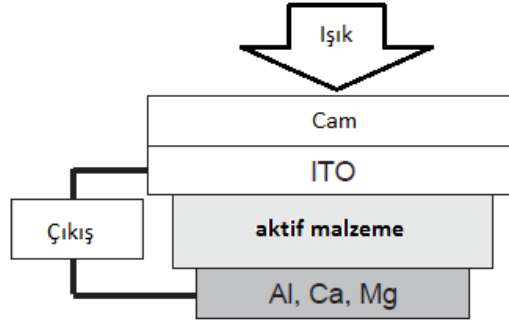
Şekil 2.16. Yığın heteroeklem modeli

Şekil 2.16’da ITO ile Al elektrotları arasındaki bölge “p” tipi bir organik malzeme ile “n” tipi başka bir organik malzemenin çözelti yoluyla birleştirildiği melez veya yığın heteroeklem yapısını temsil etmektedir. Organik malzemede ışık etkisiyle oluşan eksitonlar “p” tipi ve “n” tipi malzemeler arası arayüzeye ulaştıklarında elektron ve holleri ayrıştırabilecek enerjiye kavuşurlar ve ayrışırlar (Kanatizidis 2013). Elektronlar katoda ve holler de anoda ulaşınca taşıyıcı döngüsü gerçekleşmiş olur (Nelson 2002). Perovskitlerde ise yaklaşık 1 μm mertebesindeki eksiton difüzyon mesafesinden dolayı yapı içinde rekombinasyona uğramadan bir arayüzeye rahatlıkla ulaşip yük ayrışması gerçekleşebilir (Stranks *et al.* 2013). Bundan dolayı perovskit güneş hücrelerinde yığın heteroeklem yapısı söz konusu değildir.

2.2.2. Fotovoltaik hücre karakterizasyonu

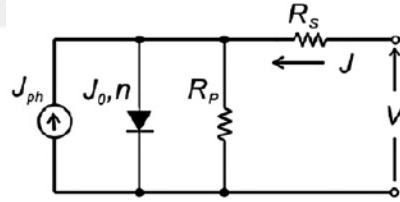
2.2.2.a. Fotovoltaik hücrenin I-V (Akım-voltaj) karakteristikleri

Işığı soğurucu ve ışığa duyarlı malzeme içeren fotovoltaik aygıtların elektriksel ve optik özelliklerini anlayabilmek için karanlıkta nasıl davrandıklarını incelemek gerekmektedir. Bir güneş hücresi, anot ve katoduna bağlı gerilim üretip ölçülebilen bir I-V (akım-voltaj) cihazı yardımıyla karanlıkta çalıştırıldığında bir diyot özelliği gösterir (Kippelen and Brédas 2009)



Şekil 2.17. Cam üzerine büyütülen Fotovoltaik aygıtın şematik gösterimi

Örneğin Şekil 2.17’de görüldüğü gibi cam tarafından üzerine ışık düşen bir güneş hücresi, devreyi tamamlayarak elektrik akımı üretir. Tıpkı klasik bir güneş hücresi gibi (i) ters beslem akım yoğunluğu J_0 ve idealite faktörü n ; (ii) bir akım kaynağı J_{ph} ; (iii) minimum olması ideal olan bir seri direnç R_s ve (iv) maksimum olması ideal olan bir yüzey direnci R_{sh} gibi parametrelere sahip bir eşdeğer diyot özelliği gösterir.



Şekil 2.18. Bir fotovoltaik aygıtın eşdeğer direnç devresinin şematik gösterimi

Bir Schottky diyodun, karanlıktaki I-V (akım-gerilim) ilişkisi şu eşitlikle verilir.

$$I = \left[AA^* T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_B}{kT}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.20)$$

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2.21)$$

Shockley diyot denklemi olarak da tabir edilen son eşitlikteki I_0 , sızıntı akımı; V , diyot üzerine uygulanan gerilim; k , Boltzmann sabiti ($8,625 \times 10^{-5}$ eV/K); T , Kelvin cinsinden

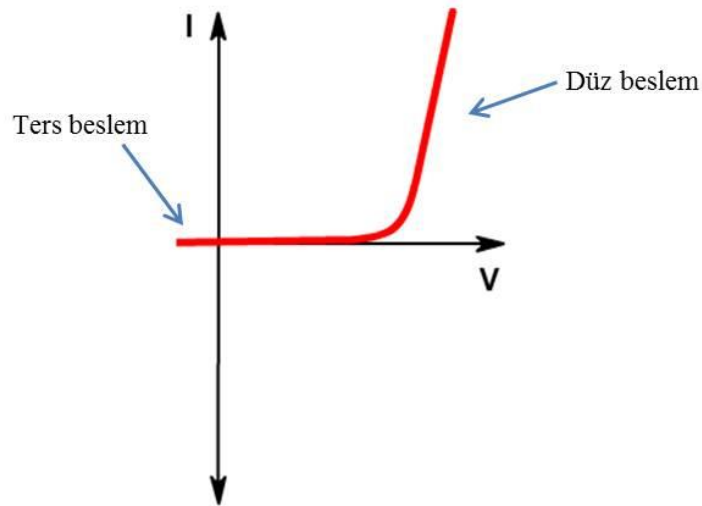
sıcaklık ve n ise idealite faktörüdür. Aygıtta yaklaşık 75 mV'dan daha büyük bir gerilim uygulandığı zaman; $\left(\frac{eV}{nkT}\right) \gg 1$ olur ve “1” parantez içindeki ifadenin yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Bu durumda I-V ilişkisini veren eşitliğimiz;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) \quad (2.22)$$

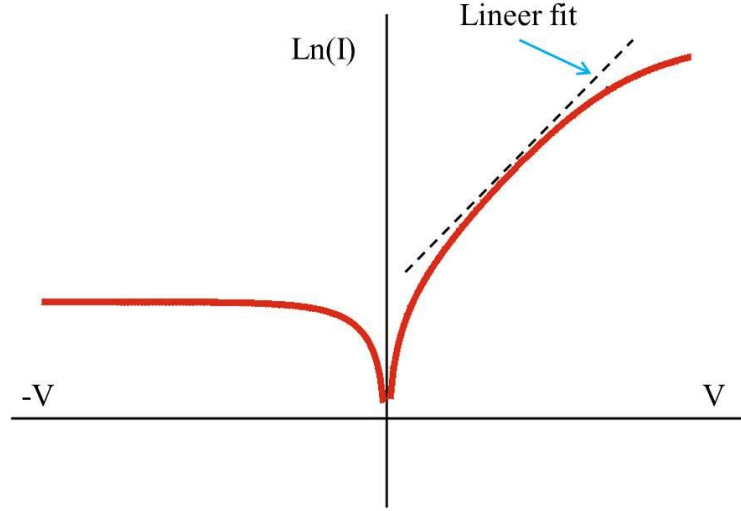
ifadesine dönüşür. İfade daha da düzenlenecek olursa, bir fotovoltaiik aygıtın karanlık altındaki I-V analizi açısından kullanışlı olan

$$\ln(I) = \left(\frac{q}{2,303nkT}\right) V + \ln(I_0) \quad (2.23)$$

denklemini elde ederiz. Lineer ölçekte I-V grafiğinin karanlık altındaki şartlara uygun şematik gösterimi Şekil 2.19'de verilmiştir. Benzer şekilde logaritmik akıma karşı lineer V değişimine ait temsili bir karakteristik de Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.19. Lineer ölçekte bir PV aygıtın karanlıktaki temsili I-V grafiği



Şekil 2.20. Logaritmik (Ln(I)-V) ölçekte bir PV aygıtın karanlıktaki temsili grafiği

I-V grafiğini Şekil 2.20’de olduğu gibi yarı logaritmik çizmek, parametreleri bulmada kolaylık sağlamak için yapılır. Mesela ln(I)-V grafiğinin lineer kısmına doğrusal bir fit yaparak fitin eğiminden idealite faktörü **n**;

$$eğim = \frac{q}{2,303nkT} \quad (2.24)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

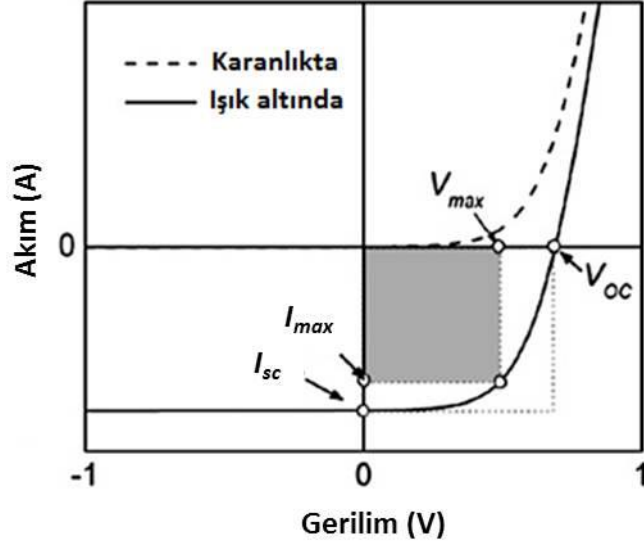
Işık altındaki bir diyodun akım voltaj denklemi ise şu şekilde verilir;

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - I_{SC} \quad (2.25)$$

Buradaki I_{sc} güneş hücresinin ışık altında ürettiği akımı belirtir.

Akım voltaj karakteristikleri yukarıda anlatıldığı şekilde verilen bir güneş hücresinin, biri üst diğeri alt taraftaki elektrotlarına gerilim uygulanıp ortaya çıkan akım ve voltajı çizildiğinde Şekil 2.21’de görülen grafik ortaya çıkar ve bu grafiğe hücrenin I-V (akım-

voltaj) grafiği denir. Karanlıkta ölçüldüğünde noktalı eğri, ışık altında ölçüldüğünde standart eğride görülen eğriye benzer bir karakteristik gösterir.



Şekil 2.21. Bir fotovoltaiik aygıtın karanlıktaki ve ışık atındaki akım-voltaj karakteristiği

2.2.2.b. Açık devre voltajı (V_{oc})

Dış devrede net bir akım yokken ölçülen gerilimdir. İnorganik güneş pillerinde, verilen bir eklemdede elde edilecek olan açık devre gerilimi aygıtın arayüzeyinin yapısına bağlıdır (Aydoğan 2015). Organik yapılı güneş pillerinde ise gerilim uygulanan her iki elektrotun iş fonksiyonları arasındaki farka bağlıdır (Spanggaard and Krebs 2004). Dolayısıyla bir güneş hücresinde elde edilebilecek açık devre voltajı iki elektrot arasındaki iş fonksiyonu farkından büyük olamaz.

2.2.2.c. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc})

Her iki kontak kısa devre durumunda iken veya iki kontak arasındaki gerilim farkı sıfır iken ölçülen akım yoğunluğu değeridir (Aydoğan 2015). Aygıt verimi ve performansı için akım yerine akım yoğunluğu daha belirleyicidir. Zira, akım ne olursa olsun güneş

hücresinin alanı aygıt verimini etkileyecektir. Bununla birlikte akım değerleri baz alınarak yapılan verim hesaplamaları da doğrudur. Kısa devre akım yoğunluğu (ya da kısa devre akımı) aygıtta düşen ışığa şiddetine bağlıdır ancak bir güneş ışınması (1,5 AM G) civarındaki, yani 100 mW/cm^2 ışık şiddetine sahip ışınmalarda J_{sc} değeri genelde 0,2 ile 80 mA/cm^2 aralığındadır (Spanggaard and Krebs 2004).

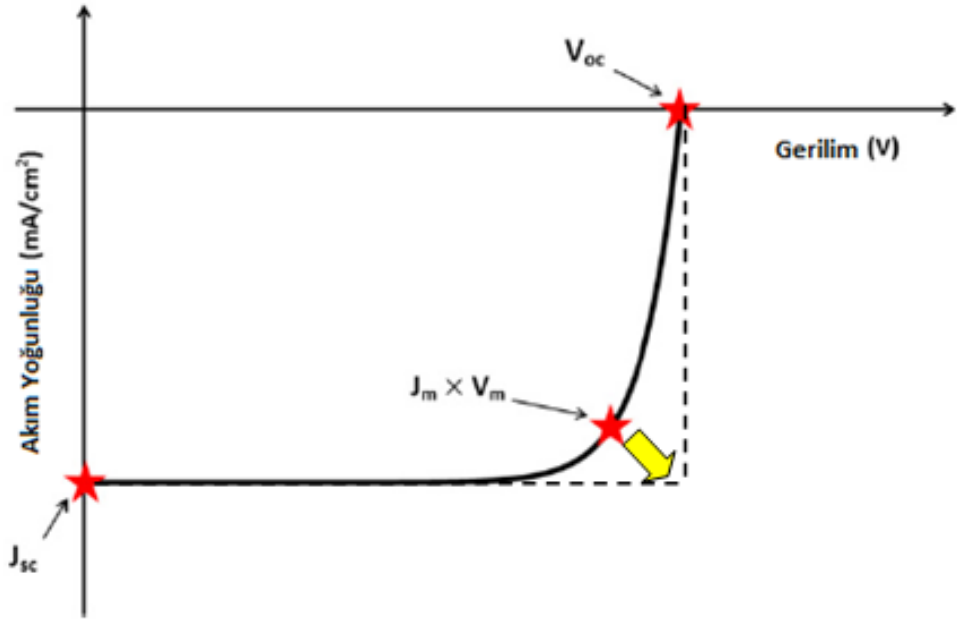
2.2.2.d. Doluluk oranı (Fill Factor, FF)

Güneş hücresi aygıtının ne kadar iyi diyot özelliği sergilediğini gösteren bir parametredir ve

$$FF = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanır (Shaheen *et al.* 2001). Buradaki $J_{max} \times V_{max}$ çarpımı aygıtın sahip olabileceği maksimum gücü göstermektedir (bkz. Şekil 2.22).

Doluluk oranı, güneş pili verimi için çok önemli bir parametredir. Yapılan güneş hücresi ne kadar iyi kısa devre akımına sahip olursa olsun eğer doluluk oranı çok düşükse, yani ideal bir diyot özelliği göstermiyorsa aygıt verimi düşük çıkacaktır. Doluluk oranı J-V eğrisinin “dikliği” olarak da tanımlanır.



Şekil 2.22. Fotovoltaik aygıt grafiğinde doluluk oranı

Şekil 2.22'deki J-V eğrisinin, “gerilim” ve “akım yoğunluğu” eksenleriyle düzgün bir dikdörtgen oluşturabileceği kesikli eğriye ne kadar yaklaştığı, bu eğrinin “dikliği” olarak ifade edilmektedir ve mümkün olabilen en yüksek değeri 1’dir. Teorik olarak “1” olması mümkün ise de pratik de hiçbir zaman “1” olamaz, zira diyotta mutlaka kayıp söz konusudur (Wright and Uddin 2012).

2.2.2.e. Güç dönüşüm verimi (GDV)

Bir güneş hücresinin, gelen ışıktaki enerjiyi elektrik enerjisine ne kadar iyi dönüştürebildiği hakkında en net bilgiyi veren parametredir ve birim alana düşen çıkış gücünün (P_{out}), giriş gücüne (P_{in}) oranı olarak tanımlanır ve

$$\eta = \frac{J_{max} \times V_{max}}{P_{in}} \quad (2.27)$$

ile verilir (Aydoğan 2015).

$J_{\max} \times V_{\max}$ ifadesi yerine denklem (2.26)'dan $FF \times J_{sc} \times V_{oc}$ yazılırsa;

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (2.28)$$

olur.

Eğer aygıt, bir güneş ışınması olan 1,5 AM'lık bir ışınma şiddeti altında ise P_{in} değeri 100 mW/cm² alınır.

$$\eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{100} \quad (2.29)$$

verim hesaplamaları genelde % değer olarak verildiğinden,

$$\% \eta = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{100} \times 100 \quad (2.30)$$

$$\% \eta = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \quad (2.31)$$

denklemini elde edilir.

(2.31) eşitliği aygıtın % verimini verir. Bu eşitlikten de görüldüğü üzere doluluk oranı (FF), aygıt veriminde doğrudan etkilidir.

2.2.2.f. Quantum verimi

Bir foton, bir güneş hücresi tarafından soğurulduğunda, bir elektron serbest bırakılır ve bir elektron-hol çifti oluşturulur. Taşıyıcı olarak görev yapan elektron-hol yapısı bir ekleme ulaşır, elektron-hol çiftinin ayrışması sonucu akım oluşturabilir. Bununla birlikte bazı taşıyıcılar rekombine olup elektron hol çifti özelliğini kaybedebilirler. Yani gelen

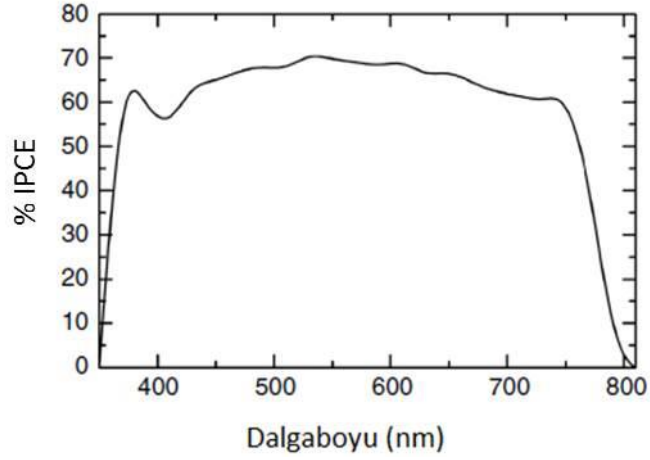
her ışık foto akıma sebep olmaz. Rekombinasyon ve yansıma gibi sebeplerden dolayı bazı kayıplar her zaman olur. Bundan dolayı, bir güneş hücresi sisteminde foton-elektron dönüşüm verimine bakmak gerekir. Buna **kuantum verimi** denir ve ışık emilimi sonucu güneş hücresinde oluşan tüm taşıyıcıların (ya da serbest elektronların) sayısının, aygıta düşen toplam foton miktarına oranı olarak tanımlanır.

Kısaca şöyle özetlenebilir:

$$\text{kuantum verimi} = \frac{\text{üretilen taşıyıcı sayısı}}{\text{aygıta düşen foton miktarı}}$$

İki çeşit kuantum veriminden bahsedilebilir. Biri harici kuantum verimi (**External Quantum Efficiency:EQE** ya da **Incident Photon to Converted Electron:IPCE**), diğeri de dahili kuantum verimidir (**Internal Quantum Efficiency:IQE** ya da **Absorbed Photon to Converted Electron:APCE**). Yukarıda formülize edilen, harici kuantum verimidir. Dahili kuantum verimi ise aygıta düşen tüm foton miktarını değil, soğurulan foton miktarını esas alır. Yani sadece malzeme tarafından soğrulan fotonun elektrik akım dönüştürme verimi hakkında bilgi verir ve yansıyan ya da geçip giden fotonlar dahil edilmez.

EQE hesaplamaları IPCE cihazlarıyla yapılır. Temel çalışma prensibi, numunenin üzerine monokromatik bir ışık gönderip aygıttaki elektrik akımının (üretilen taşıyıcı miktarı) kaydedilmesi şeklindedir. Gelen ışığın frekansı değiştirilerek her dalga boyundaki akım kaydedilir. Böylece dalga boyuna bağlı akım grafiği elde edilir. Örneğin Şekil 2.23, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskitinden üretilmiş bir aygıtın EQE grafiğini vermektedir.



Şekil 2.23. Dalga boyuna karşılık gelen foton-elektron dönüşüm verimi (Docampo *et al.* 2013)

IQE hesaplamaları için malzeme tarafından soğurulan ışığın belirlenmesi gerekir. Bu hesaplama da malzeme yüzeyinden yansıyan ışığın hesaplanıp gelen ışık miktarından çıkarılmasıyla yapılır. Böylelikle sadece soğurulan ışık hesaba katılmış olur.

$$IQE = \frac{\text{üretilen taşıyıcı sayısı}}{\text{soğurulan foton miktarı}}$$

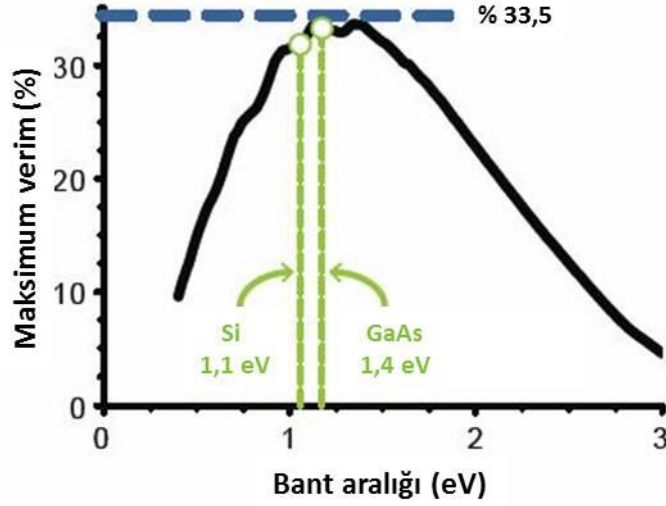
Soğurulan foton miktarı her zaman gelen tüm foton miktarından az olacağından IQE değeri EQE değerinden daha fazla olacaktır.

2.2.2.g. Shockley-Queisser limiti

Bir eklemlenmiş bir güneş hücresinin teorik olarak ulaşabileceği maksimum bir verim değeri vardır ve bu limit değerden fazla verimle çalışamaz. Bir güneş hücresinin teorik olarak ulaşabileceği maksimum verim değerini ifade eden bu limite Shockley-Queisser Limiti denir (Shockley and Queisser 1961).

Bu kurala göre 1,34 eV bant aralığına sahip tek eklemlenmiş bir PN güneş hücresi AM 1,5 G güneş ışınımı altında maksimum %33,7 verim ile çalışabilir. En yaygın güneş hücresi

malzemelerinden olan Si 1,1 eV bant aralığı ile tek eklemden maksimum %32 verimle elektrik üretebilir. Si ve GaAs tabanlı güneş hücrelerine ait dalga boyuna bağlı maksimum verim grafiği Şekil 2.24’de görülebilir.



Şekil 2.24. Si ve GaAs aygıtlarda verim limit değerleri (Moharrer 2012)

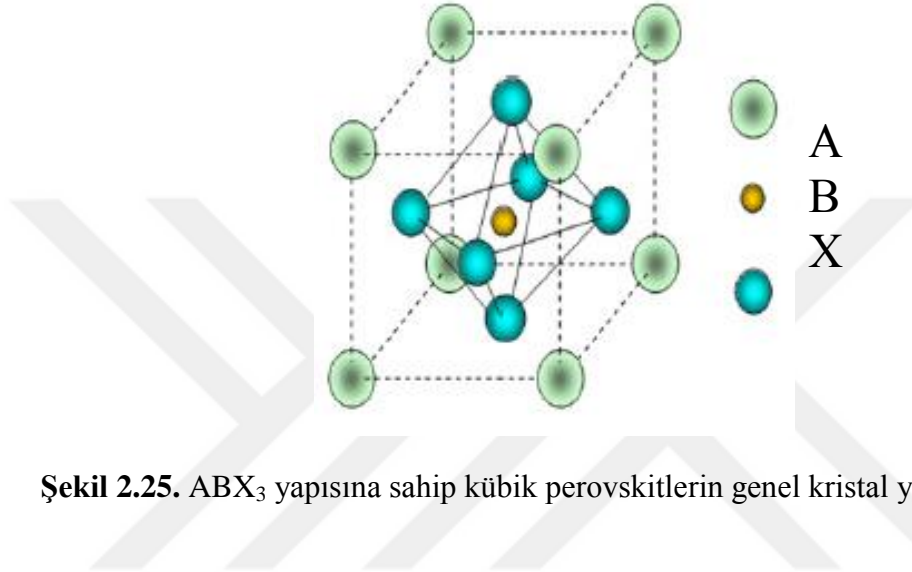
Shockley-Queisser limiti sadece tek PN eklemlili inorganik güneş hücrelerinde geçerlidir. Çok eklemlili olan hücreler bu limiti aşabilir. Organo-metal hibrit perovskit soğuruculu güneş hücrelerinde ise literatürde %31 limit değeri hesaplanmıştır (Sha *et al.* 2015)

2.3. Perovskit Güneş Pilleri

2.3.1. Perovskit malzemeler

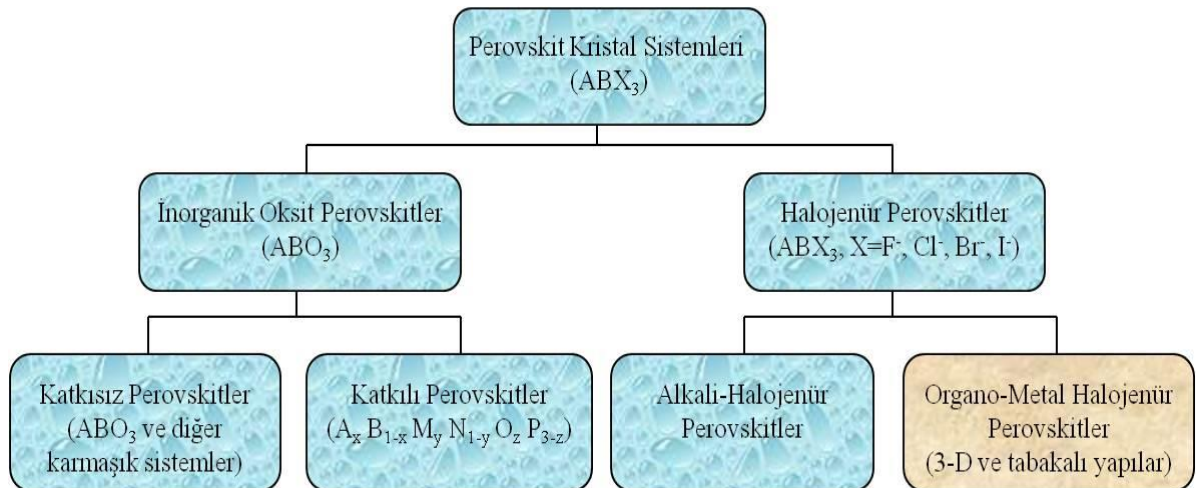
Perovskit kelimesi ABX_3 yapısına sahip tüm bileşiklerin ortak adıdır. Bu yapıya sahip bileşiklerin perovskit adını alması, 1839 yılında Rusya'daki Ural dağlarında keşfedilen Kalsiyum Titanum Oksit mineraline ($CaTiO_3$) dayanmaktadır. Daha sonra bu minerale Rus bilim adamı Lev Perovski'ye (1792-1856) atfen Perovskit denmiş ve bu kristal yapısına sahip olan tüm bileşikler Perovskite adını almıştır. ABX_3 yapısındaki 'A' ve 'B' iki katyonu ve 'X' ise bir anyonu temsil eder. Yapıdaki büyük "A" katyonu, kübik-

sekizyüzlü yapıyı 12 adet “X” anyonu ile ve nispeten küçük olan “B” kasyonu ise sekizyüzlü (oktahedral) yapıyı 6 adet “X” anyonu ile paylaşarak kararlı yapılarını korurlar (Jung and Park 2015). Perovskitlerin kristal yapıları kübik yapıda olmasına rağmen, farklı malzeme türlerinde ve farklı sıcaklıklarda kristal fazları değişmektedir.



Şekil 2.25. ABX₃ yapısına sahip kübik perovskitlerin genel kristal yapısı

Perovskit kristal sistemleri iki ana alanda incelenebilir. Bunlardan ilki İnorganik Oksit Perovskitler (ABO₃) ve diğeri de Halojenür perovskitlerdir (ABX₃, X=F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻).



Şekil 2.26. Perovskit materyallerin sınıflandırılması

Perovskit ailesinin araştırmacılar tarafından en çok alışılanları, ferroelektrik ve süperiletken özelliklerinden dolayı oksit perovskitler olmuştur. Halojenür perovskitler ise sentetik üretimleri kolay olmasına rağmen, 1994 yılında Mitzi'nin, boyutları arttıkça organo-metal halojenür perovskitlerin yarıiletken den metale doğru geçişlerin yaşandığını rapor ettiği çalışmasına kadar çok ilgi çekmedi. Perovskitler, iki boyutludan (2D) üç boyutluya (3D) geçtikçe elektriksel özelliklerinin değişmesinin yanı sıra bant aralıkları da düşmekteydi (Jung and Park 2015). Güneş pilleri içinse daha dar bant aralıkları tercih edilir, çünkü geniş bant aralıklı malzemelerin gelen ışığı soğurma katsayısı düşüktür (Park 2015)

Bu tez çalışmasına konu olan perovskitler de “organo-metal halojenür perovskitler” olarak tarif edilen kısma girmektedir. Güneş hücrelerinde ışık soğurucu olarak kullanılan perovskitler bir sonraki bölümde detaylı olarak incelenmektedir.

2.3.2. Işık soğurucu olarak kullanılan perovskitler

Perovskit soğurucu malzemeler, fotovoltaik aygıt soğurucuları içerisinde hem organik hem de inorganik kısmı barındıran ilginç bir yapıya sahiptirler. Bu anlamda Perovskit soğurucular, hibrit malzemeler grubuna girmektedir. Katyon olarak kullanılan organik grubun çeşidine göre farklılıklar gösterirler. Ayrıca kübik yapının ortasına yerleşen kurşun metali yerine kalay (Sn) gibi farklı metallerin yerleştirilmesiyle de farklı yapılar üretilmiştir.

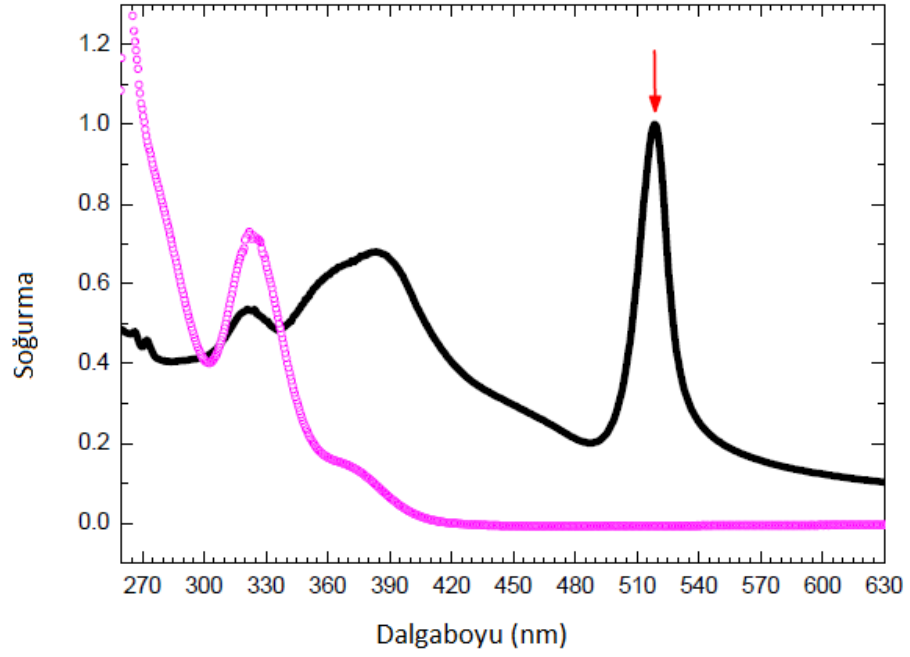
2.3.2.a. Metilamonyumkurşuniyodür (MAPbI₃)

Soğurucu perovskit malzemeleri içerisinde en çok kullanılan türleri, CH₃NH₃PbX₃ yapısına sahip olan kristallerdir (He 2015). Bu yapıda X ile gösterilen klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻) ve iyodür (I⁻) gibi halojenür iyonlarıdır. Pb yerine Sn'ın kullanıldığı örnekleri de yapılmaktadır (Noel *et al.* 2014).

Bölüm 2.3.1’de de aktarıldığı üzere, 1994 yılında, Mitzi’nin daha dar bant aralıklı perovskitleri rapor ettiği çalışmasına rağmen perovskitlerin bir güneş hücresine uygulanması için 15 yıl beklemek gerekecekti. Kojima ve arkadaşları, (2009) 3D perovskiti $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) bir inorganik uyarıcı olarak DSSC güneş hücrelerinde kullandılar ve $X=\text{Br}$ için %3,1; $X=\text{I}$ içinse %3,8 verim elde ettiler (Jung and Park 2015). Bu yapı metilamonyumkurşuniyodür (MAPbI_3) ya da metilamonyumkurşunbromür (MAPbBr_3) olarak tarif edilen perovskit yapısıdır. Genel olarak, MAPbX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ ve I) olarak da tanımlanabilir.

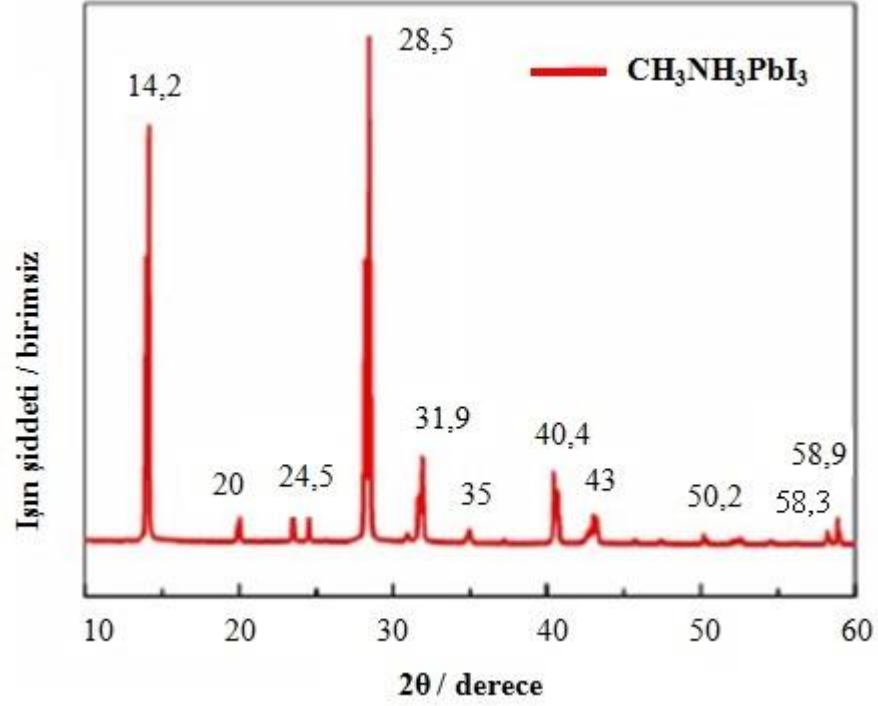
Perovskit soğurucuların güneş hücrelerinde kullanılan türleri, ısı tavlama sonucu kristal yapıya ulaşan malzemelerdir. Perovskit ince filmde tavlama sonucu oluşan yapı ile perovskit çözeltilisinin yapısı arasında farklılıklar bulunmaktadır (Wei 2013). Bundan dolayı sıcaklıkla değişen bir kristal yapı söz konusudur. Bu farklılık, perovskit ön-çözeltilisi ile ince film perovskitin grafikleri arasındaki farkın gösterildiği Şekil 2.27’de görülebilir.

Perovskit güneş hücrelerinin fotovoltaik özellikleri (i) fabrikasyon süreçlerine, (ii) hol taşıma tabakasına, (iii) elektron taşıma tabakasına, (iv) nano-gözenekli tabakaya, (v) arayüzey yapılarına, ve (vi) perovskit bileşiklerin kristal yapılarına bağlıdır. Özellikle kristal yapı, perovskit fotovoltaik aygıtların enerji bant aralığı ve yük taşınımı gibi elektronik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bundan dolayı kristal yapı analizleri, perovskit malzeme karakteristiği için büyük önem arz etmektedir (Oku 2014).



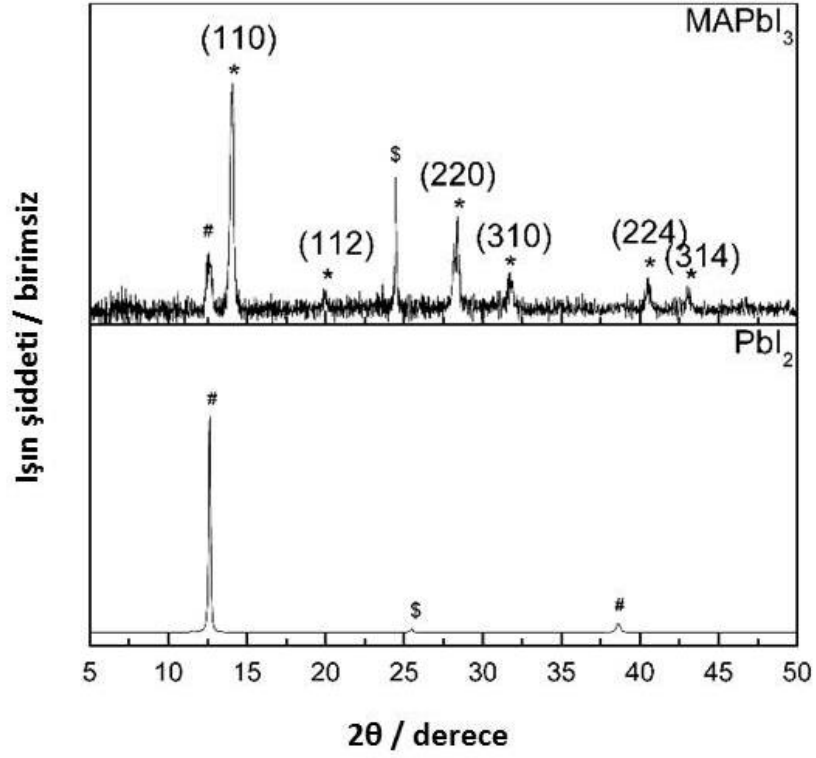
Şekil 2.27. $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ (PEPI) ince film perovskitinin (siyah eğri) ve DMF’de çözülmüş PEPI perovskitinin (pembe eğri) optik soğurma grafikleri (Wei 2013)

$CH_3NH_3PbX_3$ perovskit filmi yapıp uygun sıcaklıkta tavlandıktan sonra perovskit kristali oluşur. Oluşan kristalin yapısı ve yapısal parametreleri XRD verilerinden sonra elde edilebilir. Şekil 2.28’de bir $MAPbI_3$ perovskitin XRD görüntüsü verilmektedir.



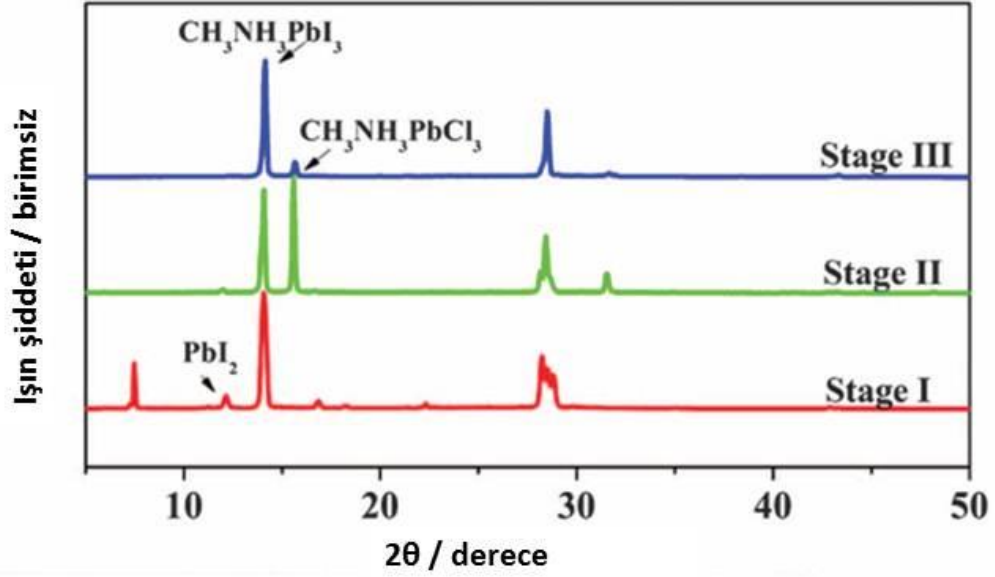
Şekil 2.28. MAI'li perovskitin XRD görüntüsü (Park 2015)

Şekilde de görüldüğü üzere MAPbI₃ perovskiti, Cu Kα ışınması altındaki 2θ taraması sonucu 14,2 ve 28,5'de en güçlü ışınmayı vermektedir. Bu değerler farklı denemelerde farklılık gösterebilmektedir. Lakin, MAPbI₃ perovskit kristali, kaplama ve ısıl tavlama olaylarından sonra oluşan bir yapı olduğu için, istenen perovskitin oluşumu kaplama işlemine, tavlama sıcaklığına, ortamına ve süresine bağlıdır. Örneğin uygun kaplama yapılmadığı ve optimum sıcaklıkta yeterli sürede ısıl tavlama işlemi yapılamadığı zaman yukarıda görülen MAPbI₃ perovskitin XRD grafiğinde PbI₂ pikleri de görülebilmektedir. 14,2 açısında görülen MAPbI₃ pikinin hemen yanbaşında - yaklaşık 12,5'de - PbI₂ pikinin görüldüğü Şekil 2.29'da, MAPbI₃ grafiğine ait malzemenin bir kısmının halen perovskite dönüşmediği, PbI₂ olarak kaldığı söylenebilir (Jiang *et al.* 2015).



Şekil 2.29. PbI₂ ve MAPbI₃ bileşiklerine ait XRD eğrileri

MAPbI₃ perovskiti, metilamonyum klorür (MAcI) ile birlikte yapıya girdiğinde de benzer durumlar yaşanır ve tavlama sıcaklığına ve o sıcaklıkta bekleme süresine göre yapının değiştiği gözlenir. Yang Yang'ın 2014 yılında %19,3'lük rekor güç dönüşüm verimli perovskit güneş hücrecini rapor ettiği çalışmasında CH₃NH₃I ve PbCl₂ 3:1 molar katsayı oranında DMF çözücüsüne katılarak filmi yapılmış ve ısıl tavlama sürecindeki 3 farklı bekleme süresinde 3 farklı perovskit fazı olduğu gözlenmiştir. Bu üç faz Şekil 2.30'da görülebilir.



Şekil 2.30. Üç farklı fazdaki perovskit filmlerine ait XRD görüntüleri (Zhou *et al.* 2014)

Birinci işlemden (stage 1) perovskite filmler 20 dakika süreyle nemin kontrol altında olduğu bir ortamda ısı ileme tabii tutulmuştur ve filmler açık sarı ve geçirgendir. Bu işlem sonucu alınan XRD verilerine göre 7.48° , 12.23° , 14.17° ve 28.51° 'de pikler görülmüştür. Bu piklerden 7.48° olanı, perovskit ya da herhangi bir kurşun halojenür fazına ait olmamakla birlikte “kurşun halojenür-DMF” ara kompleksi olduğu düşünülmektedir. 12.23° 'de yerleşen pik PbI_2 'nin ve 14.17° ve 28.51° 'deki pikler ise CH_3NH_3I fazının pikleridir. Yani bu sıcaklıkta halen perovskite dönüşmeyen PbI_2 fazı yapıda mevcuttur. Başlangıç çözeltisine $PbCl_2$ eklenmesine karşın, burada hiçbir şekilde $PbCl_2$ pikinin görülmemesi, çözeltide I^- ve Cl^- iyonları arası değişime ya da kaplama esnasında perovskit oluşturan ani reaksiyonlara atfedilebilir. İkinci aşama olan (stage 2) 60 dakikalık ısı ileme filmlerin siyah ve mat olduğu gözlenmiştir. Bu işleme ait XRD verilerinde 14.17° ve 15.57° 'de pikler gözlenmiştir ki bunlar sırasıyla $CH_3NH_3PbI_3$ ve $CH_3NH_3PbCl_3$ fazlarına aittir. Burada da görüldüğü üzere bir önceki aşamada, 7.48° 'de görülen ara geçiş pik'ine ikinci aşamadaki XRD verisinde rastlanmamıştır ki bu durum yeterli tavlama sonucu DMF'in filminden uzaklaşmasına bağlanmaktadır. Üçüncü aşama olan (stage 3) filmlerin 85 dakika ısı ileme tutulduğu durumda koyu kahve renginde ve geçirgen filmler gözlenmiştir. İkinci durumda gözlemlenen $CH_3NH_3PbCl_3$ fazı ise tüketilerek $CH_3NH_3PbI_3$ fazına dönüşmüştür ki bu durum, filmi büyütürken çözelti

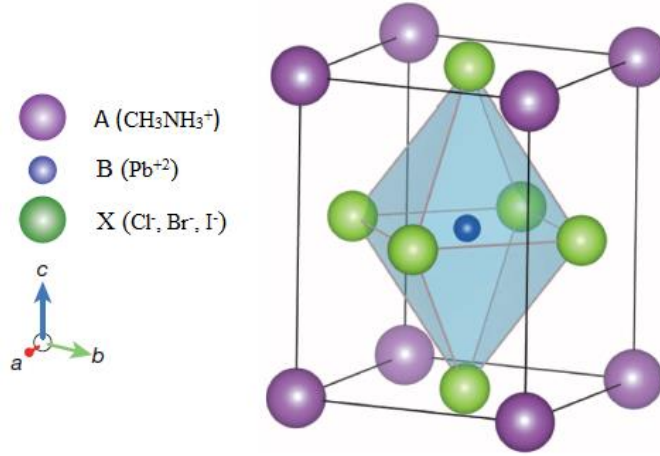
içinde fazla olan MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)'nin, MAPbCl_3 'ü ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) MAPbI_3 'e ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) dönüştürdüğü olgusuyla örtüşmektedir. Zira çözelti 3:1 oranında hazırlanmıştır ve MAI'nin miktarı molar olarak PbCl_2 'den 3 kat fazladır. Dolayısıyla, yapının MAPbI_3 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskitine dönüşmesi için her zaman fazla MAI çözeltide bulunmaktadır.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 'ün termal kararlılığı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'den daha düşüktür ve ısı tavlama işleminde $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 'a bozunur. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (MACl) ise $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) ile yer değiştirip $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ya da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ oluşmuş olur ve MACl sistemden uzaklaşır. Burada tam olarak MAI'li perovskite dönüşümü tamamlanmayan Cl'lü bileşikler bulunabileceğinden dolayı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapısı da hesaba katılmaktadır. Geriye kalan çok az miktardaki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ fazı XRD grafiğinde görülebilir (Zhou *et al.* 2014).

Bu değerli çalışma, perovskit kristal yapısının sıcaklığa ve ısı tavlama işleminin uygulanma süresine bağlı olduğunu gösteren bir çalışmadır. Her ne kadar yapıya Cl'lü bileşikler girse de ısı tavlamanın uygulanma süresine bağlı olarak $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ya da $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ yapısı filme hakim olmaktadır. Dönüşmeyen Cl'lü bileşikler filmde uzaklaşmakta ama morfolojiye olumlu etkilerde bulunmaktadır. Cl- katkılı perovskitlerin üretimi ve ilgili karakterizasyonları Bölüm 4.2'de sunulmuştur.

Güneş ışığı soğurucusu olarak kullanılan MAI Perovskit filmlerinin XRD örneklerinden sonra kristal yapılarına bakılabilir.

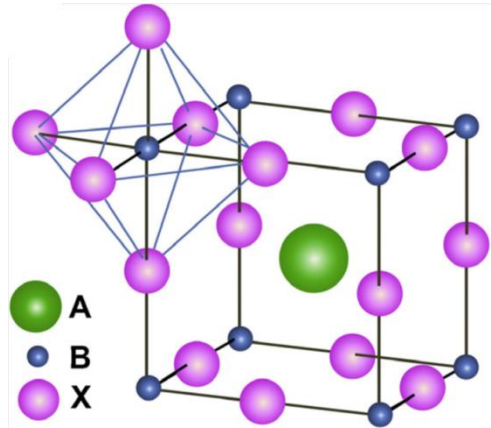
XRD grafiklerinden örneklerde de görüldüğü üzere, Metilamonyumkurşun(3)iyodür (MAPbI_3) kristali, sıcaklığa bağlı olarak perovskit yapısına sahip olur ve yapısal geçişler meydana gelir (Poglitsch and Weber 1987). MAPbI_3 perovskitleri aygıt çalışma sıcaklığında kübik yapı göstermektedirler. Genel yapıları Şekil 2.31'de görülebilir.



Şekil 2.31. Kübik perovskit kristal modeli

Bu yapıda, Pb katyonu kübün ortasında, halojenür iyonları ise yüzeylerinde bulunduğundan PbI_6 yapısı söz konusudur. Bir kübük yapının içinde $6 \times 1/2 = 3$ adet halojenür iyonu mevcuttur.

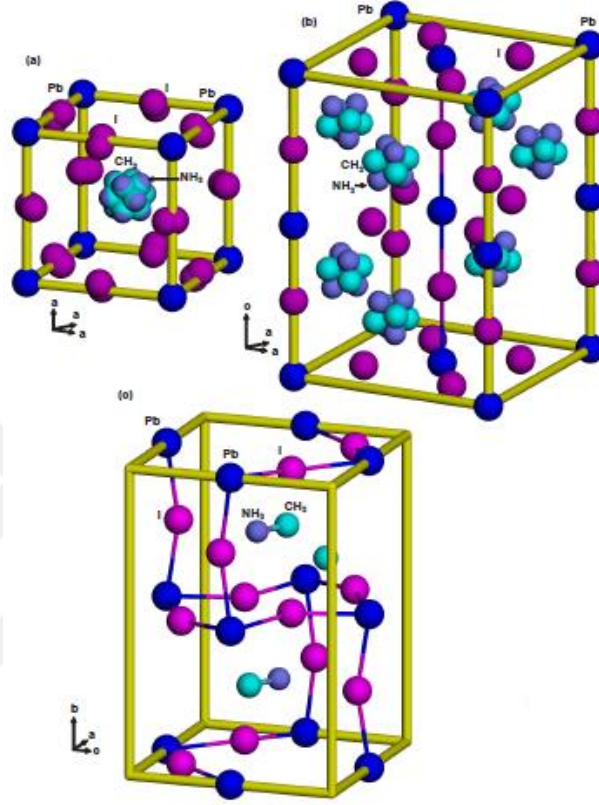
Kurşun (Pb) ve (MA) katyonları ise birer adet bulunur.



Şekil 2.32. BX_6 oktahedral yapıyı gösteren ABX_3 perovskite yapısı. Bu gösterime göre A katyonu olan metilamin grubu, yapının ortasını işgal etmiştir (Park 2015)

$CH_3NH_3PbX_3$ perovskit kristali, olabilecek en yüksek sıcaklıklarda kübik yapıya sahip olsa da $CH_3NH_3^\pm$ iyonu polardır ve C_{3v} simetrisine sahiptir. Bu durum kübik fazda

düzensizliğe sebeptir. Kübik fazda, CH_3NH_3 iyonunun düzensizliğine ek olarak halojen iyonları da düzensizdir. Bu yapısal değişiklikler Şekil 2.23ve Çizelge 2.3’de görülebilir.



Şekil 2.33. Üç farklı fazdaki MAI perovskit modeli

Çizelge 2.3. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ bileşiklerinin kristal yapı değiştirdikleri faz geçiş sıcaklıkları.

Malzeme	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Kristal yapı	Kübik	Kübik	Kübik
Faz geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-96	-1	57
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Faz geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	-101	(-124)_(-119)	-112
Kristal Yapı	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic

Bu çizelgeden de görüleceği üzere, iyodürlü perovskit malzeme ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) , aygıtın çalışma sıcaklıklarından biri olan 57°C 'de faz geçişi yaşamaktadır ve bu durum da

MAPbI₃ perovskit soğruculu güneş hücreleri için dezavantajlı bir durumu resmetmektedir. CH₃NH₃PbCl₃ ve CH₃NH₃PbBr₃ yapılarına sahip diğer 2 perovskit hücresi ise aygıt çalışma sıcaklığı ve oda sıcaklığında hep kübik faz sergilemektedir.

Sıcaklık düştükçe, (CH₃NH₃PbI₃) perovskiti kübik yapıdan tetragonal yapıya doğru değişir. Şekil 2.33'de şematik olarak da görülebilen söz konusu bu faz değişikliğinin, aygıtın çalışma sıcaklığı olan 54-57°C aralığında gerçekleşmesi perovskit soğurucular içerisinde MAI'li perovskitlerin tahtını önemli ölçüde sarsacak bir durumdur. Zira aygıt daha çalışmaya başlar başlamaz faz değiştirmeye geçmekte ve kararlı yapısını bozmaktadır. Kübik, tetragonal ve ortorombik fazdaki iyodürlü perovskit (CH₃NH₃PbI₃)'in yapısal parametreleri sırasıyla Çizelge 2.4, Çizelge 2.5 ve Çizelge 2.6'da görülebilir (Oku 2015)

Çizelge 2.4. 57°C'de kübik CH₃NH₃PbI₃ perovskit'in yapısal parametreleri. Uzay grubu Pmm (Z=1), a=6,391. **B**, izotropik yer değiştirme parametresidir

Atom	site	x	y	z	B (Å ²)
Pb	1a	0	0	0	0,32
I	12h	0	0,0435	0,5	8,68
N	12j	0,413	0,413	0,5	5,82
C	12j	0,578	0,578	0,5	7,05

Çizelge 2.5. -53°C'de Tetragonal CH₃NH₃PbI₃ perovskit'in yapısal parametreleri. Uzay grubu I4/mcm (Z=4), a=8,800 Å. c=12,685. **B**, izotropik yer değiştirme parametresidir

Atom	site	x	y	z	B (Å ²)
Pb	4c	0	0	0	1,63
I (1)	8h	0,2039	0,2961	0	4,38
I (2)	4a	0	0	0,25	4,11
N	16l	0,459	0,041	0,202	4,60
C	16l	0,555	-0,055	0,264	3,19

Çizelge 2.6. -173°C’de ortorombik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit’in yapısal parametreleri. Uzay grubu Pnma ($Z=4$), $a=8,8362 \text{ \AA}$., $b=12,5804 \text{ \AA}$. $c=8,5551$

Atom	site	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Pb	$4b$	0,5	0	0	4,8
I (1)	$4c$	0,48572	0,25	-0,05291	1,03
I (2)	$8d$	0,19020	0,01719	0,18615	1,33
N	$4c$	0,932	0,75	0,029	2,37
C	$4c$	0,913	0,25	0,061	1,50

Yukarıda belirtildiği üzere, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ Perovskiti, sıcaklık değişikliğinde faz geçişi yaşamakta ve faz değişikliği sonucu bant aralığı değişmektedir. Çizelge 2.7’de ölçülen ve hesaplanan MAI perovskitinin bant aralığı değerleri görülebilir.

Çizelge 2.7. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit’in çeşitli kristal yapılarıdaki enerji aralıkları (Oku 2015)

Malzeme	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
Kristal Yapı	Kübik	Tetragonal	Ortorombik
Ölçülen enerji aralığı (eV)	-	1,51	-
Hesaplanan Enerji aralığı (eV)	1,3	1,43	1,61

Halojen atomlarının, perovskit kristal yapısındaki etkilerini görmek için, Cl^- ve Br^- iyonlarını içeren perovskit yapılarının yapı parametrelerine bakmak yerinde olacaktır.

Çizelge 2.8 ve Çizelge 2.9’da kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ve kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ perovskitlerin yapısal parametreleri verilmiştir.

Çizelge 2.8. 25°C’de kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ’in kristal yapı parametreleri. Uzay grubu $\text{Pm}3\text{m}$ ($Z=1$), $a=5,933 \text{ \AA}$

Atom	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0	1,61
Br	0	0,0413	0,5	5,41
N	0,413	0,417	0,5	6,02
C	0,578	0,582	0,5	6,05

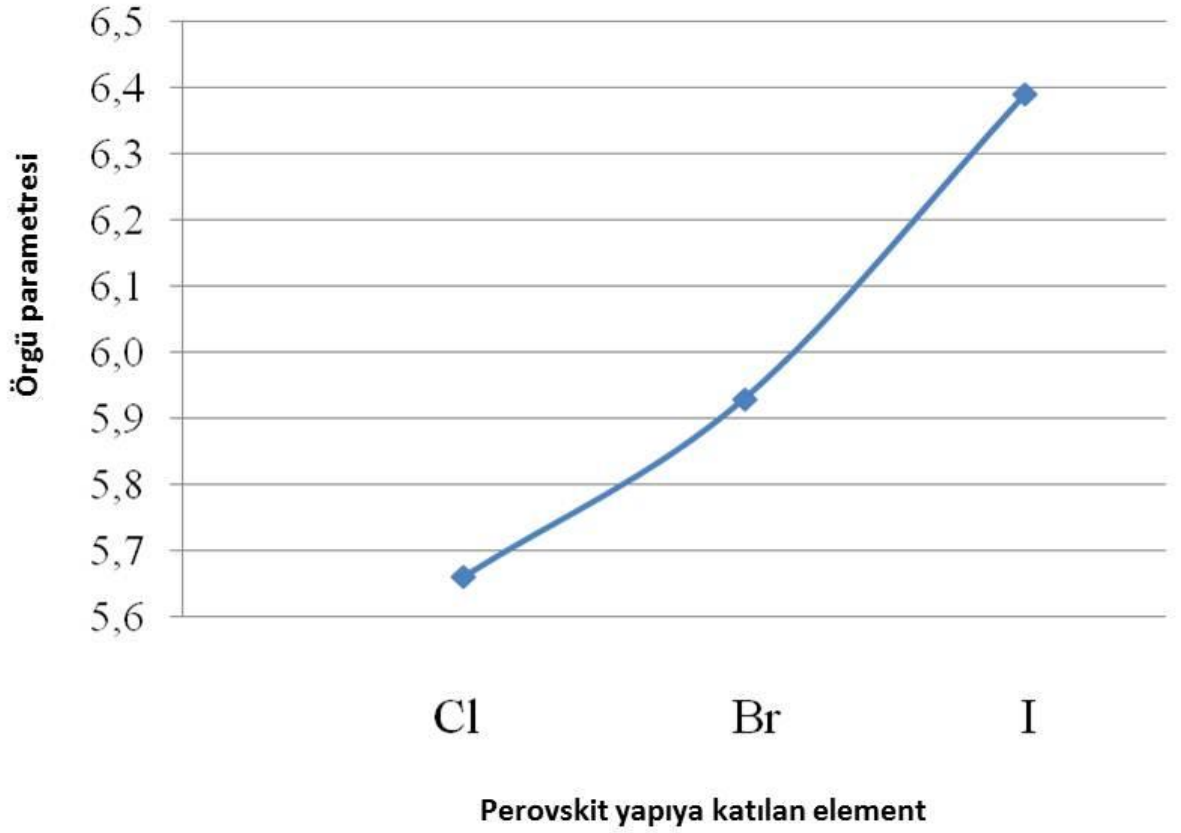
Çizelge 2.9. -73°C’de Kübik $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ ’in kristal yapı parametreleri. Uzay grubu $\text{Pm}3\text{m}$ ($Z=1$), $a=5,666 \text{ \AA}$.

Atom	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Pb	0	0	0	1,13
Cl	0	0,0413	0,5	6,73
N	0,413	0,409	0,5	8,1
C	0,578	0,583	0,5	5,8

Bu iki çizelge ve yukarıdaki Çizelge 2.4 incelendiğinde kübik yapıdaki Cl ve Br’lu perovskitlerin yapısal parametrelerinin I’lu perovskit’in parametrelerine yakın değerlere sahip olduğu görülür. Fark sadece örgü parametresindedir. Bu da halojen atomundan kaynaklanmaktadır. Bu tarz hibrit perovskitlerin örgü parametreleri sahip oldukları halojen atomuyla yakından ilişkilidir. Bu ilişki Şekil 2.34’de görülebilir.

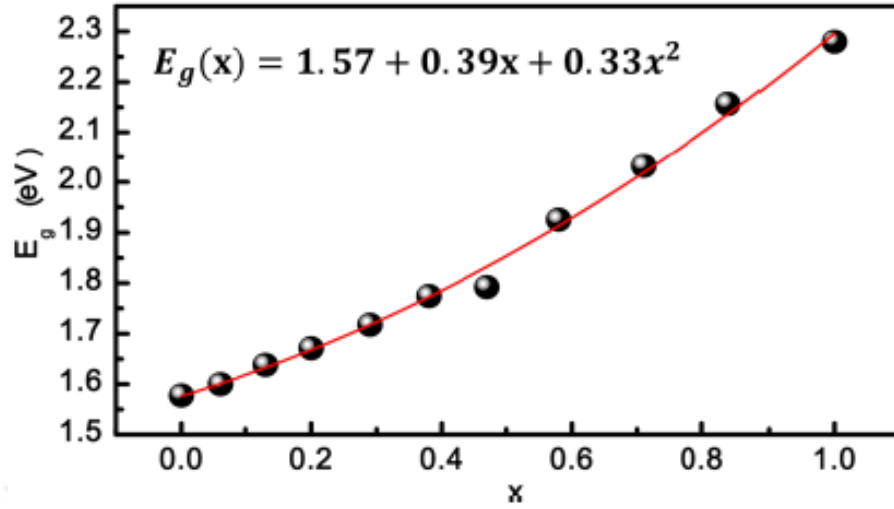
Çizelge 2.10. Halojen ve 14 grubu elementlerin iyon yarı çapları

Halojen elementi	F-	Cl-	Br-	I-
İyon yarıçapı (\AA)	1,33	1,81	1,96	2,2
14 grubu elementleri		Ge^+	Sn^{+2}	Pb^{+2}
Örgü parametresi		0,73	0,93	1,18



Şekil 2.34. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_2$ 'in (X=Cl, Br veya I) örgü sabitleri

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_2$ yapısında X=I yerine Br^- ya da Cl^- kullanılmasıyla kristal yapı ve yapısal parametreler değiştiği gibi bant aralığı da değişmektedir. Seok ve arkadaşlarının rapor ettiğine göre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ yapısına Br^- katkılayarak bant aralığı değişmektedir (Noh *et al.* 2013). Şekil 2.35'de Br kompozisyonuna bağlı olarak bant aralığının değiştiğini gösteren grafik görülmektedir.



Şekil 2.35. Br katkısına bağlı olarak değişen bant aralığı. Grafik, Br kompozisyonuna (x) bağlı olarak MAPb(I_{1-x}Br_x)₃ perovskit yapısının bant aralığı değişimini göstermektedir (Noh *et al.* 2013).

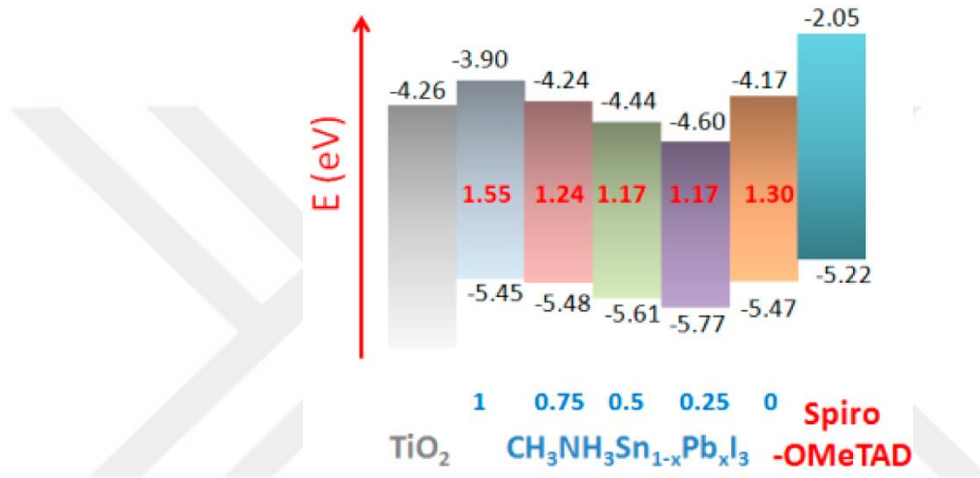
Bu grafikten de görüleceği üzere X=1 durumunda, yani malzemede halojenür olarak tamamen Br⁻ bulunduğu durumda Eg=2,29 eV olmaktadır.

Perovskit malzemesinde Cl⁻un bulunduğu durumlar için, Snaith ve arkadaşlarının (2013) ürettikleri ters aygıt tasarımlı perovskit soğurucu malzeme örnek olarak verilebilir. Bu malzeme de 790 nm dalgaboyunda fotoakım göstermektedir ve bant aralığı 1,55 eV olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskit'i için 790 nm'da soğurma gözlemlendiği rapor edilmiştir (Zhou *et al.* 2014)

Sonuç olarak kristal yapıdaki anyonların ve katyonların pozisyonlarının, perovskit malzemelerin elektriksel ve optik özelliklerini belirlediği söylenebilir (Gao *et al.* 2014). Özellikle halojenür iyonlarının pozisyonları çok önemlidir. Halojenür iyonları da faz değişikliklerinde yeni pozisyonlar almaktadır. Kristal yapı ve faz değişikliği de sıcaklığa bağlı bir olgudur. MAPbI₃ Perovskitlerinin sıcaklığa bağlı olarak özelliklerinin değişimini şu şekilde özetleyebiliriz.

Sıcaklık >> Kristal yapı >> İyonların ve katyonların yeri >> Bant aralığı ve diğer elektro-optik özellikler

MAI'li perovskitlerde I yerine başka halojenlerin kullanıldığı türleri olduğu gibi, zehirli bir element olan kurşun (Pb) metali yerine kalay (Sn) metalini içeren türleri de mevcuttur. Kanatzidis ve grubu (2013) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ formülüne sahip alaşımlı perovskit ile değişen Sn konsantreleri ile farklı verimde aygıtlar elde ettiler. Yapıya Sn katkılındıkça bant aralığı değiştiğini gözlemlediler. X=1 ile X=0 arası katkılamaya göre bant aralığı şeması Şekil 2.36'da görülebilir.



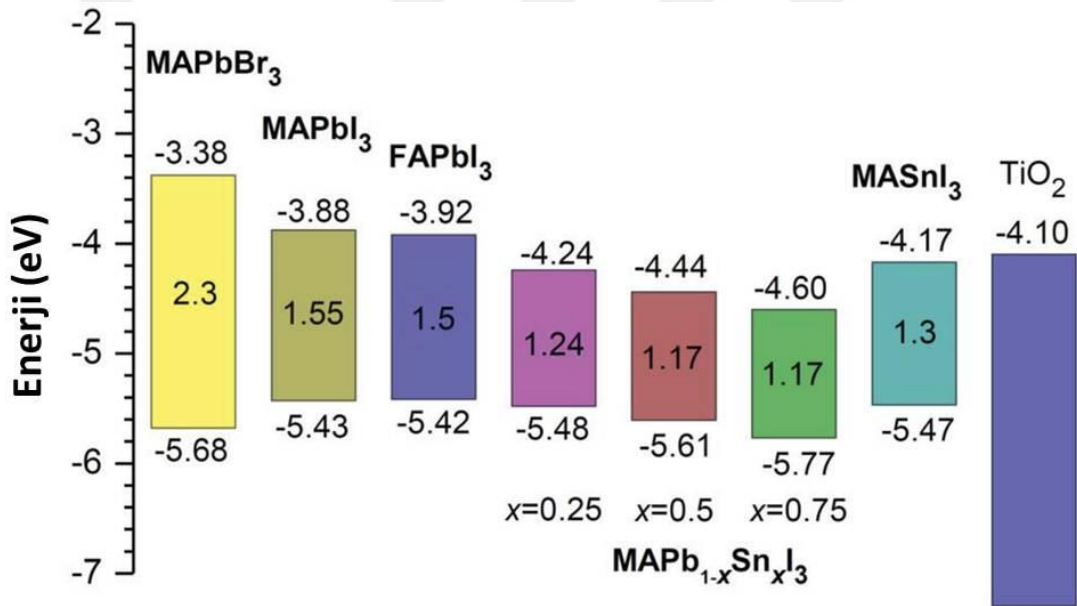
Şekil 2.36. Sn katkısına göre $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$ perovskitinin bant aralıklarının şematik gösterimi

Normalde 1,55 eV olan bant aralığı kurşundan tamamen yoksun Sn içeren perovskit durumunda 1,3 eV olurken en düşük bant aralığı olarak 1,17 eV gibi son derece düşük bir aralık değeri elde ettiler. X=1 durumunda %5,44 verim elde edilirken x=0,25 durumunda , en yüksek verim değeri %7,37 olarak bulunmuştur. Bu çalışma, perovskit soğurucu malzemelerde halojenler kadar kübik yapının merkezinde oturan metalin de bant aralığı mühendisliğinde etkili olduğunu göstermektedir.

2.3.2.b. Formamidinyumkurşuniyodür (FAPbI₃)

Formamidinyum İyodür (FAI=HC(NH₂)₂I) ilk kez Weber tarafından (1978) perovskit malzeme olarak tanımlansa da bir perovskit soğurucu olarak güneş hücrelerinde kullanımını ilk defa Koh ve arkadaşları tarafından (2014) gerçekleştirilmiştir. PbI₂ ile

DMF içinde ortak çözeltisinin hazırlanması sonucu $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) formülüne dönüşen perovskitin bant aralığı soğurma verilerinden 1,47 eV olarak tespit edilmiştir ki bu değer klasik MAPbI_3 perovskitinin bant aralığından (1,55 eV) daha düşük bir bant aralığıdır. Bu durum da güç dönüşüm verimini arttırıcı yönde olumlu katkı sağlayan bant aralığının düşürülmesi adına önemli bir gelişmedir. FAPbI_3 ile yapılan aygıt 0,97 V V_{oc} değeri, %68,7 doluluk oranı ve %4,3 verime sahipti. FAI'lı perovskitlerin gerek Pb gerekse de Sn ile yapılan türlerinde direkt bant geçişleri tespit edilmiştir (Kanatzidis *et al.* 2013).



Şekil 2.37. Çeşitli perovskitlerin bant aralıkları

2.3.2.c. Etilamonyumkurşuniyodür (EAPbI_3)

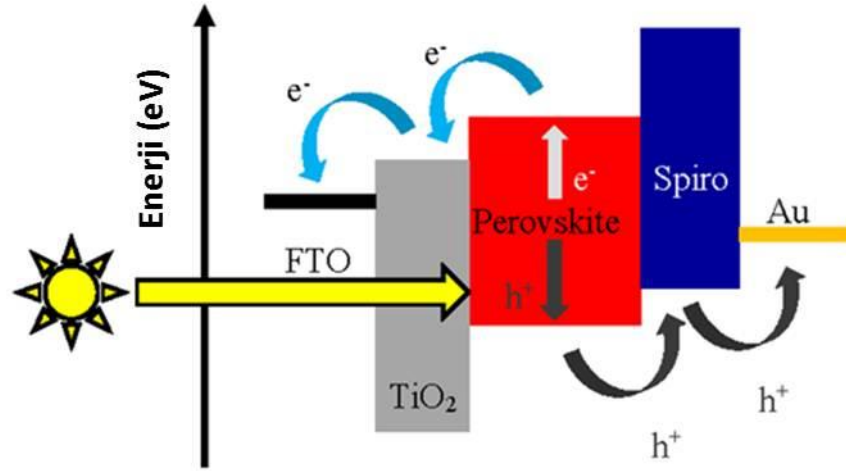
Perovskitlerde organik katyonun değiştirildiği bir başka örnek de etilamonyumiyodür'lü (EAI=ethylammonium iodide) bileşiklerdir ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$). EAI'nin PbI_2 ile eşit molaritedeki karışımları ile yapılan EAPbI_3 perovskitli güneş hücrelerinde olumlu sonuçlar alınmış ve TiO_2 tabanlı klasik aygıttan %2,4 verim elde edilmiştir (Im *et al.* 2012) XRD analizleri sonucu EAPbI_3 bileşiğinin orthorhombic kristal yapısına sahip 2H perovskiti olduğu tespit edilmiştir. Optik soğurma çalışmaları sonucu malzemenin 2,2

eV'luk bant aralığına sahip olduğu ve direkt bant geçişi gösterdiği belirtilmiştir (Hsu *et al.* 2015).

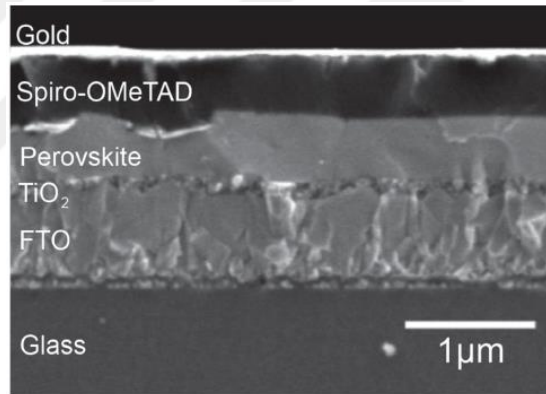
Tüm bu denemelerin ortak temel amacı, zaten direkt bant geçişine sahip olup çok iyi soğurma ve taşıyıcı iletim performansı gösteren perovskitlerin en büyük dezavantajı olan **kararlılık** problemine karşı daha uzun süre kararlı kalabilen malzemeler üretmektir. Tez çalışması kapsamında da etilendiamonyumdiiyodür (EDDI=ethylendiammoniumdiiodide) bileşegi olan $(C_2H_4(NH_3)_2I_2)$ ile PbI_2 karışımı sonucu özgün perovskit $(C_2H_4(NH_3)_2PbI_4)$ sentezi gerçekleştirilmiş olup malzemenin kristalografik, optik ve elektronik özellikleri ile malzemenin yapılan aygıtın karakteristikleri bulgular kısmında sunulmuştur.

2.3.3. Perovskit soğurucu fotovoltaik hücrelerin genel yapısı

Perovskit yapılı güneş hücrelerini, Hibrit yapılı, kurşun (Pb) ya da kalay (Sn) içeren organo-halid bileşiklerden oluşan ışık soğurucu aktif tabakaya sahip hücreler olarak tanımlayabiliriz (Collavini *et al.* 2015, Park 2015). Organik katyon içermeleri ve solüsyon bazlı üretime imkan vermeleri sebebiyle OPV hücrelerle benzerlik göstermektedirler. Genel olarak iki tür aygıt yapısı ve tasarımından bahsedilebilir. Birincisi normal aygıt tasarımı (regular) diğeri de ters aygıt tasarımıdır (inverted) (Docampo *et al.* 2013). Normal aygıt DSSC'deki perovskit uyarıcı tabaka mantığından hareketle ITO (ya da FTO) kaplı cam üzerine bir elektron iletim tabakası, daha sonra perovskit, daha sonra da hol iletim tabakası ve en üstte de bir elektrot olarak tasarlanmaktadır (Snaith 2013). Şekil 2.38'de şeması görülen bu yapı en çok kullanılan perovskit tasarımıdır.



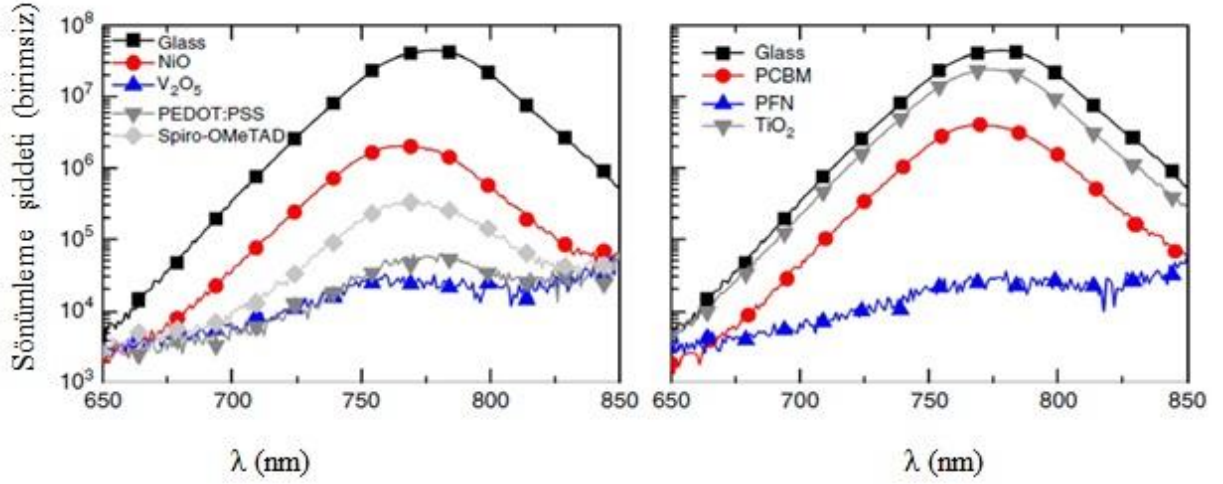
Şekil 2.38. Klasik düzenli perovskit tasarımına göre elektron-hol hareketinin şematik gösterimi (Snaith 2013)



Şekil 2.39. Klasik düzenli aygıt tasarımı (Eperon *et al.* 2014)

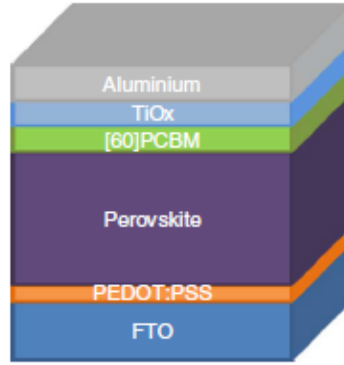
Ters aygıtın sıralanma mantığı da OPV'lere benzemektedir ve OPV'lerde kullanılan hol iletim tabakası üzerine, perovskit tabakası, daha sonra elektron iletim tabakası ve en üstte de katod metali olarak tasarlanmaktadır. İlk ters aygıt tasarımlı perovskit güneş hücresi Snaith ve arkadaşları (2013) tarafından üretilmiştir. Öncelikle, klasik OPV aygıtlarında kullanılan poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), vanadyum(V)oksit (V_2O_5), nikel(II)oksit NiO ve Spiro-OMeTAD gibi hol taşınım malzemelerinin perovskit malzemelere uygunluğu incelenmiştir. Bunun için perovskit emisyonunun fotoluminesans sönümlenmesine (quenching) bakılmıştır. Hol taşınım bölgesinde PEDOT:PSS'nin diğerlerine göre daha iyi fotoluminesans sönümlenme verimine sahip olduğu, elektron iletim tabakasında ise Phenyl-C61-butyric

acid methyl ester (PCBM) ve Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN)'nin titanyum oksit (TiO_2)'e göre daha verimli fotolüminesans sönümlene etkilerinin olduğu gözlemlenmiştir.



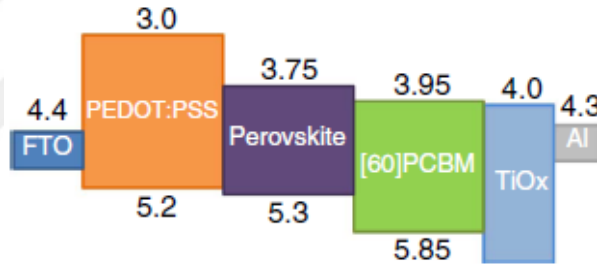
Şekil 2.40. p tipi (PEDOT:PSS, V_2O_5 gibi) malzemelerle n tipi (PCBM gibi) organik malzemelerin perovskit arayüzeyinden fotolüminesans sönümlene eğrileri (Docampo *et al.* 2013)

Aynı şekilde PCBM ile aynı aileden olan C_{60} (Buckminsterfullerene) fulleren tabakası da perovskit soğurucularla verimli bir şekilde çalışmaktadır (Habisreutinger *et al.* 2014). Bu sonuçlara göre organik elektron ve hol alıcıları, perovskit soğurucularla arayüzey oluşturduklarında son derece verimli bir şekilde elektron ve hol iletimi gerçekleştirmektedirler. Snaith ve arkadaşları, hol ve elektron iletim tabakaları için çözelti bazlı fabrikasyona imkân veren ve de en önemlisi yüksek sıcaklık gerektirmeyen organik malzemelerin kullanıldığı ters aygıt tasarımını geliştirdiler. Aygıt tasarımı Şekil 2.41'de görülebilir.



Şekil 2.41. Perovskitlerde ters aygıt tasarımı (Docampo *et al.* 2013)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskit'i ile uyum içinde çalışan hol ve elektron iletim tabakalarının ve alt ve üst kontaktların enerji bant aralıkları Şekil 2.42'de verilmiştir.

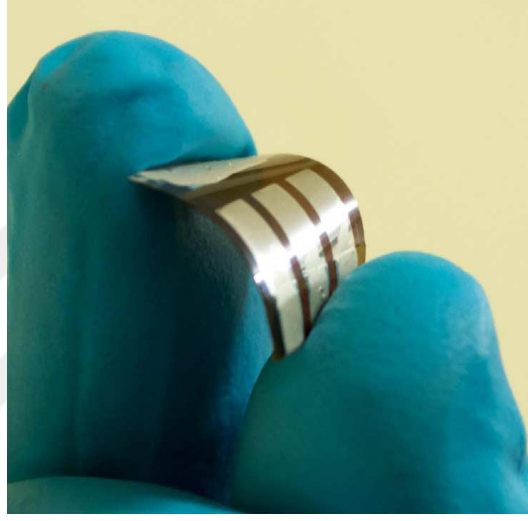


Şekil 2.42. Ters aygıt tasarımına göre malzemelerin bant aralık diyagramları (Docampo *et al.* 2013)

Şekilde de görüldüğü üzere $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskit malzemesi 1,55 eV'luk bir bant aralığına sahiptir ve 790 nm'de fotoakım başlamaktadır. 1,55 eV'luk değerin, bant aralığı 1,51 eV olan tetragonal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskitinden farklı olmasında da anlaşılacağı üzere, malzeme halen Cl içermektedir. Bu sonuç da, perovskit soğurucuların, özellikle MAPbX_3 perovskitlerinin diğer yapısal özellikleri gibi enerji bant aralıklarının da halojenür iyonlarına bağlı olduğunu göstermektedir.

Snaith'in söz konusu ters aygıt çalışması ile klasik perovskit tasarımı kıyaslanacak olursa, ilk göze çarpan hususun sıcaklık olduğu söylenebilir. Zira ters aygıt tasarımında yüksek sıcaklıkta ısıl işlem gerektiren TiO_2 tabakası bulunmamaktadır. İkinci önemli

fark ise bu tasarımın ara gözenekli bir yapıdan ziyade katmansal bir tasarım olmasıdır. Böylece, kısa mesafede yük ayrışımını gerçekleştirmek için perovskitin ve hol taşıyan malzemenin birbirine çok yakın hatta iç içe olmasını gerektiren durum söz konusu değildir. Ayrıca ters aygıt tasarımı buharlı ve ardışık kaplama gibi gelecek vaadeden kaplama sistemlerine olanak sağlamakta ve esnek platformlar üzerine üretime imkân vermektedir.



Şekil 2.43. Esnek perovskit güneş hücresi (Docampo *et al.* 2013)

Tez çalışmasına konu olan perovskit hücre tasarımlarında ise, bu bölümde anlatıldığı üzere, üretim aşamasındaki avantajlarından dolayı ters aygıt tasarımı tercih edilmiştir.

2.3.4. Çalışma ve yük iletim mekanizmaları

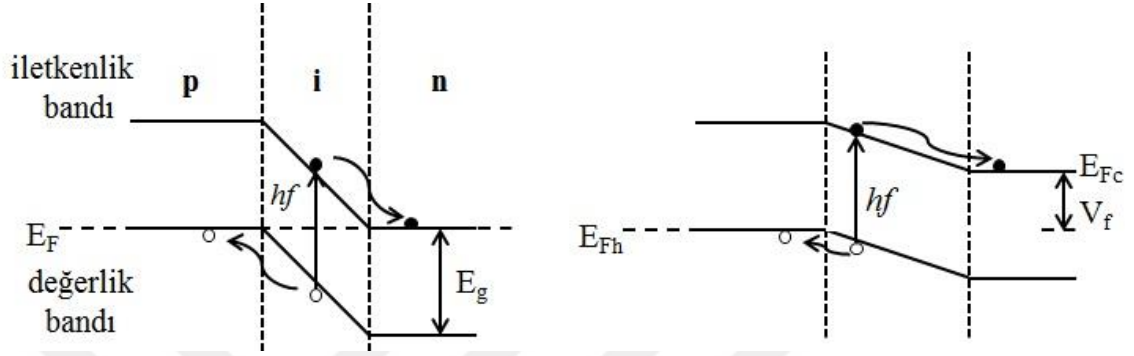
Perovskit fotovoltaik aygıtlar, diğer aygıtlara göre (i) esneklik (ii) hafiflik (iii) yarı geçirgenlik (iv) malzeme ve üretim aşamalarının sağladığı ucuzluk ve (v) solüsyon bazlı OPV'lere göre daha yüksek verim gibi avantajlar sunmaktadırlar (He 2015, Zhang *et al.* 2015). Perovskit soğurucu malzemeler kolaylıkla çözelti bazlı üretime imkan sağlamakla birlikte GaAs ve Si gibi inorganik fotovoltaik malzemelerin sağladığı yüksek verime yaklaşmayı vaat etmektedir (Docampo and Bein 2016).

Perovskit'lerin bu derece yüksek fotovoltaik performans göstermeleri, direkt bant geçişi, optik soğurma karakteristiklerinin yüksek olması, ambipolar iletim ve uzun difüzyon mesafesine sahip yük taşıma kapasitelerine atfedilmektedir (Im *et al.* 2011, Etgar *et al.* 2012, Stranks *et al.* 2013, Xing *et al.* 2013, Amat *et al.* 2014, Du 2014, Filip *et al.* 2014, Jung and Park 2015). Optik soğurma katsayıları (α)'nin çok yüksek olması direkt bant geçişine sahip olmalarından dolayıdır (Green *et al.* 2014, Sun *et al.* 2014, Wehrenfennig *et al.* 2014). Direkt bant geçişinde fononların aracılığı olmadan elektron doğrudan iletim bandına geçer ve kayıplar çok aza iner. Ayrıca perovskitlerin fotondan enerjiye dönüşüm performanslarının yüksek olduğu bilinmektedir. Yani gelen ışığın, elektrik enerjisine dönüşümündeki kayıp OPV hücrelerde, hatta Si kristal tabanlı aygıtlarda rastlanan kayıptan çok daha düşüktür. Malzemenin açık devre voltajının (V_{oc}), bant aralığına (E_g) oranı bu kayıp hakkında bilgi verir. eV_{oc}/E_g oranı ne kadar yüksekse enerji dönüşümündeki kayıp o kadar düşüktür.

Perovskit malzemeler hakkında bilinen bu gerçeklere rağmen yine de yüksek performans değerleri ve iletim mekanizmalarıyla ilgili henüz her şey tam anlamıyla aydınlatılmış değildir. İlk yüksek performanslı perovskit güneş hücresi yayınlandığından beri, ışığı elektron hareketine dönüştürme mekanizmaları tartışma konusu olagelmektedir. Bir çok yayın ve genel kanaate göre perovskitlerdeki söz konusu iletim ve ışığı dönüştürme mekanizması eksiton oluşma mantığına dayanan OPV hücrelerinden ziyade klasik Si tabanlı fotovoltaiklerdeki enerji bant aralığı modeline benzemektedir (Frost *et al.* 2014; Green *et al.* 2014; Yin *et al.* 2014) . Bununla birlikte kristal-Si güneş hücrelerinin yüksek vakum ve yüksek sıcaklık içeren üretim aşamalarını gerektirmeyip, OPV hücreleri gibi çözelti yoluyla üretim gibi avantajları vardır (Conings *et al.* 2014; Jung and Park 2015). Bu yönüyle OPV ve Silisyum teknolojilerinin sorunlarından farklılık arzedip, her iki teknolojinin avantajlarından kısmi olarak içinde barındırmaktadır.

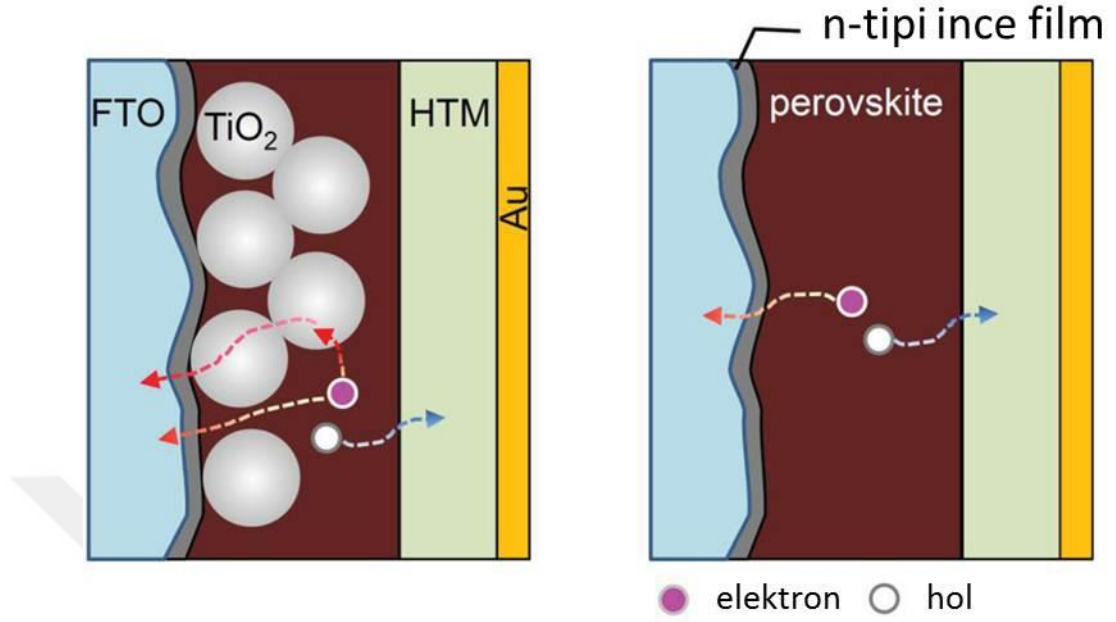
Perovskit güneş hücresi, saf perovskit soğurucu malzemenin (aktif bölge) iş fonksiyonunun uygunluğuna göre bir elektron taşınım tabakası ve bir hol taşınım tabakasının ortasında bulunduğu bir p-i-n kontaklı aygıttır (Docampo and Bein 2016).

Perovskit malzemede oluşan elektronlar hemen yakınında bulunan ve ona uygun bir iş fonksiyonuna sahip elektron taşıma bölgesine, holler de yine uygun bir iş fonksiyonuna sahip hol taşınım tabakasına aktarılır ve güneş hücresi çalışmaya başlar.



Şekil 2.44. Perovskit aygıtın gerilimsiz ve gerilim altındaki çalışma diyagramları

Perovskit malzemeler direkt bant geçişine sahip malzemeler olduğu için yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Bundan dolayı Si gibi kalın yapılar olmasına gerek kalmadan nm mertebesindeki kalınlıklarla güneş hücresi üretilebilmektedir. Bu tabakaya düşen ışık, anında elektron-hol çifti oluşturur. Elektron ve hollerin ayrışması için OPV hücrelerinde olduğu gibi ekstra bir ara yüzeye ihtiyaç kalmadan taşıyıcı hareketi başlar. Perovskitlerin DSSC'den doğduğu ilk zamanlarda OPV gibi düşünüldüğünden elektronların uyarılması ve eksitonların ayrışması için ayrı bir uyarıcı tabaka olarak görev yaptığı zannediliyordu. Bundan dolayı gözenekli TiO_2 tabakası üzerine perovskit kaplanıyordu. Fakat daha sonraki ince film çalışmaları böyle bir gözenekli yapıya ihtiyaç olmadan ince film perovskit olarak hem elektron hol oluşturma hem de taşıyıcı iletimi görevlerini yerine getirdiğini ortaya koydu (Lee *et al.* 2012; Ball *et al.* 2013)



Şekil 2.45. TiO₂ yardımcı tabakalı ve düzlemsel perovskit güneş hücrelerinde elektron ve hollerin hareketi (Jung and Park 2015)

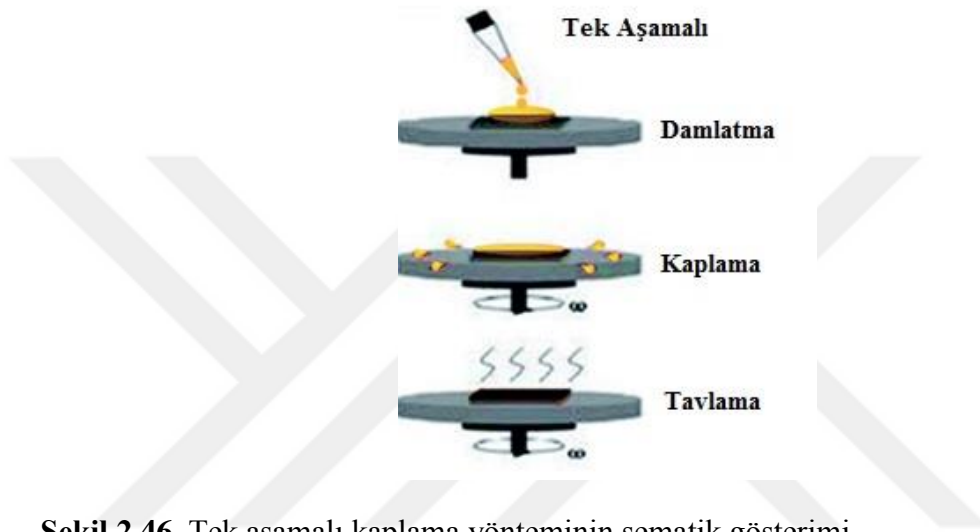
Şekil 2.45’de görüldüğü üzere oluşan elektron ve holler ayrı taraflara doğru hareket ederler. Hollerin toplandığı tarafta hol taşıma malzemesi olarak görev yapması için genelde Spiro-Ometad kullanılır. Elektronların toplandığı tarafta ise genellikle n tipi TiO₂ tabakası görev yapar. Böylece bu taşıma tabakaları aracılığıyla kayıplar en aza indirilip elektronların katoda, hollerin de anoda iletilmesi sağlanarak aygıt çalıştırılmış olur.

2.3.5. Perovskit yapıli aygıt üretim metodları

Perovskit güneş hücreleri, çözelti bazlı üretime imkân vermelerinden dolayı, çok çeşitli üretim metodları geliştirilmiştir. Bunları şu şekilde özetlenebilir:

2.3.5.a. Tek Aşamalı Kaplama Yöntemi

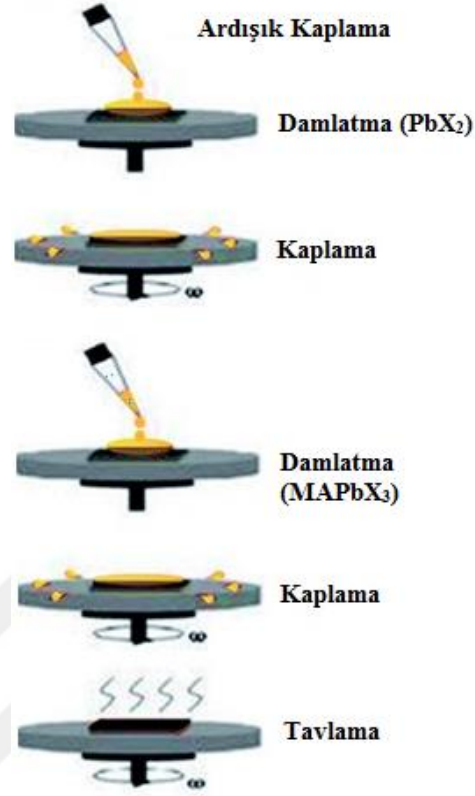
Organik kısmı oluşturan MAX_3 ($X=Cl, Br, I$) ile inorganik kısmı oluşturan PbX_2 ($X=Cl, I$) tuzlarının ortak bir çözeltide çözüldükten sonra dönel kaplama yöntemi ile kaplanmasıdır.



Şekil 2.46. Tek aşamalı kaplama yönteminin şematik gösterimi

2.3.5.b. Ardışık kaplama yöntemi

İnorganik kısmı oluşturan PbX_2 ($X=Cl, I$) ile organik kısmı oluşturan MAX_3 ($X=Cl, Br, I$) uygun çözeltilerde ayrı ayrı çözüldükten sonra önce PbI_2 'nin sonra da MAX_3 ($X=Cl, Br, I$)'nin damlatılarak dönel kaplama yöntemiyle kaplanmasıdır. Bu yöntem bazı deneylerde daha düzgün bir morfoloji sağladığı için tercih edilmektedir (Xiao *et al.* 2014).

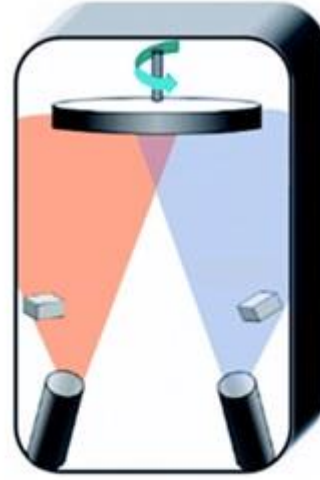


Şekil 2.47. Ardışık kaplama yönteminin şematik gösterimi

Ardışık kaplama yöntemi dönel kaplama cihazlarıyla yapılabileceği gibi, dip kaplama yöntemi ile de yapılabilir (Burschka *et al.* 2013; El-Henawey *et al.* 2016).

2.3.5.c. Çift kaynaklı buharlaştırma tekniği

İlk kez Liu ve arkadaşları (2013) tarafından kullanılan bu teknik, organik ve inorganik buharlaştırma kaynaklarını gerektirmektedir. Düzgün ve kontrol edilebilir bir kaplama türü olduğu için araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir.



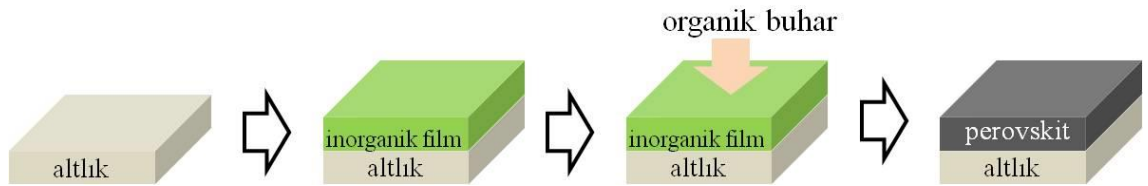
Organik
kaynak

İnorganik
kaynak

Şekil 2.48. Çift kaynaklı buharlaştırma tekniğinin şematik gösterimi (Liu *et al.* 2013)

2.3.5.d. Buhar Destekli Çözelti Yöntemi

Ardışık katmanlı üretime benzer şekilde ilk önce PbI_2 çözeltisi kaplandıktan sonra organik buhar ortamında MAX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kaplaması yapılarak son perovskit tabakası oluşturulur (Jain *et al.* 2016).



Şekil 2.49. Buhar destekli çözelti yönteminin şematik gösterimi (Chen *et al.* 2014)

2.3.6. Perovskit yapılı aygıtlarda tekrarlanma ve katkılı üretim

Çok yüksek verim değerleri ve ucuz malzemeleriyle fotovoltaik aygıt teknolojileri sahasında devrim etkisi yapan perovskit malzemelerin, bu avantajlarıyla birlikte bazı problemleri de mevcuttur. Bunlardan en önemlilerinden biri tekrarlanma problemi (Jung and Park 2015). Çok yüksek verim sunan bir perovskit hücreyi tekrarlamak ve

aynı verimi üretmek çoğu zaman mümkün olamamaktadır. Bunun için tekrarlanabilir aygıtlar üretmek ticarileşme için önem arz etmektedir (Zhang *et al.* 2015). Tekrarlanabilir verimlerle aygıt üretmek için yapılan çalışmalardan biri de katkılı üretimlerdir. Zuo ve Ding (2014) yaptıkları NH_4Cl (amonyumklorür) katkılı MAI ile ürettikleri perovskit aygıt ile %80 doluluk oranına sahip ve tekrarlanabilir aygıtlar ürettiler. Perovskit yapısına Cl^- katkısının ısı işleminden sonra çok çok azaldığı ancak bununla birlikte perovskit oluşumundaki katkısı nedeniyle klorür iyonlarının yük transferini arttırdığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmalar tez çalışmasının da temel motivasyonlarından birini teşkil etmektedir. Tekrarlanabilir aygıtlar üretmek için katkılı perovskit hücrelerinin özgün metodlarla üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretim tekniği olarak da daha kararlı ve morfolojiyi olumlu etkileyen (Hu *et al.* 2014) ardışık dönele kaplama yöntemi kullanılarak katkılı üretim alanındaki ilk ardışık yöntemli çalışma yapılmıştır.

2.3.7. Perovskit yapıli hücrelerde kararlılık ve özgün perovskitler

Perovskit güneş hücrelerinin bir diğer dezavantajı ise kararlılık problemidir (He 2015). Bu problem neme karşı aşırı duyarlılık (Hwang *et al.* 2015) ve sıcaklığa bağlı faz kararlılığının olmamasından (Oku 2015) kaynaklanmaktadır. Neme karşı enkapsülasyon yöntemleri ile kısmi olarak önlem alınsa da termal faz kararsızlığı çok daha zor bir probleme işaret etmektedir. Zira kristal çalışmalarında da belirtildiği üzere özellikle MAI'li klasik perovskit, aygıt çalışma sıcaklığı olan 57°C 'de faz değiştirerek kübik fazdan tetragonal faza yapı değiştirmektedir (Oku 2015). Malzemenin iç dinamikleriyle alakalı olan bu durum için yapılan en önemli işlemlerden biri de özgün perovskit üretmektir. Zira klasik MAI'li perovskit henüz çalışmaya başlar başlamaz faz değiştirmektedir. Bunun için daha kararlı özgün perovskit malzemelerinin sentezlenmesi gerekmektedir.

Özgün perovskitler, daha çok organik katyonun değiştirilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bunun için denemesi yapılan en bilinen perovskit yapısı

Formamidinyum İyodür (FA=HC(NH₂)₂I) yapısıdır (Koh *et al.* 2014). Ayrıca EAI'li (etilamonyumiyodür) perovskit yapılarak daha kararlı güneş hücrelerinin fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir (Im *et al.* 2012).

Bu tez çalışması kapsamında kararlılık problemi de tartışılmış ve çözüm olarak özgün bir perovskit yapısı olan C₂H₄(NH₃)₂PbI₂ (Etylendiammoniumdiiodide) ilk kez bu çalışma kapsamında sentezlenmiş, optik ve kristal analizleri gerçekleştirilmiş ve yüksek V_{oc} değerine sahip (0,98 V) perovskit güneş hücresi üretilmiştir. Materyal ve yöntem kısmında üretim aşamaları ve bulgular kısmında sonuçları tartışılmıştır.

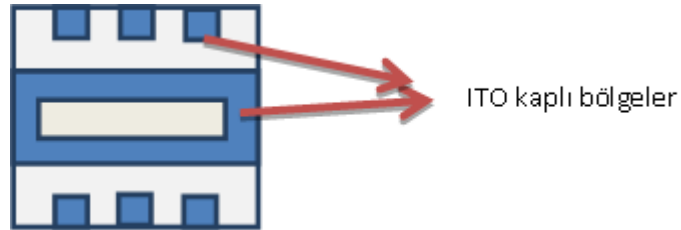
3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu kısımda tez çalışmasına konu olan katkılı perovskit güneş hücrelerinin üretimi ve karakterizasyonunda kullanılan malzemeler, cihazlar ve takip edilen yöntemler izah edilecektir. Ayrıca kararlılık probleminin çözümü için alternatif sunan özgün perovskit malzemelerinin neler olduğu hakkında detaylı bilgiler verilecektir.

Perovskit güneş hücreleri çözelti bazlı üretime imkân veren aygıtlardır. Bu nedenle en son basamak olan üst elektrodun kaplanması hariç diğer üretim basamaklarında yüksek vakum gerektirmez. Ancak neme ve oksijene duyarlı olduğu için eldivenli kabine ihtiyaç vardır. Söz konusu üretim basamakları ve her aşamada gerekli olan malzeme ve cihazlar gelecek bölümlerde özetlenmiştir. Bu bölümde özetlenen ve tez çalışması kapsamında yapılan tüm aygıt üretim ve karakterizasyonları için, TÜBİTAK-MAM ve İstanbul Medeniyet Üniversitesi yerleşkelerinde bulunan laboratuvar ve cihaz altyapısı kullanılmıştır.

3.1. Perovskit Güneş Hücresi Materyalleri ve Üretim Sistemleri

Çalışmada perovskit güneş hücresi tasarımı olarak ters aygıt yapısı esas alınmıştır. **Şekil 3.1**'de temsili resmi görülen ITO kaplı camların tasarımı önceden belirlenip özel bir firmaya yaptırılmıştır.



Şekil 3.1. Özel tasarım ITO kaplı camlar

Bu şekilde hazır elde edilen ITO kaplı camların temizliği çeker ocakta sırasıyla etanol, aseton ve isopropanol (IPA)'de ve her birinde 5'er dakika ultrasonikasyonla yapılmıştır. Her aşama arasında azot tabancası ile camlar kurulanmıştır. Bundan sonra *PlasmaEtch PE-50* marka ve modele sahip ozon-cleaner'da 5 dakika süreyle bekletilerek yüzey temizliği tamamlanmıştır.

Temizleme işlemi bittikten sonra spin-coating ile PEDOT:PSS kaplama işlemine geçilmiştir.

PEDOT:PSS, su bazlı bir çözeltidir. IPA, etanol ve klorobenzen gibi kuvvetli birçok çözücüde çözünmezken sadece suda öznr. Işığa karşı geçirgen ve elektriksel iletkenliğe sahip n-tipi bir malzemedir. Kararlığı yüksek olup dönel kaplama yöntemlerine uygun bir malzeme olduğu için güneş hcreti üretimlerinde çok sık kullanılmaktadır. PEDOT:PSS özelteleri hazır olarak Heraeus şirketinden alınmakta olup Clevious pH 500 modeli kullanılmıştır. Çözelti modeli ve ismi değiştikçe spin kaplama hızı ve tavlama süreleri ona göre değişmektedir. Verimli bir aygıt elde etmek için PEDOT:PSS kaplama süresi, kaplama hızı, tavlama süreleri optimize edilmiştir. PEDOT:PSS su bazlı olduğu için kesinlikle eldivenli kabin içine konulmaz ve kaplama yapılmaz. Zira eldivenli kabin içi 0,1 ppm (particle per million) su ve 0,1 ppm O₂ barındıran hassas bir ortama sahiptir. Bundan dolayı PEDOT:PSS kaplama işlemleri çeker ocakta ve 4000 rpm'de 1 dakika süreyle yapılmıştır.



Şekil 3.2. TÜBİTAK UME'de bulunan eldivenli kabin sistemi (*MBraun MB 20 G*)

ITO kaplı camlar, çeker ocak içerisinde bulunan dönel kaplama cihazında PEDOT:PSS ile kaplandıktan sonra, ölçüm esnasında kontak aldığımız tutucuların ITO kısımlarına dokunabilmeleri için cam altlığın kenarları kulak pamuğu yardımıyla silindi. Bundan sonra kalınlığı arttırmak amacıyla aynı kaplama işlemi bir kez daha yapıldı. İkinci kaplamadan sonra kenarları tekrar silinmiştir. Kaplama işleminden sonra hot-plate üzerinde 140°C'de 40 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Isıl işlemin amacı aygıt üzerindeki suyu tamamen buharlaştırmaktır. Bu işlemden sonra dışarıda beklemeden hemen eldivenli kabin içerisine alınır.

Bu aşamadan sonra artık tüm organik ve hassas kaplamalar yapılabilmektedir. Perovskit aktif bölge, iki ayrı bileşiğin katılımıyla hazırlanır. Bölüm 2.3.5'de belirtildiği gibi bu çözelti iki farklı şekilde kaplanabilir. Birinci yöntem tek karışımli tek aşamalı kaplama yöntemidir. Bu yönteme göre molar olarak 1:1 oranında PbI_2 ve MAI tuzları DMF, DMSO ya da γ -Butyrolactone çözücülerinde birlikte karıştırılır ve perovskit ön çözeltisi hazırlanır. PbI_2 Sigma-Aldrich'ten satın alınmış olup MAI tuzu laboratuvarında sentezlenmiştir.

MAI tuzunu hazırlamak için, literatürdeki yöntemler (Zhao and Zhu 2014) dikkate alınarak, metilamin (CH_3NH_2) ile hidroiyodik asit (HI)'in çeker ocak içinde reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. CH_3NH_2 , %40 sulu çözeltisinde TCI firmasından, HI ise %57 sulu çözeltisinde Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Uygun mol oranını gerçekleştirmek için yapılan hesaplamalar sonucu CH_3NH_2 'den 30 mL ve HI'den 20 mL alınmıştır.

Öncelikle çeker ocak içinde, manyetik karıştırıcı üzerinde buz dolu çanağın olduğu bir düzenek hazırlandı. Buz dolu çanağın içine, cam balon joje konuldu. Balon joje içine, manyetik balıkla birlikte CH_3NH_2 (30 mL) aktarıldı. Daha sonra milimetrik silindir damlalığa alınan HI, hızla karışmakta olan CH_3NH_2 üzerine yavaş yavaş damlatıldı. HI tamamen bittikten sonra sistem 1 saat daha karıştırıldı. Böylece aşağıdaki tepkime gerçekleştirildi.



Şekil 3.3. Çeker ocak içinde, MAI tuzu hazırlama düzeneği

Bu tepkime bir asit-baz tepkimesi olduğu için su açığa çıkmaktadır. Bu suyun sistemden uzaklaştırılması için Rotovac sistemine alındı. Su; vakum ve sıcaklık yardımıyla sistemden uzaklaştırıldıktan sonra tuz, açık sarı rengeyle ortaya çıktı. Sistemden alınan

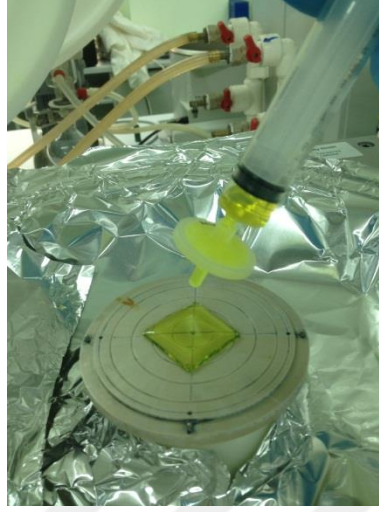
MAI tuzu eter ile birkaç kez yıkandıktan sonra beyaz rengine kavuştu. Bu haliyle vakumlu etüvde 1 gece bekletildi.

Sentezlenen MAI, ticari olarak alınan PbI_2 ile birlikte eldivenli kabin içine alındı. Kabin içindeki terazide tartıldıktan sonra 5 mL DMF içinde PbI_2 :MAI-1:1 molar oranındaki perovskit çözeltisi hazırlandı.



Şekil 3.4. PbI_2 ve MAI karışımından elde edilen perovskit çözeltisi

Karışım hazırlandıktan sonra dönel kaplama yardımıyla daha önce çeker ocakta PEDOT:PSS kaplanmış olan cam üzerine eldivenli kabin içerisinde perovskit kaplaması yapılır. Bunun için çözelti şırınga ile alındı ve şırınga ucundaki 0,45 mikronluk süzgeç ile damlatıldı.



Şekil 3.5. Perovskit damlatma ve kaplama aşaması

Kontak almak için uygun yerler silindikten sonra hot plate üzerinde ısıl tavlama işlemine tabi tutuldu. Isıl işlemin kaç derecede yapılacağı ve ne kadar süreceği optimizasyona bağlıdır ve malzemeye göre farklılık arzedebilir ancak çok yüksek sıcaklıklar gerektirmeyen süreçler olduğu söylenebilir.

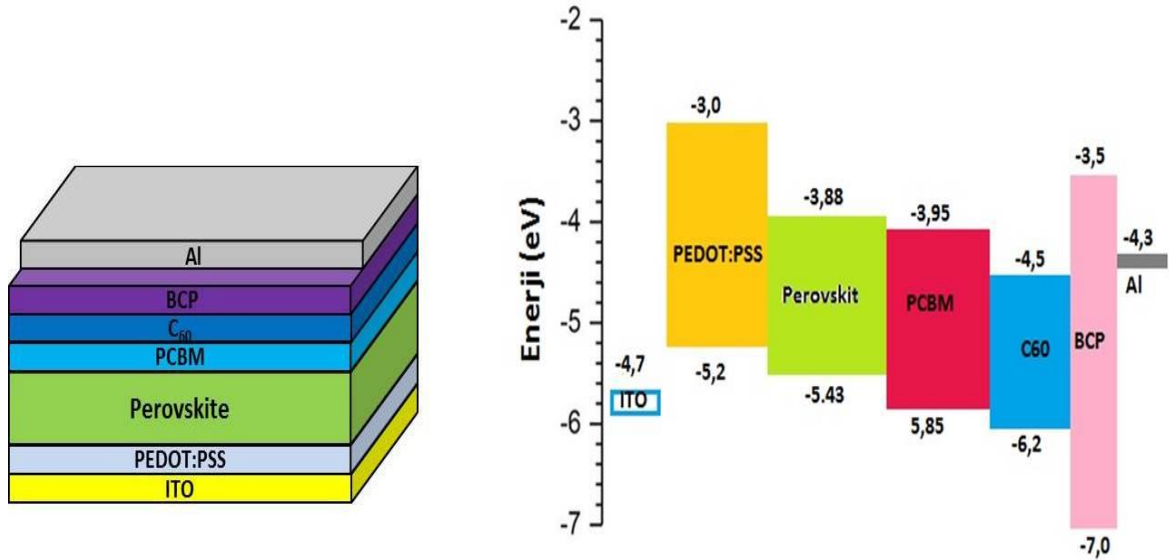
İkinci tür kaplama yöntemi ise ardışık kaplama yöntemidir. Çözeltiler daha iyi çözüldüğü ve daha düzgün film oluşturduğu için bu yöntemde başvurulduğu düşünülmektedir (Xiao *et al.* 2014). Bu yöntemde 200mg/mL ya da 250 mg/mL konsantrasyonunda DMF içinde PbI_2 çözeltisi ve 10 mg/mL konsantrasyonunda IPA içinde MAI çözeltisi ayrı ayrı hazırlandı. Öncelikli olarak PbI_2 çözeltisi kaplandı, hot-plate üzerinde $70^\circ C$ 'de 5 dakika ısıl işlem yapıldı. Daha sonra dönel kaplama sistemine alınarak MAI çözeltisi damlatılarak kaplama işlemi yapıldı ve kontak için gerekli yerler silindikten sonra perovskitin oluşması için nihai tavlama işlemi yapıldı. Bu işlem $110^\circ C$ ile $160^\circ C$ arası yaklaşık 1 saat kadar süren bir işlemdir. Ardışık kaplama yöntemi tez çalışmasında kullanılan yöntemdir.

Perovskit kaplama işleminden sonra elektron taşınım tabakası olan PCBM kaplama işlemine geçildi. 20 mg/mL oranında ve diklorobenzen çözeltisi içerisindeki PCBM çözeltisi, perovskite kaplı altlık üzerine 6000 rpm'de 35 saniye süreyle kaplandı ve

çözücünün uzaklaşması için tekrar hot plat üzerinde 100°C’de 10 dakika ısıl işleme tabi tutuldu. Daha sonra organik buharlaştırıcı ile sırasıyla 20 nm C₆₀ ve 8 nm BCP (Bathocuproine) kaplandı. Bu tabakalar elektronların kontağa ulaşmasındaki kayıpları engellemeye yardımcı olurlar. En son üst kontak için Al kaplamak üzere vakum kazanına alınan örnekler uygun basınç değerlerine ulaşıldıktan sonra ısıl buharlaştırma yöntemi ile 60 nm ile 100 nm arası Al kaplama yapıldı.

Bu haliyle aygıt tamamlanmış olur. Elektron iletim tabakası olarak PCBM ve üzerine de yardımcı C₆₀ ve BCP organiklerinin kullanıldığı aygıt yapısı ve yapının bant şeması

Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Katkılı perovskit güneş hücresi üretimi için ters aygıt tasarımı ve bant diyagramı

Eğer akım voltaj karakteristiği atmosfer ortamında yapılacaksa, aygıtların bozunmaması için kabin içerisinde enkapsülasyon işlemi yapılır. Bu işlem *Ossila E131* marka epoksi reçine üzerine 18cmx18cm ince kaplama camı yapıştırıldıktan sonra ve 250 W UV lamba altında kurutma işlemi yapılmıştır.

Enkapsülasyon işleminden sonra AM1,5 G ışımada 100 mW/cm²'lik ışık altında aygıtların I-V karakterizasyonları yapıldı. Bu çalışmada karakterizasyonlar *Keithley 2602A* cihazıyla gerçekleştirildi.

3.2. Cl⁻ Katkılı Perovskit Güneş Hücreleri

Bu çalışmada ardışık kaplama yöntemiyle üretilen katkılı perovskit güneş pillerine yer verilmiştir. Katkılı üretimler perovskit filmlerin kristallenme ve morfolojilerini iyileştirip verimlerine katkı sağladığı yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur (Zuo and Ding 2014). Perovskit yapısı içindeki halojenür katkılar düzgün ve pürüzsüz filmler yapmaya yardımcı olmaktadır. Zuo ve Ding'in (2014) yaptığı çalışmaya göre ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Al aygıt yapısına sahip perovskit güneş pilinde amonyumklorür (NH₄Cl) katkısı ile %10'a yakın verim ve %80'den fazla doluluk oranına (FF) ulaşılmıştır. UV-Vis spektrumundan Cl⁻ katkısının soğurmaya olumlu etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Cl⁻ katkısının ayrıca perovskit kristal oluşumuna da katkı sağladığı XRD sonuçlarından ortaya konulmuştur.

Tez çalışmasına konu olan ardışık katmanlı katkılı perovskit güneş hücrelerinin üretiminde bu çalışmadaki metodlar takip edilmiştir. Daha bilimsel bir yaklaşım olması açısından, perovskit malzemesi metilamonyumiyodüre (MAI), metilamonyumklorür (MACl) katkısı kütle yüzdesi (% w.t.) üzerinden gidilerek uygulanmıştır.

CH₃NH₃Cl (MACl), metilamin (kütlece %33'lük etanol çözeltisi) ile hidroklorik asit (kütlece %33)'in 1:1 molar oranıyla birbirine eklenip 2 saat karıştırılması ile elde edilen tuzun eter ile arındırılmasından sonra vakumlu etüvde bir gece tutulmasıyla sentezlenmiştir.



NH_4Cl (ACI), amonyak (%33'lük etanol çözeltisi) ile hidroklorik asit'in 1:1 molar oranıyla 2 saat karıştırılması ile elde edilen tuzun yine aynı işlemlerden geçirilerek kurutulmasıyla üretilmiştir.



Perovskit sentezi için gerekli olan PbI_2 Sigma-Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

Aygıt yapısında bahsi geçen ITO kaplı hazır camlar bölüm 3.1'de belirtildiği üzere tasarımı önceden hazırlanıp TFD firmasından satın alınmıştır.

Hol taşınım tabakası olarak görev yapan PEDOT:PSS polimeri de bölüm 3.1'de belirtildiği üzere *Heraeus* firmasından satın alınmıştır. Elektron taşıma tabakası olarak görev yapan PC_{60}BM *Nano-C* firmasından satın alınmış ve eldivenli kabin içerisinde 20 mg/mL'lik klorobenzenli çözeltisi hazırlanmıştır.

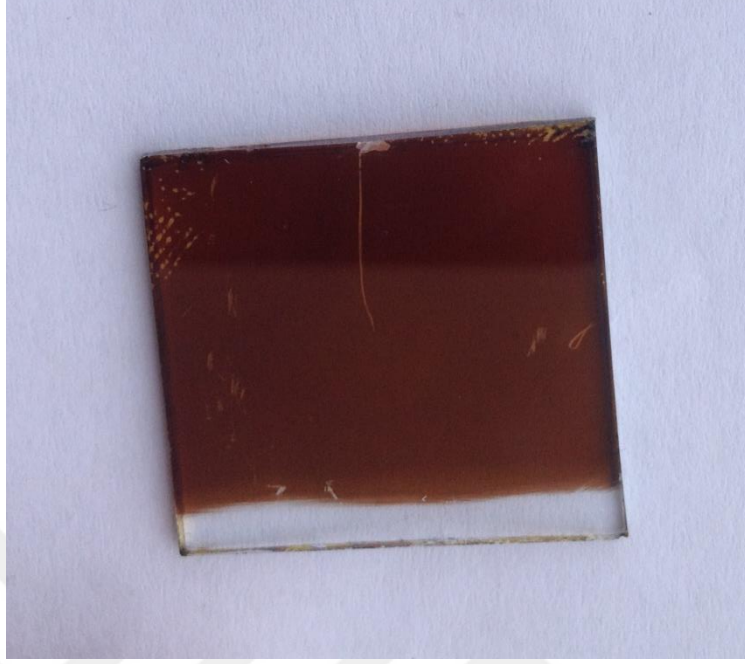
Cl- katkılı perovskit güneş hücresi için kullanılan bu materyallerle birlikte yöntem olarak ardışık katmanlı üretim yöntemi takip edilmiştir. Bu yöntem daha düzgün film yapısına ve sızıntılardan daha iyi arındırılmış aygıt yapısına katkı sağladığı için kullanılmaktadır (Huang 2014).

Bu yöntem için öncelikle DMF içinde 250 mg/ml PbI_2 çözeltisi hazırlanıp 70°C'de karışması sağlandı. Aynı anda IPA içerisinde 10 mg/ml MAI çözeltisi hazırlanıp 50°C'de karışması sağlandı ve kaplama yapılmadan önce soğumaya bırakıldı. Farklı konsantrasyonlarda katkılı MAI çözeltisi elde etmek için karışım içine önceden hazırlanmış 20 mg/ml MAI ve ACI çözeltileri farklı oranlarda eklendi. Sonuç olarak kütlece %0, %1, %5, %10, %20, ve %40 MAI konsantrasyonuna sahip MAI çözeltileri elde edildi. Aynı konsantrasyonlarda ACI katkılı MAI çözeltileri de hazırlandı. MAI ve ACI katkı oranları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. MAI ve ACl katkı oranları

Katkı oranı (kütlece)	Katkılanan malzeme	Eklenen katkı miktarı	MAI konsantrasyonu
%0	MAI	0 mg/ml	10 mg/ml
%1	MAI	0,1 mg/ml	9,9 mg/ml
%5	MAI	0,5 mg/ml	9,5 mg/ml
%10	MAI	1 mg/ml	9 mg/ml
%20	MAI	2 mg/ml	8 mg/ml
%40	MAI	4 mg/ml	6 mg/ml
%0	ACI	0 mg/ml	10 mg/ml
%1	ACI	0,1 mg/ml	9,9 mg/ml
%5	ACI	0,5 mg/ml	9,5 mg/ml
%10	ACI	1 mg/ml	9 mg/ml
%20	ACI	2 mg/ml	8 mg/ml
%40	ACI	4 mg/ml	6 mg/ml

PEDOT:PSS kaplı ITO'lu camlar eldivenli kabin içine alınır alınmaz önce sıcak PbI_2 çözeltisi dönel kaplama ile kaplandı ve $70^\circ C$ 'de ısıtma işlemi ile kuruması sağlandı. Çözücüsünden tamamen uzaklaştıktan sonra PbI_2 kaplı film tekrar dönel kaplama cihazına alındı ve hazır olan katkılı MAI çözeltisi damlatılarak 3000 rpm'de 1 dakika süreyle kaplaması yapıldı. Kaplamadan sonra artık perovskit oluşumu için son ısıtma işlemi olan $110^\circ C$ 'de 1 saat tavlama bırakıldı. Çözeltisi sarı renk olan PbI_2 filmi, katkılı MAI eklenmesi ve ısıtma işleminden sonra koyu kahverengi rengini almaktadır.



Şekil 3.7. 3000 rpm’de 1 dakika kaplanan MACl katkılı MAI perovskit filmi

Isıl tavlama işlemi ile perovskit kristalinin oluşumu gerçekleştirildikten sonra klorobenzen içinde çözülmüş olan PCBM’in (20 mg/ml) dönel kaplamada 1500 rpm’de 30 s süreyle ile kaplaması sağlandı. Her kaplamadan sonra yapılan ısıl işlem burada da yapıldı ve hot plate üzerinde 100°C’de 10 dakika süreyle tavlamaya bırakıldı.

Bu şekilde aktif bölgesi tamamlanan aygıt katod kaplaması yapmak üzere eldivenli kabin içerisindeki termal buharlaştırma ünitesine alındı ve 60 nm Al kaplandı.

Termal kaplama işleminden sonra dışarıdaki nem ve oksijen ortamından etkilenmesini önlemek amacıyla UV ışık altında enkapsülasyon işlemi yapılarak aygıtlar dışarı alındı. Dışarıda bulunan güneş benzetimi cihazı ve Keithley akım-voltaj üretici ile I-V karakteristiği yapılmıştır. Çıkan sonuçlar bölüm 4’de sunulup değerlendirilmiştir.

3.3. Ac⁻ Katkılı Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit kübik kristal yapısının ortasında yerleşen Pb metali ışığın soğurulmasında en temel kısmı oluşturmaktadır ve ışığın soğurulması olayı burada gerçekleşmektedir. Pb kaynağı olarak perovskit güneş hücrelerinde genel olarak PbI₂ kullanılmaktadır. Bununla birlikte Pb sağlayıcısı olarak farklı bileşikler de kullanılabilir. Snaith ve arkadaşları PbI₂ yerine PbAc₂ kullanarak halojenür iyonlarından yoksun bir perovskit güneş hücresi ürettiler (). Bu kullanımda asetatlı bileşik iyodürlü bileşiğe göre yapıdan daha hızlı uzaklaşmakta ve yüzey morfolojisine olumlu katkılarda bulunmaktadır. Asetatın bu etkisinden yararlanmak düşüncesiyle tez çalışmasının konusu olan katkılı perovskit güneş hücresi malzemesi olarak asetat iyon katkısı da incelenmiştir.

Çalışmanın bu kısmında kullanılan tasarım Cl⁻ katkılı perovskit güneş hücrelerinde olduğu gibi ters aygıt yapısına sahiptir ve genel aygıt yapısı

ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Ac_x/PC₆₁BM/Al şeklindedir.

%0, %5 ve %10 MAAc katkılı ardışık katmanlı yöntemle göre yapılan perovskit hücrelerinin yapım aşamaları ise şu şekildedir.

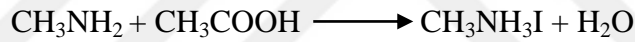
1. Aşama: Temizleme İşlemi: Camların temizleme işlemi bölüm 3.1’de belirtilen temizleme prosedürleriyle aynıdır. İlk önce etanol, daha sonra aseton ve daha sonra da IPA kullanılmıştır. Her aşamanın sonunda azot tabancasıyla kurulanmış ve ardından plazma ozon temizleyici cihazıyla kalan organik maddelerin temizliği yapılmıştır.

2. Aşama: PEDOT:PSS kaplama: Clevious pH 500 marka PEDOT:PSS, iki defa süzülüp damlatılmış ve 4000 rpm’de 1 dakika süreyle kaplama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi de 140°C’de 40 dakika olarak yapılmıştır.

3. Aşama: Perovskite Precursor (Ön-Çözelti) Hazırlanması ve Kaplanması

Asetat katkılı perovskit malzemesi yapmak için öncelikle metilamonyumasetat (MAAc) tuzu sentezlendi. MAAc tuzunu hazırlamak için metilamin (CH_3NH_2) ile asetik asit (CH_3COOH)'in çeker ocak içinde reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. CH_3NH_2 , %40 sulu çözeltisinde *TCI* firmasından, CH_3COOH ise %57 sulu çözeltisinde *Sigma-Aldrich* firmasından alınmıştır. Uygun mol oranını gerçekleştirmek için yapılan hesaplamalar sonucu CH_3NH_2 'den 20 mL ve CH_3COOH 'den 20 mL alınmıştır.

Bu sentez için çeker ocak içinde, manyetik karıştırıcı üzerinde buz dolu çanağın olduğu bir düzenek hazırlandı. Buz dolu çanağın içine, cam balon joje konuldu. Balon joje içine, manyetik balıkla birlikte CH_3NH_2 (20 mL) aktarıldı. Daha sonra milimetrik silindir damlalığa alınan CH_3COOH hızla karışmakta olan CH_3NH_2 üzerine yavaş yavaş damlatıldı. CH_3COOH tamamen bittikten sonra sistem 1 saat daha karıştırıldı. Böylece aşağıdaki tepkime gerçekleştirildi.



Bu tepkime de bir asit-baz tepkimesi olduğu için su açığa çıkmaktadır. Bu suyun sistemden uzaklaştırılması için Rotovac sistemine alındı. Vakum ve sıcaklık yardımıyla suyun sistemden uzaklaştırılmasından sonra sıvı halde MAAc tuzu açığa çıktı. Sistemden alınan MAAc tuzu atmosfer ortamından etkilenmemesi için hemen eldivenli kabin içerisine alındı.

Eldivenli kabin içerisine alınan MAAc'ın IPA içindeki 10 mg/ml'lik çözeltisi hazırlandı. Aynı anda MAI'nin IPA içindeki 20 mg/ml'lik çözeltisi hazırlandı. Farklı konsantrasyonlarda Asetat katkılı MAI çözeltisi elde etmek için MAI çözeltisi içine MAAc çözeltileri farklı oranlarda eklendi. Sonuç olarak kütlece %0, %5 ve %10 MAAc konsantrasyonuna sahip katkılı MAI çözeltileri elde edilmiştir. Asetat katkılı MAI çözeltilerinin katkı oranları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. MAAC katkı oranları

Katkı oranı (kütlece)	Katkılanan malzeme	Eklenen katkı miktarı	MAI miktarı
%0	MAAc	0 mg/ml	10 mg/ml
%5	MAAc	0,5 mg/ml	9,5 mg/ml
%10	MAAc	1 mg/ml	9 mg/ml

3 farklı konsantrasyonda hazırlanan MAAC katkılı perovskit malzemelerinden 3 farklı aygıt yapılıp, katkılanan malzemenin aygıt verimine etkisini incelemek için sistematik bir çalışma yapılmıştır.

Çeker ocak içinde hazırlanan PEDOT:PSS kaplı ITO'lu camlar eldivenli kabin içine alınır alınmaz önce sıcak PbI_2 çözeltisi dönel kaplama ile kaplandı ve $70^\circ C$ 'de ısıtılma işlemi ile kuruması sağlandı. Tamamen çözücü sıvısından uzaklaştıktan sonra PbI_2 kaplı film tekrar dönel kaplama cihazına alındı ve hazır olan MAAC katkılı MAI çözeltileri sırası ile damlatılarak kaplamaları yapıldı. Kaplamadan sonra artık perovskit oluşumu için 3 adet aygıt, son ısıtılma işlemi olan $140^\circ C$ 'de 15 dakika tavlama bırakıldı.

4. Aşama: PCBM Çözeltisi ve Kaplanması

20 mg/ml oranında hazırlanan diklorobenzen içerisindeki PCBM çözeltisi, perovskite kaplı altlık üzerine 1500 rpm'de 30s süreyle kaplandı. Çözücünün uzaklaşması için $100^\circ C$ 'de 10 dakika tavlandı.

5. Aşama: Al elektrod kaplanması

Aygıtın en üstüne katod olarak 60 nm olacak şekilde Al elektrod kaplandı.

6. Aşama: UV enkapsülasyon

Tüm kaplamalardan sonra UV ışık altında enkapsülasyon yapıldı. Enkapsülasyon işleminden sonra dışarıda bulunan güneş benzetimi cihazı ve Keithley akım-voltaj üretici ile I-V karakteristikleri yapıldı. Bu şekilde 3 aygıt ile MAAC katkısının film özelliklerine ve aygıt performansına etkisi incelendi. Sonuçları 4. Bölüm’de sunulup değerlendirilmiştir.

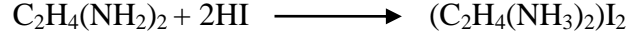
MAAC katkılamanın etkileri incelendikten sonra aygıt optimizasyonuna gidildi ve yüksek verimde aygıtlar elde edildi. %10 MAAC katkısının en iyi sonucu verdiğinin tespit edilmesinden sonra yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık %5 güç dönüşüm verimine sahip perovskit güneş hücreleri üretilmiştir. Bu aygıtın sonuçları da bölüm 4’de verilmiştir.

3.4. EDDI Özgün Perovskitli Güneş Hücreleri

Perovskit yapılu güneş hücrelerinde kararlılık bölümünde (bölüm 2.3.7’de) belirtildiği gibi, perovskit fotovoltajik hücrelerin en önemli dezavantajı kararlılık problemidir. Bu problem hem neme karşı aşırı hassasiyetten (Xiaoxi 2015) hem de termal kararlılıklarının zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Oku 2015). Bu kararlılık problemi en çok MAI’li perovskitlerde kendini göstermektedir ve aygıt çalışma sıcaklığı olan 57°C ve üzerinden kübik yapı, 57°C’nin aşağısında tetragonal yapı sergilemektedir. Uzun süre kararlı aygıtlar üretmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bir kısmı spiro-OMeTAD’dan farklı olarak yeni hol taşıma materyallerinin (HTM) yapıda denenmesi şeklindedir (Habisreutinger *et al.* 2014). Daha yaygın olan diğer çalışmalar da özgün perovskit sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır. Kararlılık problemine çözüm olarak alternatif perovskit materyalleri çalışması sonucu tez çalışmasında özgün perovskit materyallerinin sentezi, aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonuna yer verilmiştir.

Tez çalışmasına konu olan özgün perovskit bileşiği etilendiamonyumdiiyodür (EDDI) olup kimyasal formülü $(C_2H_4(NH_3)_2)_2I_2$ şeklindedir. EDDI’nin PbI_2 ile DMF ya da γ -Butyrolactone’daki 1:1 oranındaki karışımı sonucu muhtemelen $(C_2H_4(NH_3)_2)PbI_4$

moleküler formülüne sahip (EDDPbI₄) yeni bir perovskit soğurucunun precursor çözeltisi hazırlanmış olur. Tek aşamalı kaplama yöntemine göre EDDI ile PbI₂ bileşiklerinin DMF çözücüsünde çözünmesi gerekmektedir. EDDI tuzu ise C₂H₄(NH₂)₂ ile HI'nin karışımı ile çeker ocakta sentezlenmiştir.

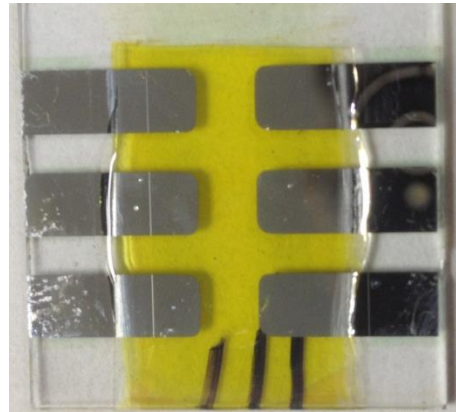


C₂H₄(NH₂)₂ üzerine HI'in yavaş yavaş damlatıldığı düzenekte gerçekleşen sentez işlemi sonucu koyu renkli bir karışım elde edildi. Elde edilen bu karışım rotavak sisteminde çöktürüldükten sonra eterde defalarca yıkayıp beyaz EDDI tuzu elde edildi. Sentezlenen EDDI, vakumlu etüvde bir gece bekletildikten sonra sudan arındırılarak eldivenli kabin içerisine alındı.

Eldivenli kabinde, PbI₂ ile EDDI'nin DMF içinde molar olarak 1:1 oranına sahip karışımları elde edildi. Bu karışımlar ile tek aşamalı üretim metoduna göre kaplama yapıldı. Bu yöneme göre yapılan aygıt mimarisi

ITO/PEDOT:PSS/(C₂H₄(NH₃)₂)PbI₄/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Al şeklindedir.

Ardışık katmanlı yöneme göre yapılan EDDI'li perovskit hücrelerinin yapım aşamaları ise şu şekildedir.



Şekil 3.8. Yüksek V_{oc} veren EDDPbI₄'lü perovskit aygıtları çalışması

1. Aşama: Temizleme İşlemi: Camların temizleme işlemi bölüm 3.1’de belirtilen temizleme prosedürleriyle aynıdır. İlk önce etanol, daha sonra aseton ve daha sonra da IPA (isoproponil alkol) kullanıldı. Her aşamanın sonunda azot tabancasıyla kurulandı ve ardından plazma ozon temizlik cihazıyla yüzey temizliği yapıldı.

2. Aşama: PEDOT:PSS kaplama: Clevious pH 500 marka PEDOT:PSS, iki defa süzülüp damlatıldı ve 4000 rpm’de 1 dakika süreyle kaplama işlemi yapıldı. Tavlama işlemi de 140°C’de 40 dakika olarak yapıldı.

3. Aşama: Perovskite Precursor (Ön-Çözelti) Hazırlanması ve Kaplanması

Perovskite ön-çözeltisi neme ve oksijene karşı duyarlı olduğu için eldivenli kabin içerisinde hazırlandı. Ardışık kaplama uygulaması yapılacağı için iki ayrı çözelti hazırlandı. Birinci çözelti 250 mg/mL’lik PbI_2 çözeltisi (DMF içinde), ikinci çözelti ise 10 mg/mL’lik EDDI çözeltisidir (etanol içinde).

PbI_2 çözeltisi iyi çözünmesi için 70-120°C arasında hot-plate üzerinde ısıtılarak karıştırıldı. EDDI çözeltisi ise biraz ısıtılarak hemen çözüldü ve soğumaya bırakıldı.

Çözeltiler tamamen çözüldükten sonra yine eldivenli kabin içerisinde, PEDOT:PSS kaplı altlık üzerine 6000 rpm’de 35s süreyle PbI_2 kaplanıp hot-plate üzerinde 70°C’de 5 dakikalık ısıtılma bırakıldı. Daha sonra da EDDI çözeltisi 2000 rpm’de 20 s kaplanıp hot-plate üzerinde 110°C’de 20 dakikalık ısıtılma tabi tutularak perovskit kristalinin oluşması sağlandı.

4. Aşama: PCBM Çözeltisi ve Kaplanması

20 mg/ml oranında hazırlanan diklorobenzen içerisindeki PCBM çözeltisi, perovskite kaplı altlık üzerine 1500 rpm’de 45s süreyle kaplandı. Çözücünün uzaklaşması için 100°C’de 20 dakika tavlandı.

5. Aşama: Organik Buharlaştırıcı ile kaplama

Eldivenli kabin içerisinde bulunan organik buharlaştırıcı ile C₆₀ (20 nm) ve BCP (8 nm) kaplandı.

6. Aşama: Al elektrod kaplanması

Aygıtın en üstüne katod olarak 60 nm olacak şekilde Al elektrot kaplandı.

7. Aşama: UV enkapsülasyon

Tüm kaplamalardan sonra UV ışık altında *Ossila E131* marka epoksi reçine kullanılarak enkapsülasyon yapıldı.

Eldivenli kabin içerisindeki aygıt fabrikasyonu işlemlerinden sonra aygıt eldivenli kabin içerisinden çıkarıldı ve 100 mW/cm² lik ışık şiddetine sahip güneş simülatöründe I-V karakterizasyonu yapıldı. Aygıtta ait sonuçlar, EDDI kristalinin optik ve elektronik özellikleri, bant aralığı, AFM görüntüleri ve XRD sonuçları bulgular kısmında verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde, materyal detayları ve işlem basamakları bir önceki bölümde verilen Cl^- ve Ac^- katkılı $MAPbI_3$ perovskit yapılı güneş hücreleri ile özgün ve kararlı bir perovskit olan $EDDPbI_4$ yapılı güneş hücrelerine ait I-V sonuçları ve grafikleri, en iyi V_{oc} , J_{sc} , FF ve PCE değerleri, AFM ve XRD sonuçları, film kalınlıkları, hesaplanan bant aralıkları ve yapılan aygıtlara ait resimlere yer verilmiştir. Tüm araştırma sonuçlarına ait değerlendirme ve tartışma kısmı da - her bulgunun akabinde - yine bu bölümde verilmiştir.

4.2. Cl^- Katkılı Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Bulgular

Katkılı üretimlerin yüzey morfolojisini olumlu etkilediğini söyleyen Zuo ve Ding'in çalışmasının (2014) ardından laboratuvarında yapılan çalışmalar sonucu aygıtların akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.1'de görülebilir. Çizelgelerdeki herbir harf bir aygıtı temsil etmektedir.

Çizelge 4.1. MACl katkılı ilk aygıtların fotovoltaiik parametreleri

	A	B	C	D	E	F
V_{oc} (Volt)	0,17	0,29	0,33	0,25	0,17	0,51
J_{sc} (mA/cm ²)	-1,1	-2,33	-1,31	-1,07	-1,00	-4,05
PCE	0,04	0,14	0,12	0,07	0,04	0,6
FF	0,24	0,22	0,27	0,25	0,2	0,28

Çizelge 4.2. MACl katkılı aygıtlar

	A	B	C	D	E	F
V_{oc} (Volt)	0,13	0,15	0,15	0,19	0,31	0,33
J_{sc} (mA/cm ²)	-5,95	-6,88	-5,91	-0,71	-2,95	-4,78
PCE	0,21	0,29	0,22	0,03	0,27	0,44
FF	0,27	0,27	0,25	0,28	0,29	0,27

MACl katkılı MAI ile yapılan perovskit güneş hücrelerine ait yukarıdaki çizelgede görüldüğü üzere aygıtlarda iyi verim değerleri olmasa da akım değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu artışın, literatürdeki çalışmada da değerlendirildiği üzere Cl⁻ katkısından kaynaklı yüksek kristalleşme yüzdesi ve daha az pürüzlü film yüzeyinden kaynaklandığı söylenebilir.

Bu değerler, bazı denemeler ve ara aşamalardaki iyileştirmeler sonucu optimize edilmiş ve daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Söz konusu optimizasyonlar içinde dönel kaplama hızının optimize edilmesi, damlatma teknikleri ve damlatılan çözeltinin sıcaklığının optimize edilmesi yer almaktadır. Tüm bu optimizasyonlar sonucu ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Al yapısına sahip - yüksek verimli -MACl katkılı MAI perovskit güneş hücreleri elde edildi. Bu hücrelere ait akım-voltaj değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

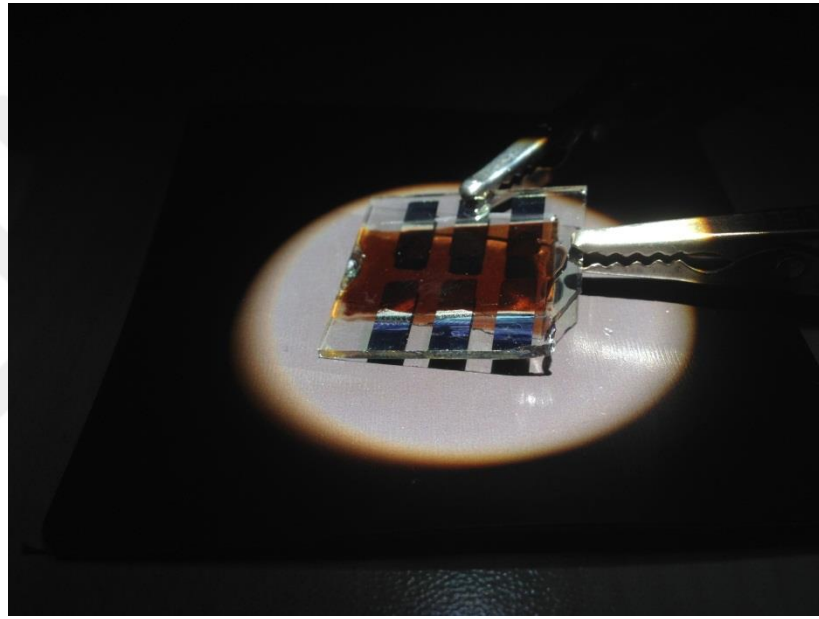
Çizelge 4.3. MACl katkılı perovskit aygıtlarında yüksek verimler

	A	B	C	D	E	F
Voc (Volt)	0,69	0,79	0,79	0,79	0,79	0,81
Jsc (mA/cm ²)	-9,76	-11,67	-10,58	-11,55	-11,93	-9,41
PCE	3,87	6,2	4,99	5,55	6,11	4,56
FF	0,57	0,67	0,59	0,6	0,65	0,59

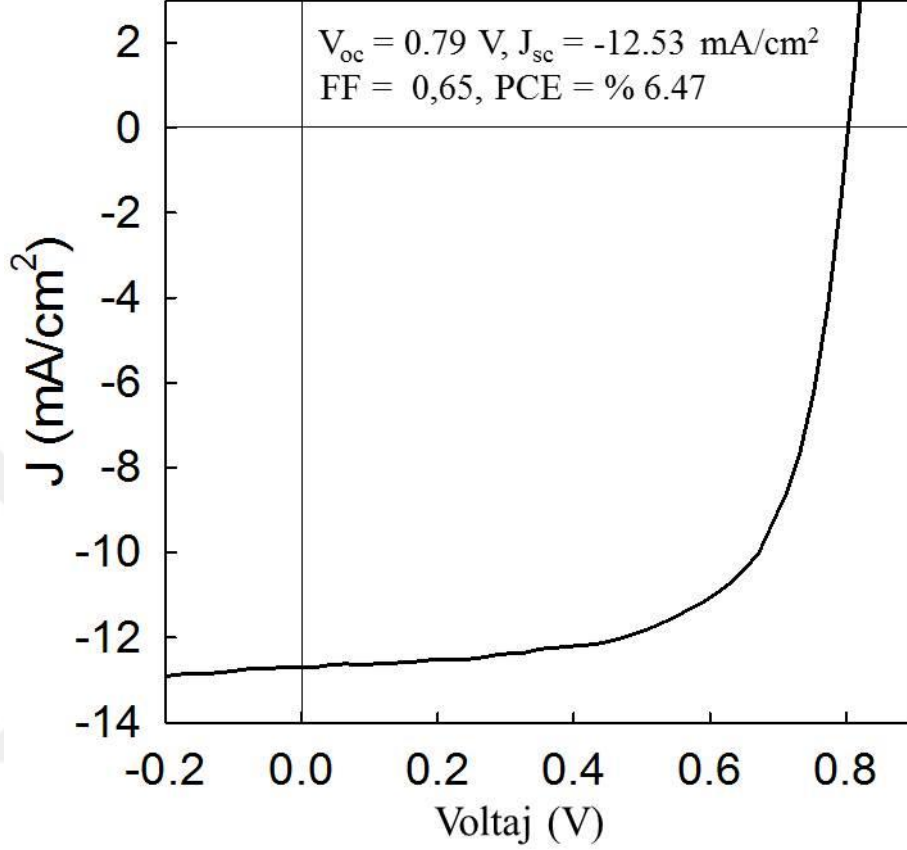
Çizelgede görüldüğü üzere aygıtta %6,2’lik bir güç dönüşüm verimi elde edilmiştir ki bu değer ardışık kaplama yöntemiyle katkı kullanarak yapılmış perovskit aygıtlar içerisinde bir rekor değer teşkil etmektedir. Bu sonuç tekrarlanabilmiş ve katkılı üretimlerin en önemli etkisi olan tekrarlanabilir aygıt üretiminin gerçekleşmesi ardışık üretim metoduyla ilk kez bu çalışmada ortaya konmuştur. 100 mW/cm² ışık şiddeti altındaki aygıt görüntüsü ve tekrarlanan yeni değerler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.4. MACl katkılı perovskit aygıtlarında yüksek verimler-2

	A	B	C	D	E	F
Voc (Volt)	0,79	0,75	0,75	0,69	0,79	0,79
Jsc (mA/cm ²)	-11,74	-8,98	-11,69	-12,88	-11,06	-12,53
PCE	4,52	2,36	4,89	4,79	4,16	6,47
FF	0,48	0,35	0,55	0,53	0,47	0,65

**Şekil 4.1.** Rekor verim değerine sahip MACl katkılı perovskit aygıtı

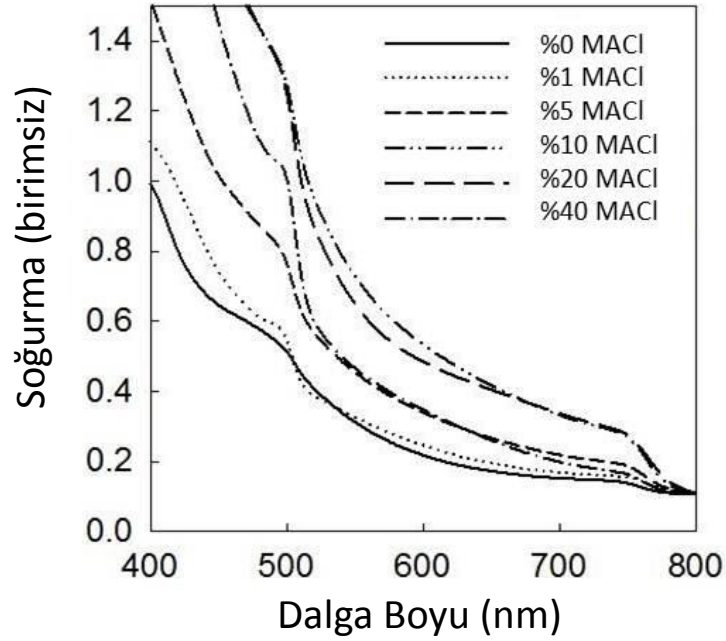
Çizelge 4.4'de yine yüksek verimler elde edildiği görülmektedir. Elde edilen en iyi perovskit aygıtının - F ile gösterilen aygıt - akım/voltaj karakteristiği Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. MACl katkılı rekor aygıtın akım-voltaj karakteristiği ve aygıt tasarımı (Coskun *et al.* 2016)

En iyi sonuç veren klasik OPV aygıtlarda bile laboratuvar ortamında %3-5 arası, daha kaliteli ve pahalı malzemelerde %10'a kadar sonuçların elde edildiği göz önüne alınırsa, son derece ucuz ve üretimi kolay perovskit malzemelerinden henüz başlangıç aşamasında bu sonuçların elde edilmesi, perovskit güneş pillerinin nasıl bir gelecek vadettiğini ve bu hücreler üzerinde çalışmanın ne derece önemli olduğunu göstermektedir.

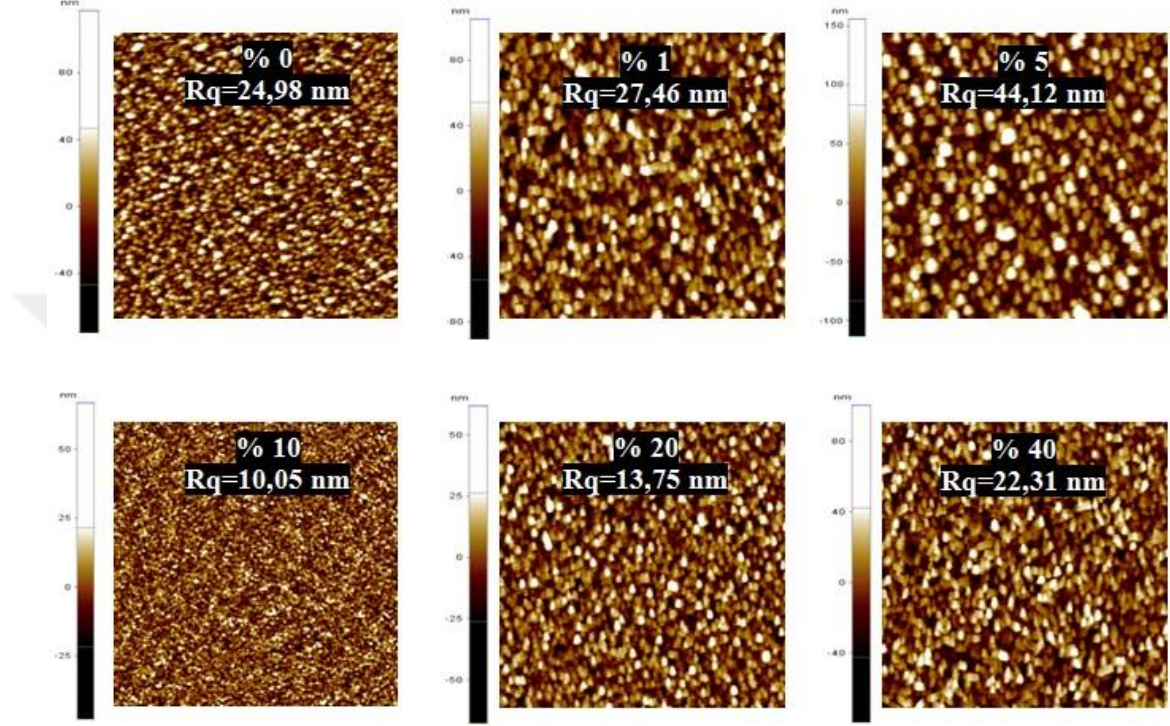
CI katkılı çalışmaların optik soğurma grafikleri şekil 4.3'de görülebilmektedir.



Şekil 4.3. MACl katkılı aygıtların optik soğurma spektrumları

MACl katkılı perovskit filmlerin soğurma verilerinden optik bant aralığı 1,57 eV olarak hesaplanmıştır ki bu değer literatürdeki değerle (1,55 eV) uyuşmaktadır (Xiao *et al.* 2014). UV soğurma spektrumu, çeşitli konsantrasyonlardaki filmlerin soğurma performanslarını kıyaslayabilmek adına 800 nm'den başlatılmıştır. Şekilden de görüleceği üzere %0 ile %1 katkılanmış filmler arasında çok fazla fark gözlenmemektedir. Görünür bölgenin ilk değeri olan 750 nm'deki çok az olan soğurma piki ve yaklaşık 500 nm'deki bölgesel maksimum pik, bu iki filmdeki perovskit kristalinin iyi oluşmadığını göstermektedir. Katkılamayı arttırdıkça 500 nm ve 750 nm'deki soğurma şiddeti artmaktadır. En iyi soğurma grafiği %10 katkılı olan MAI filmde elde edilmiştir. %20 MACl katkılanan film de hemen hemen aynı soğurma şiddetini gösterse de bazı dalga boylarında şiddeti azalmaktadır. Bununla birlikte katkılamayı biraz daha arttırdığımızda, (%40 MACl katkılı) 750 nm civarındaki soğurma performansının tekrar azaldığı görülmektedir. Soğurma grafiklerindeki sonuca göre en yüksek soğurma katsayısı %10 katkılı olan perovskit filmlerinde gözlenmiştir ki bu sonucun Çizelge 4.4'deki verim değerleriyle uyum içinde olduğu söylenebilir. Film kalınlıkları perovskitler için optimum kalınlık olan 300 nm'nin biraz altında, 290 nm olarak ölçülmüştür.

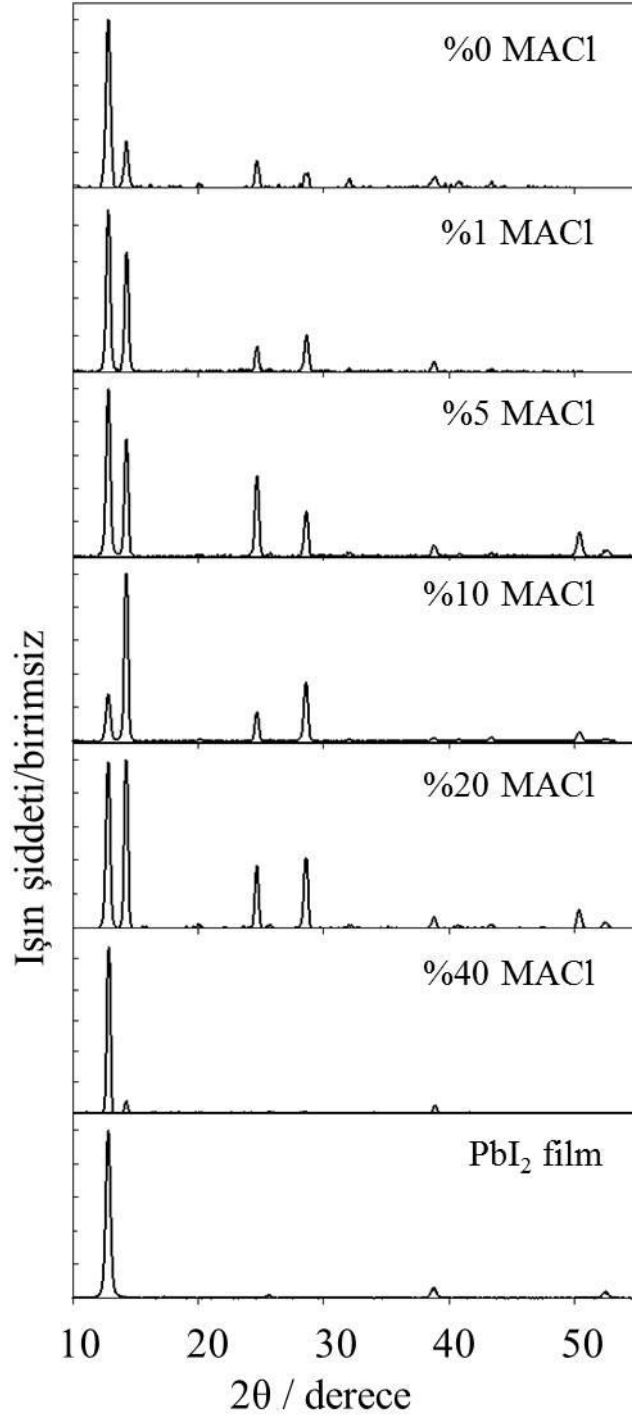
Film yüzeylerinin pürüzlülük oranlarını karşılaştırmak için yapılan AFM çekimleri sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. MACl katkılı perovskit aygıtların AFM görüntüleri

Filmlerin yüzey pürüzlülükleri (Rq) MACl katkı konsantrasyonuyla değişmektedir. %0 MACl ve %1 MACl katkılı olan filmlerin Rq değerleriyle birbirine yakın değerlerdir. %5 MACl katkılı olan filmin Rq değeri 44 nm olup en yüksek pürüz oranı bu filmde gözlenmiştir. En düşük Rq değeri 10 nm ile %10 MACl katkılı film yüzeyinde tespit edilmiştir. %10’dan daha fazla katkılama oranları film yüzeyini bozmakta ve Rq değerini yükseltmektedir. AFM’den gelen tüm bu sonuçlar hem verim değerleriyle hem de soğurma grafikleriyle uyum içerisindedir. Ayrıca film yüzeylerindeki granül büyüklüklerinin de katkı konsantrasyonuyla değiştiği gözlenmiştir. %0, %1, %5, %10, %20 ve %40 MACl katkılı filmlerin ortalama granül büyüklükleri sırasıyla 334, 319, 321, 296, 307 ve 325 nm olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre en düşük pürüzlülük değerine sahip %10 MACl katkılı filmde en düşük granül büyüklüğü tespit edilmiş olup film yüzeyine MACl etkisi tezini desteklemektedir.

MACl katkı konsantrasyonunun perovskit kristallenmesine etkisini gözlemek için elde edilen XRD analizi sonuçları ise Şekil 4.5’de görülebilir.



Şekil 4.5. MACl katkılı perovskit güneş hücrelerine ait XRD sonuçları

Şekil 4.5'deki XRD grafiklerindeki en alt şekilde ve $12,8^\circ$ 'de görülen pik PbI_2 kristaline aittir. PbI_2 ile birlikte yapıya MAI girdikçe $14,3^\circ$ 'deki perovskit kristaline ait pik ortaya çıkmaktadır. Ancak %0 MAI katkılı perovskit filmlerinde PbI_2 'nin varlığı halen görülmektedir. $MAPbI_3$ kristalinin saçılma görüntülerine göre en yüksek değerler $14,3^\circ$, $28,6^\circ$ ve $43,3^\circ$ açılarında ve sırasıyla (110), (220), ve (330) düzlemlerinde gözlenmektedir. Şekildeki perovskit görüntüsünün yükseklikleri ile PbI_2 görüntüsünün yükseklikleri kıyaslanarak Cl atomlarının yapıya vermiş olduğu etki tespit edilebilir. %1 ve %5 MAI katkılı perovskit görüntüsünde halen PbI_2 yükseltisi görülmekte ve katkı arttıkça azalmaktadır. PbI_2 pikinin güçlü bir şekilde var olması halen perovskite dönüşmeyen PbI_2 kalıntıları olduğunu göstermektedir. %10 MAI katkılı perovskit filminin XRD görüntüsünde ise PbI_2 piki çok azalmakta olup yapının büyük ölçüde perovskite dönüştüğü söylenebilir. Bu durum en iyi %10 MAI katkılı filmde görülmektedir ki bu sonuç MAI katkısının perovskit kristali oluşumuna katkı sağladığı teziyle uyuşmaktadır (Zhou *et al.* 2014). Tüm filmler $110^\circ C$ 'de ve bir saat ısıl işlem görmüş olmasına rağmen MAI katkılı olmayan filmlerde perovskit kristali oluşumu gecikmektedir.

Bu sonuçlara göre MAI katkısının perovskit kristali oluşumunu hızlandırdığını söyleyebiliriz. Optimum katkı konsantrasyonu olan %10 MAI katkılı perovskit filmlerinin optik soğurma katsayılarında artış meydana gelmekte ve kristal oluşumu daha hızlı ve daha kararlı olmaktadır. Ayrıca MAI katkılı perovskit filmlerinin yüzey pürüzlülüğü, katkısızlara göre daha düşük olmakta ve bu durum da aygıt yapısında kaçaklara sebep olan film boşluklarının azalmasına, seri direncin azalmasına ve şönt direncin artmasına sebep olmaktadır. Katkı konsantrasyonuna göre aygıttaki direnç değerlerinin ve diğer fotovoltaiik parametrelerin kıyaslaması Çizelge 4.5'de görülebilir.

Çizelge 4.5. Çeşitli MACl katkı konsantrasyonlarına ait 5 aygıtın ortalama direnç değerleri ve fotovoltaik parametreleri

Aygıt Parametreleri	MACl Katkı Oranı					
	0%	1%	5%	10%	20%	40%
R_s (Ω/cm^2)	71600	10870	206	164	4639	137731
V_{oc} (V)	0.70±0.01	0.48±0.05	0.57±0.23	0.76±0.07	0.45±0.09	0.75±0.07
J_{sc} (mA/cm^2)	-0.38±0.35	-1.03±0.43	-10.08±2.85	-11.57±1.01	-7.22±2.25	-0.46±0.34
FF (%)	10.3±2.0	20.0±7.9	33.7±9.1	54.1±8.0	29.7±16.1	21.0±2.2
PCE (%)	0.02±0.01	0.12±0.08	2.26±1.59	4.75±0.89	1.16±0.92	0.09±0.07

4.3. Ac⁻ Katkılı Perovskit Güneş Hücrelerine Ait Bulgular

Asetat katkılı filmlerde yapılan optimizasyon sonucu üretilen perovskit fotovoltaik aygıtlarda, aynen Cl katkılı aygıtlarda olduğu gibi katkı konsantrasyonu ile aygıt veriminin arttığı ve daha düzgün yüzey morfolojisi elde edildiği gözlenmiştir. Bölüm 3.3'de bahsedilen 3 çalışmaya ait sonuçlar şu şekilde ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.6. %0 MAAc katkılı perovskit aygıtları

	C	E	F
V_{oc} (Volt)	0,45	0,31	0,20
J_{sc} (mA/cm^2)	-1,54	-0,15	-0,29
PCE	0,27	0,012	0,02
FF	0,39	0,27	0,28

Çizelge 4.7. %5 MAAc katkılı perovskit aygıtı

	F
V_{oc} (Volt)	0,81
J_{sc} (mA/cm^2)	-3,85
PCE	1
FF	0,32

Çizelge 4.8. %10 MAAC katkılı perovskit aygıtları

	C	E	F
Voc (Volt)	0,35	0,2	0,49
Jsc (mA/cm ²)	-9,46	-6,32	-11,59
PCE	1,46	0,36	2,69
FF	0,44	0,27	0,47

%10 MAAC katkısını arttırdığımızda (%13 ve %16 katkı oranı) yapılan aygıtların çalışmadığı tespit edildiğinden sonuçları buraya alınmamıştır.

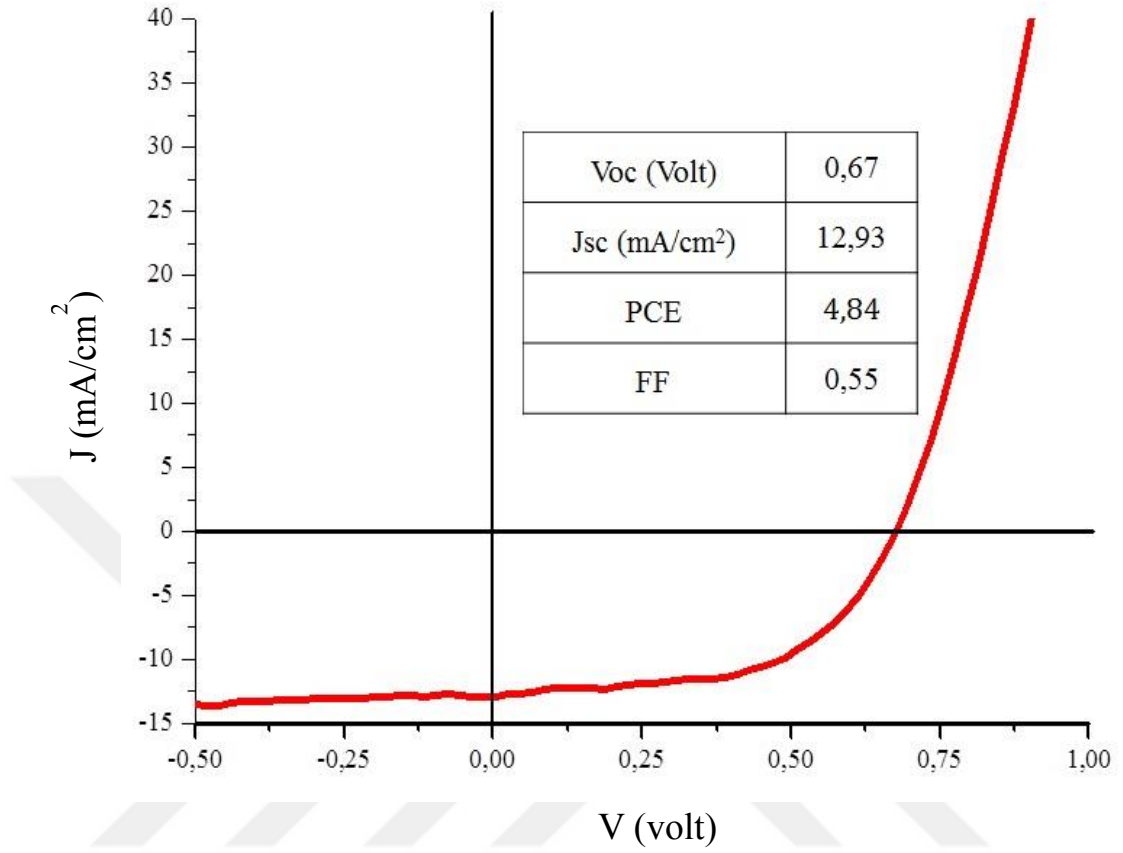
Her üç katkılama sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek verim değerinin %10 MAAC katkılanan aygıtlar içerisinde olduğu ortaya çıkmaktadır.

%10 MAAC katkılı aygıtların optimizasyonu sonucu elde edilen en iyi aygıt sonuçları şu şekildedir.

Çizelge 4.9. %10 MAAC katkılı perovskit hücreleri fotovoltmik parametre bulguları

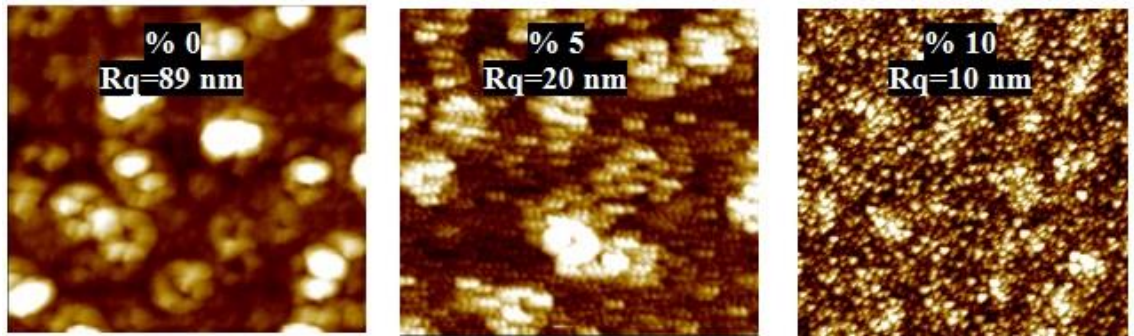
	A	B	C	D	E	F
Voc (Volt)	0,39	0,67	0,65	0,65	0,61	0,61
Jsc (mA/cm ²)	-9,38	-12,93	-12,77	-9,45	-12,6	-8,84
PCE	1,35	4,84	4,36	3,2	3,69	2,81
FF	0,37	0,55	0,52	0,52	0,48	0,52

Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere tek altlık üzerine yapılan %10 MAAC katkılı perovskit aygıtlarının, birbirine yakın yüksek verim değerleri sergiledikleri gözlenebilir. Rekor aygıtın I-V karakteristiği ise Şekil 4.6'da gösterildiği gibidir.



Şekil 4.6. %10 MAAc katkılı rekor aygıtın J-V karakteristiği

MAAc katkılı filmlerin AFM görüntüleri sonucu elde edilen veriler de **Şekil 4.7'** de görülebilir.

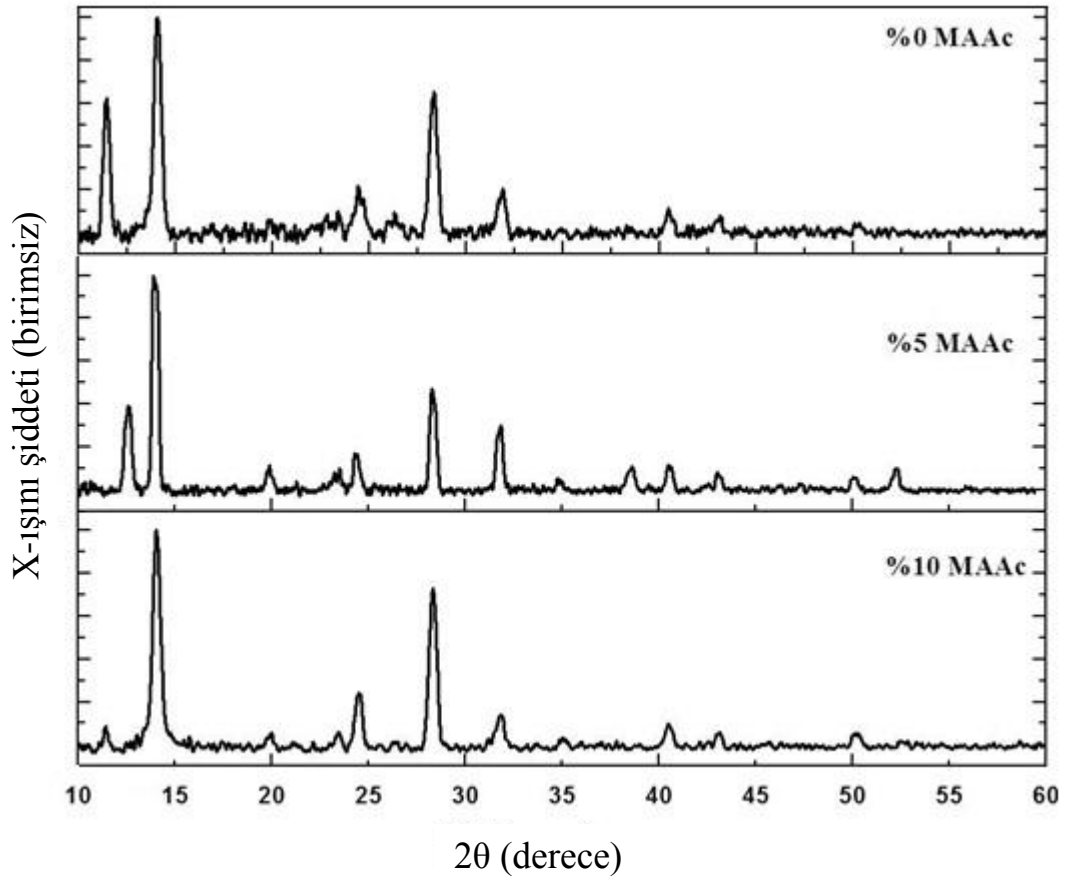


Şekil 4.7. %0, %5 ve %10 MAAc katkılı perovskit filmlerin AFM görüntüleri

Katkısız MAI perovskiti, daha önceki testlerde de olduğu gibi yüksek R_q değerine sahiptir ve yüzey pürüzlülüğü çok fazladır. %5 katkılanınca R_q değerinde önemli ölçüde bir düşüş gözlenmektedir. %10 MAAc katkılı MAI perovskit filmi ise 10 nm'lik yüzey pürüzlülüğü ile en iyi film yüzeyine sahiptir.

AFM görüntülerine ait bu sonuçlar aygıt verimlerinin verildiği Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'daki sonuçlar ile beraber incelendiğinde, yüzey filmleri ile verim değerleri arasında bir korelasyon olduğu ve AFM sonuçlarının I-V sonuçlarını desteklediği söylenebilir.

MAAc katkılı perovskit filmlerine ait XRD sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. %0, %5 ve %10 MAAc katkılı perovskit filmlerinin XRD görüntüleri

MAAc Katkılı perovskit filmlerine ait XRD grafiklerinde de görüldüğü üzere en iyi perovskit filmi görüntüsü %10 katkılanan filmde görülmektedir ve PbI_2 görüntüsü olan yaklaşık 12,5 derecedeki pik neredeyse tamamen gitmiştir. %0 katkılı MAI perovskit filmi ise fark edilir derecede PbI_2 piki göstermektedir.

X-ışını görüntülerinden elde veriler MAAc katkılı aygıt verilerinin sunulduğu Çizelge 4.6, Çizelge 4.7, Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'daki sonuçlar ile uyum içerisindedir. En iyi perovskit dönüşümünün gözlemlendiği %10 MAAc katkılı film ile yapılan aygıt en iyi güç dönüşüm verimini sunmuştur. Bu sonuç da esasında Cl^- katkılı filmlerde ortaya çıkan sonuçlarla benzerlik arz etmektedir. Zira Ac katkısı tıpkı Cl^- katkısı gibi kristallenmeyi hızlandırmakta ve daha kararlı perovskit fazının oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca elde edilen bu bulgular, Ac'in ortamdan daha çabuk uzaklaşıp perovskitin hızlı oluşmasına katkı sağladığını rapor eden literatür (Zhang *et al.* 2015) ile de uyum içerisindedir.

4.4. EDDI Özgün Perovskitli Güneş Hücrelerine Ait Bulgular

EDDI tuzu ile yapılan $EDDPbI_4$ özgün perovskit güneş hücreleriyle, $MAPbI_3$ 'e göre daha kararlı ve yüksek V_{oc} değerine sahip aygıtlar üretilmiştir. Yapılan optimizasyonlar sonucu en iyi aygıt performanslarının elde edildiği bulgular Çizelge 4.10'da verilmiştir.

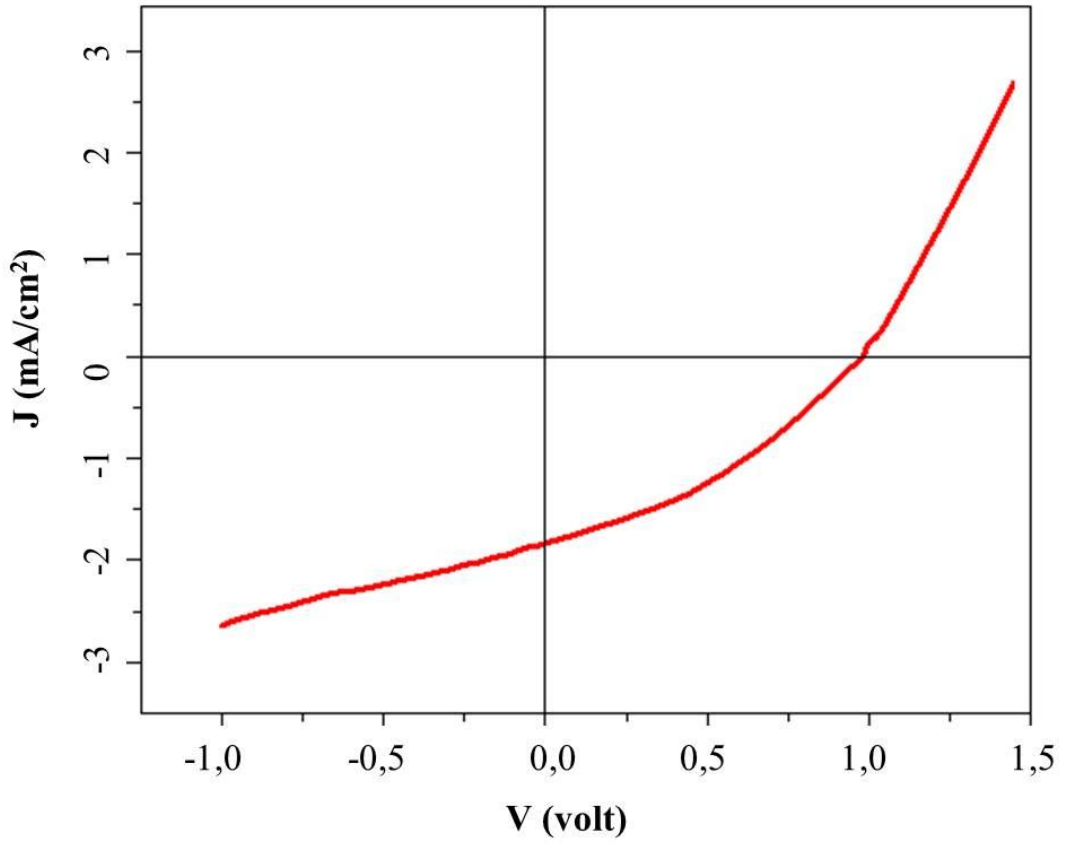
Çizelge 4.10. $EDDPbI_4$ perovskit güneş hücrelerine ait parametreler

	A	D	E	F
V_{oc} (V)	0,82	0,98	0,94	0,94
J_{sc} (mA/cm^2)	-1,97	-1,85	-1,68	-1,72
PCE	0,51	0,63	0,61	0,63
FF	0,32	0,35	0,38	0,39

Çizelge 4.10'da görülen sonuçlarda D aygıtı iyi bir V_{oc} performansı göstermektedir. Çok iyi çalışan klasik $MAPbI_3$ aygıtlarında görülebilen bu değer, yeni ve özgün bir malzeme olan EDDI için olumlu bir sonuçtur. Bu sonuç, arayüzlerdeki pürüzlülük

oranının düşük olması ve diyodun iyi çalışmasına atfedilebilir. Akım değeri ve istenilen doluluk oranı yüksek olmadığı için aygıt verimi düşük çıkmıştır.

AM 1,5G ve 100 mW/cm^2 'lik ışık altında, "D" aygıtına ait I-V karakteristiği Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. EDDPI₄ perovskit güneş hücresine (D) ait J-V grafiği

Çizelge 4.10'da fotovoltaik parametreleri verilen D aygıtı ölçümden hemen sonra tekrar ölçülüp aygıt işlem kararlılığı olup olmadığı test edilmiştir ve aygıtın yüksek kararlılıkla tekrar çalıştığı görülmüştür.

Çizelge 4.11. EDDPbI₄ perovskit güneş hücresi ilk gün sonuçları

	D	D2	D3
V _{oc} (V)	0,98	0,92	0,92
J _{sc} (mA/cm ²)	-1,85	-1,43	-1,44
PCE	0,63	0,52	0,5
FF	0,35	0,39	0,38

Çizelge 4.11'deki D'ye ait sonuçlar karşılaştırma kolaylığı olması için Çizelge 4.10'dan alınmıştır ve ilk ölçülen değerlerdir. Bu ölçüm yapıldıktan hemen sonra D2 ve D3 ölçümleri alınmıştır. Bu sonuçlar D ölçümüne ait sonuçlarla uyum içindedir ve aygıt ilk ölçümden sonra kararlılığını sürdürmektedir. İlk ölçümden hemen sonra faz kararlılığını kaybetmeye başlayan MAPbI₃ aygıtlarına göre EDDPbI₄ perovskitli aygıt ilk ölçüm kararlılığı sergilemektedir.

Kararlılık süresini daha verimli tespit edebilmek için aygıtın 3 saat sonra, 4 gün sonra, 6 gün sonra ve 7 gün sonraki ölçümleri alınmıştır.

Çizelge 4.12. EDDPbI₄ perovskit güneş hücreleri 3 saat sonraki ölçümler

	A	D4	E	F
V _{oc} (V)	0,89	0,94	0,94	0,94
J _{sc} (mA/cm ²)	-1,04	-1,03	-1,12	-1,22
PCE	0,41	0,4	0,43	0,48
FF	0,44	0,42	0,4	0,42

Çizelge 4.13. EDDPbI₄ güneş hücreleri 4 gün sonraki ölçümler

	A	D5	E	F
V _{oc} (V)	0,72	0,96	0,84	0,96
J _{sc} (mA/cm ²)	-1,57	-1,08	-1,27	-1,18
PCE	0,35	0,34	0,35	0,35
FF	0,32	0,33	0,32	0,31

Çizelge 4.14. EDDPbI₄ güneş hücreleri 6 gün sonraki ölçümler

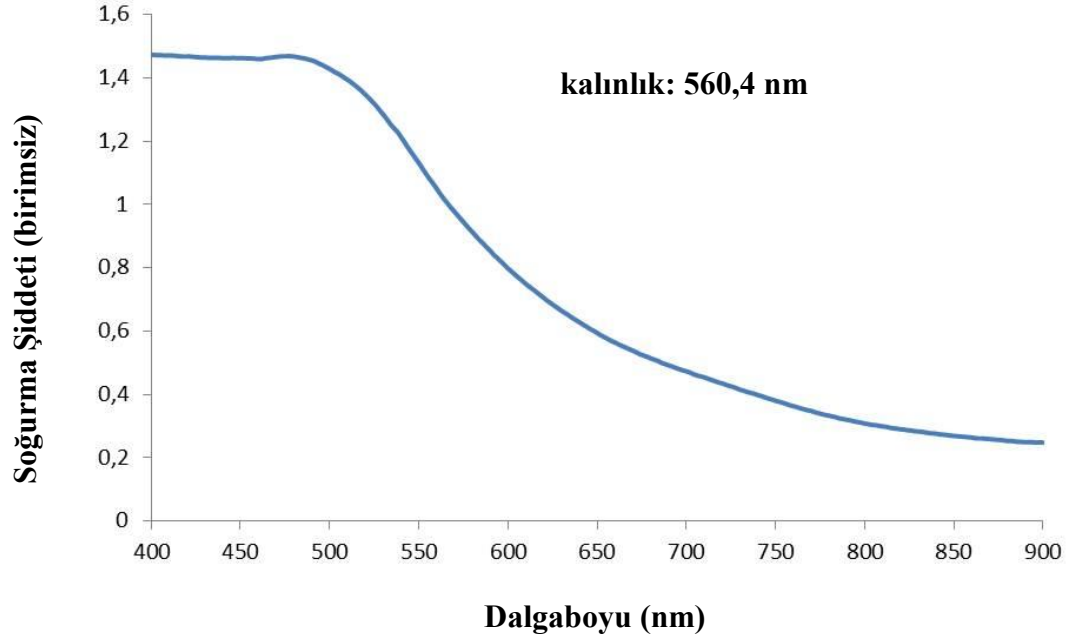
	A	D6	E	F
Voc (V)	0,87	0,95	0,91	0,85
Jsc (mA/cm ²)	-1,44	-1,09	-1,12	-1,13
PCE	0,43	0,31	0,33	0,24
FF	0,34	0,29	0,32	0,25

Çizelge 4.15. EDDPbI₄ güneş hücreleri 7 gün sonraki ölçümler

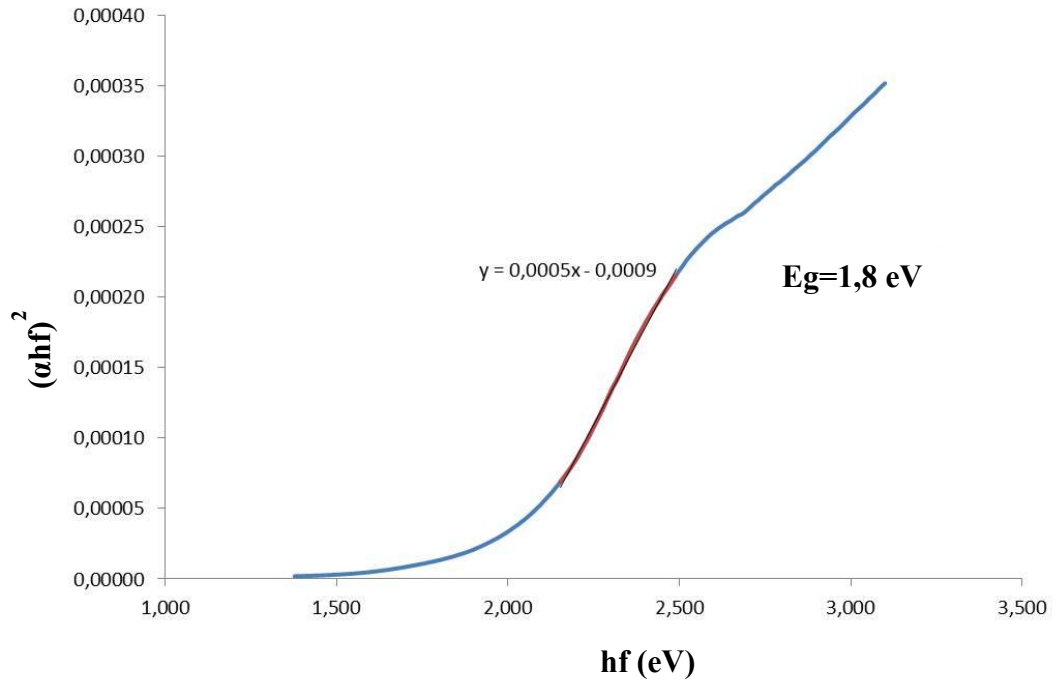
	A	D7	E	F
Voc (V)	0,67	0,97	0,87	0,97
Jsc (mA/cm ²)	-1,27	-0,92	-0,88	-0,88
PCE	0,27	0,25	0,25	0,17
FF	0,32	0,27	0,32	0,20

Şekil 4.9’da J-V karakteristiği verilen D aygıtını takip edecek olursak, V_{oc} ’nin ilk ölçüm değeri olan 0,98’den 7 gün sonra 0,97’ye gerilediği görülmektedir. Arada iniş çıkışlar sergilemektedir. Aygıtın akım yoğunluğu değeri -1,85’den -0,92’ye gerilerken güç dönüşüm verimi 0,63’den 0,25’e düşmüştür. Doluluk oranı ise 0,35’den 0,27’ye düşerek sadece %10’luk bir gerileme kaydetmiştir. Aygıtın kısa devre akım yoğunluğu değeri 7 gün sonunda azalsa da açık devre voltajı kararlılığını önemli ölçüde korumaktadır. Aygıtın akım değerlerini kaybetmesi gün geçtikçe bozulan arayüzeyle ve oluşan kirliliklere atfedilebilir. Bununla birlikte voltaj değerini koruması malzemenin kararlı yapıda olduğunu göstermektedir.

EDDI perovskit malzemesinin UV soğurma analizleri de yapıp bant aralığı tespit edilmiştir. DMF çözücüsü içinde çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan PbI₂+EDDI karışımlarından, bölüm 3.4’deki yöntemlere göre kaplanan EDDPbI₄ filmlerinin UV soğurma grafikleri, Kubelka-Munk (K_M) fonksiyonu ve bu grafikten hesaplanan bant aralıkları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.10. 1:1 oranında PbI₂+EDDI filminin UV soğurma grafiği



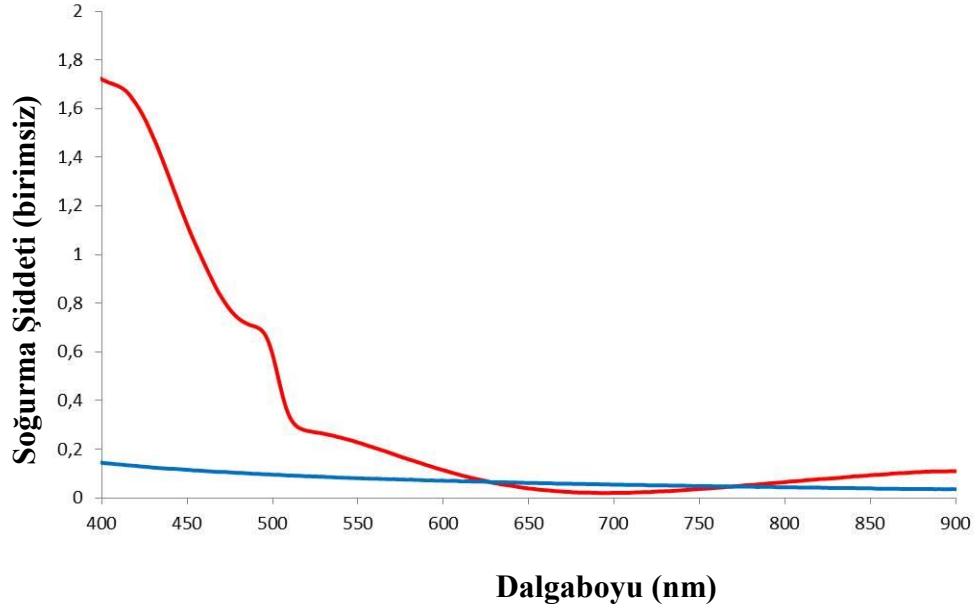
Şekil 4.11. 1:1 oranında PbI₂+EDDI filminin K-M fonksiyonu grafiği ve bant aralığı

Şekil 4.11’de grafiği verilen ve bant aralığı 1,8 eV olarak bulunan EDDPbI₄ perovskit malzemesine ait ince film görüntüsü aşağıda verilmiştir.

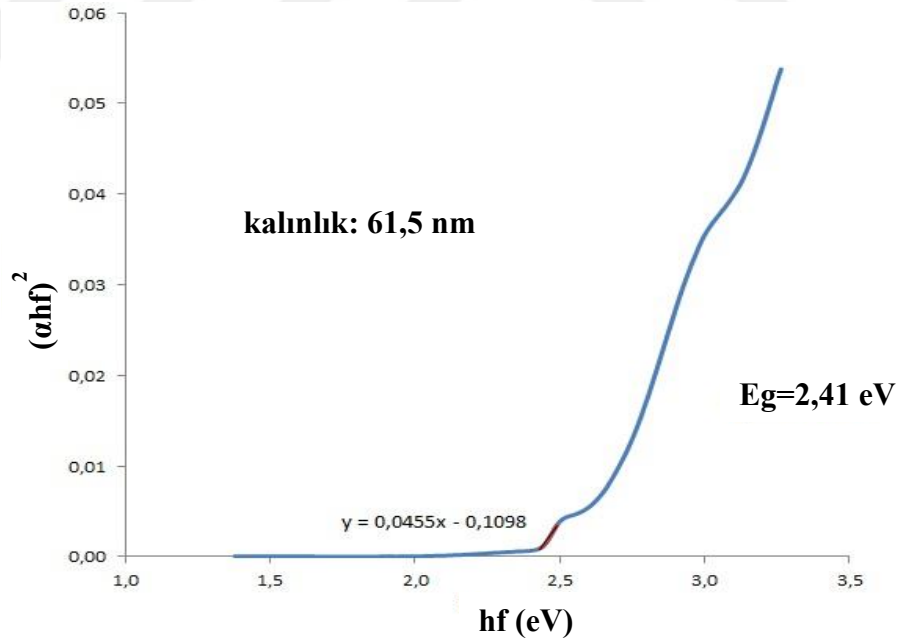


Şekil 4.12. 1:1 oranında hazırlanan EDDPbI₄ filmi

EDDPbI₄ malzemesini oluşturan PbI₂'nin DMF çözücüsü ile ve EDDI'nin de etanol çözücüsünde oluşturdukları çözeltiler ile elde edilen filmlerin UV soğurma grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.13. DMF içinde PbI₂ (kırmızı) ve Etanol içinde EDDI (mavi) çözeltilerinden elde edilen ince filmlerin UV soğurma grafikleri

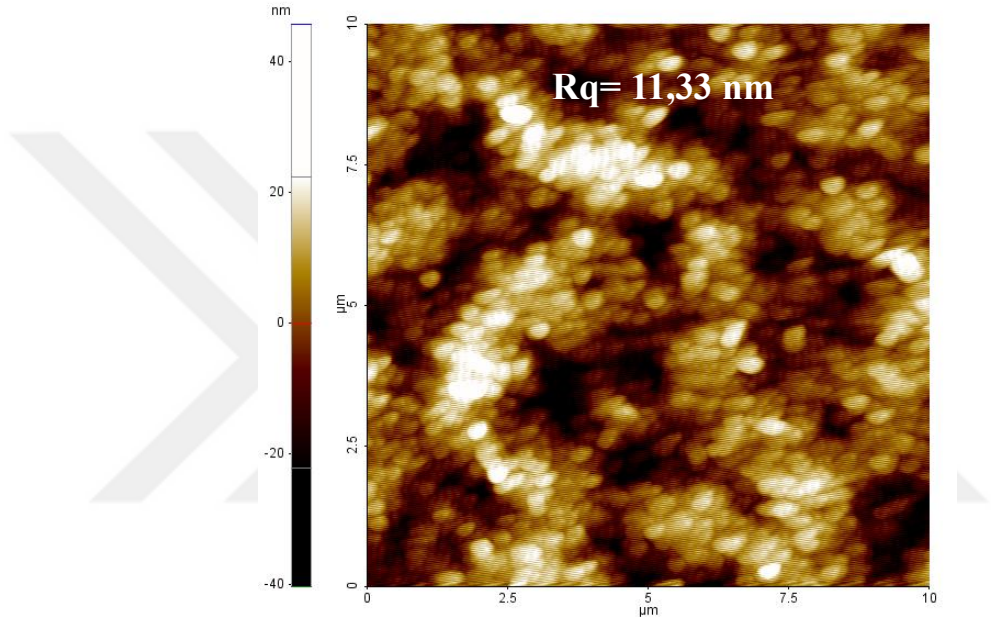


Şekil 4.14. PbI₂ ince filmin K-M fonksiyonu grafiği ve bant aralığı

PbI₂ ile EDDPbI₄ perovskitinin bant aralıkları kıyaslandığında, EDDPbI₄'ün daha düşük bant aralığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum da ısıl tavlama sonucu özgün perovskit malzemesine dönüşümün gerçekleştiğini, PbI₂'den ayrı ve daha yüksek

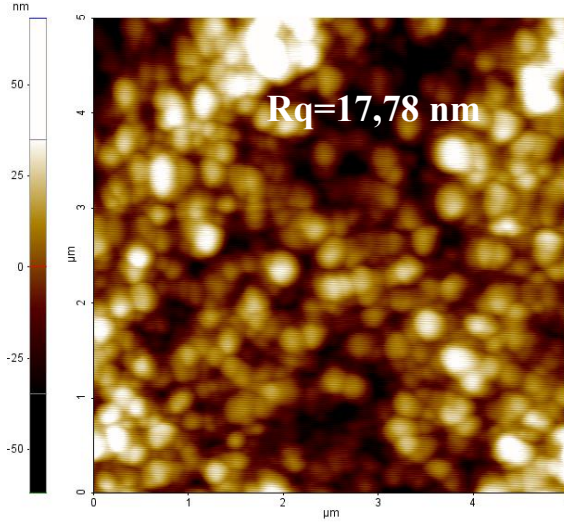
soğurma katsayısına (α) sahip bir malzeme ortaya çıktığını göstermesi bakımından önemlidir.

EDDPbI₄ perovskit materyali ince filminin Atomik Kuvvet Mikroskobu altında ve 10 μm 'lik alandaki görüntüsü **Şekil 4.15**'de görülmektedir.



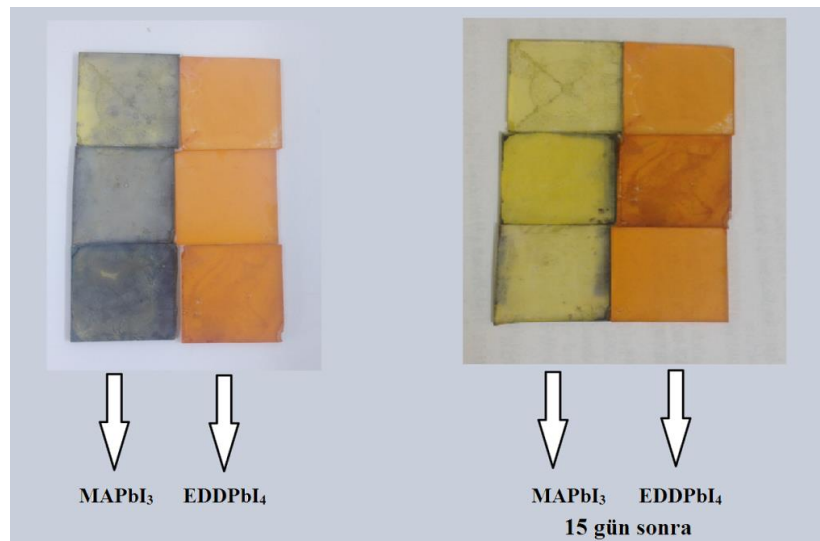
Şekil 4.15. 1:1, PbI₂:EDDI oranında EDDPbI₄ perovskit malzemesinin AFM görüntüsü

AFM görüntüsü şekildeki gibi olan Perovskit filmi 15 gün boyunca enkapsilasyonsuz atmosfer ortamında bekletildikten sonra AFM görüntüsü tekrar alınmıştır.



Şekil 4.16. 1:1, PbI_2 :EDDI oranında EDDPbI_4 perovskit malzemesinin AFM görüntüsü (15 gün sonra)

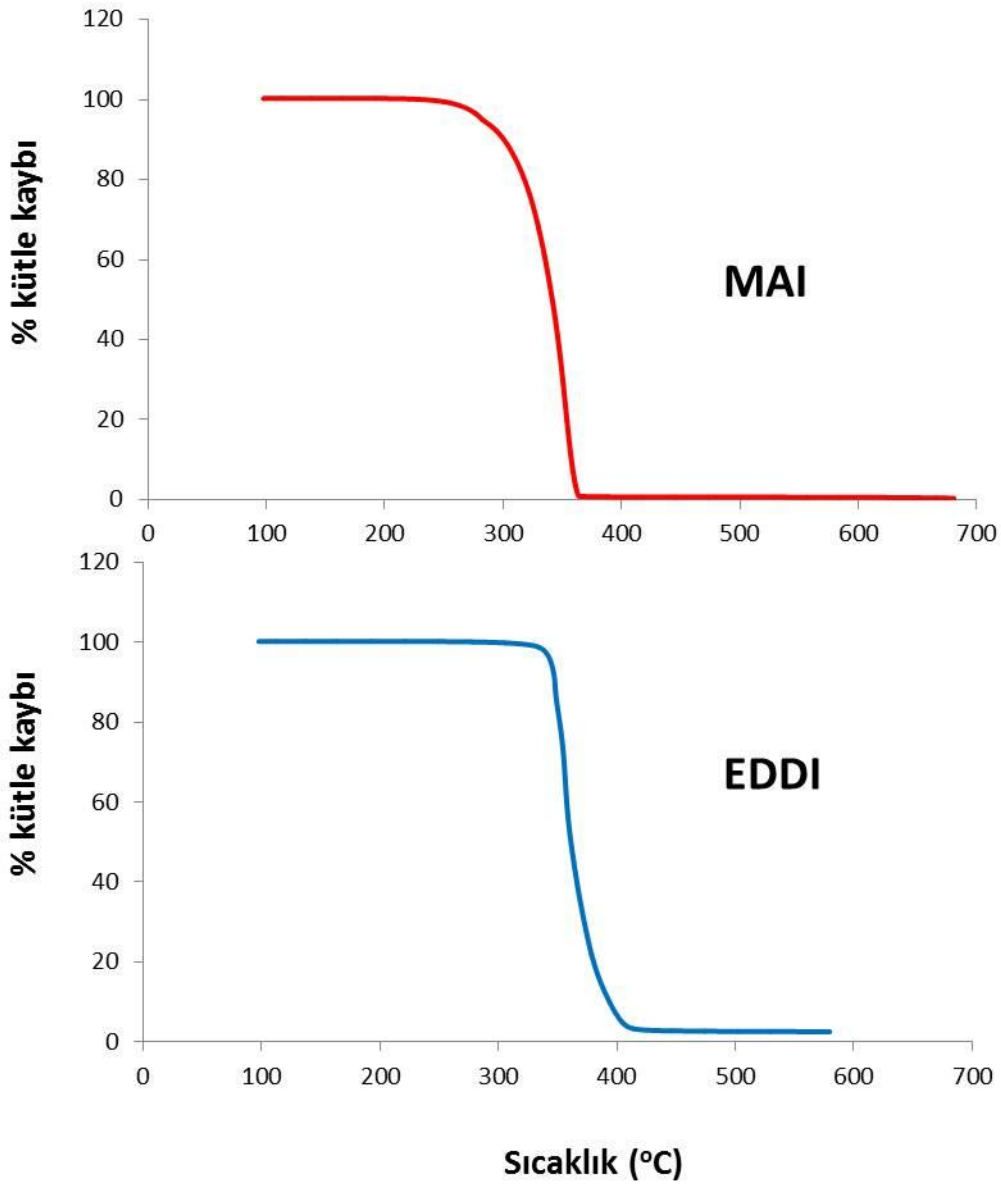
Her iki AFM görüntüsü kıyaslandığında özgün perovskit olan EDDIPbI_4 'ün pürüzlülük oranında sadece %56'lık artış göstermiştir. Organometal halojenür perovskitlerin atmosfer ortamında çabuk bozdukları dikkate alındığında EDDPbI_4 özgün perovskitinin kararlık performansı daha iyi görülebilmektedir. EDDPbI_4 perovskitinin diğer klasik MAI perovskitlerle atmosfer ortamında yapılan ve Şekil 4.17'de görülen test ile görsel olarak da mukayesesi yapılabilir.



Şekil 4.17. EDDPI_4 ile MAPbI_3 perovskit malzemelerinden yapılan ince filmlerin atmosfer ortamındaki kararlılık testleri

Bu şekilde de görüleceği gibi, EDDI'li perovskit MAI'li perovskite göre daha kararlı bir şekilde yapısını korumaktadır. Atmosfer ortamındaki kararlılığı ve neme karşı bozunma direnci daha yüksektir. Bu sonuç da, daha kararlı özgün perovskit sentezi için uzun vadede umut verici bir gelişme olarak değerlendirilebilir.

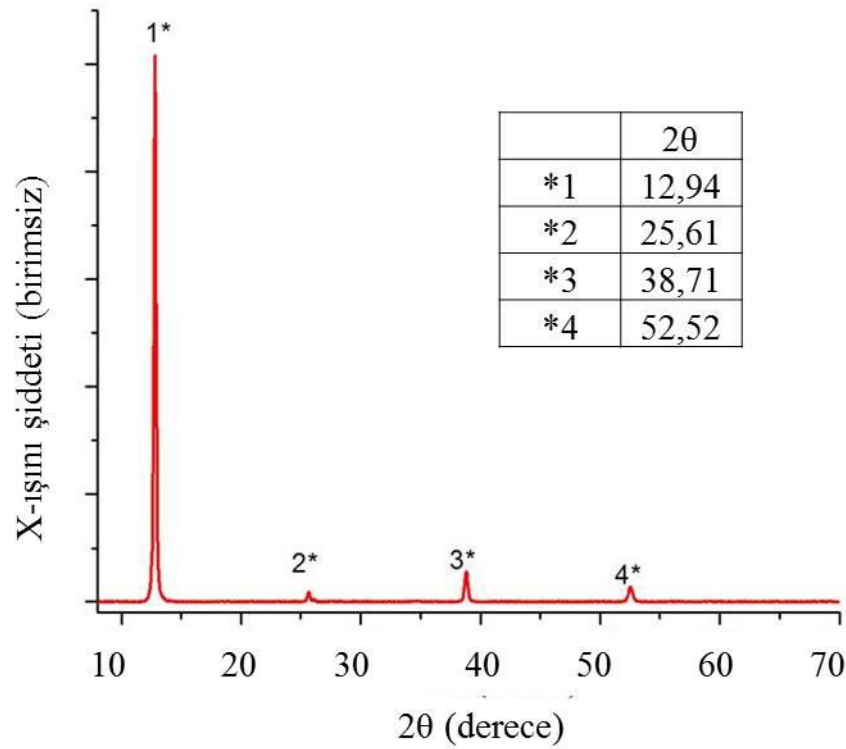
EDDI malzemesinin termal-gravimetrik analiz cihazındaki (TGA) kütle testleri ise Şekil 4.18'de sunulmuştur.



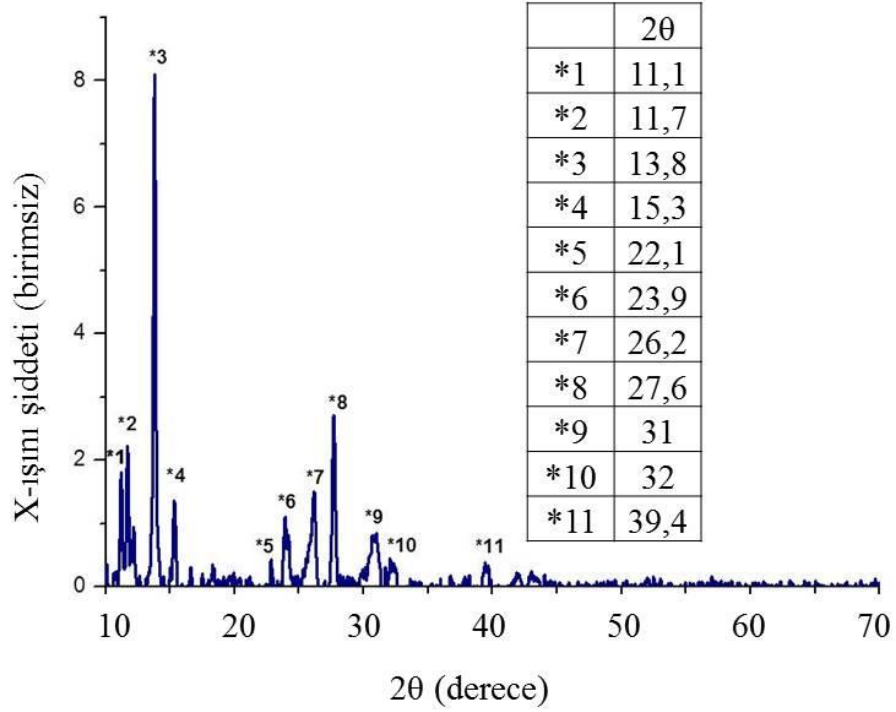
Şekil 4.18. MAI ve EDDI bileşiklerinin TGA'daki kütle kaybı grafikleri

Şekil 4.18’de EDDI bileşiğinin sistemden daha yüksek bir sıcaklıkta uzaklaştığı gözlemlense de MAI ile hemen hemen aynı kütle kaybı göstermektedir. Bu durum, EDDI bileşiğinin standart perovskit hücrelerde kullanılan MAI’ye benzer bir kütle kaybı grafiğine sahip olduğunu ve perovskit oluşumu için MAI ile benzer özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

EDDI perovskit malzemesinin X-ışını difraktometresiyle alınan görüntüleri ise aşağıda sunulmuştur. XRD ölçümleri bölüm 3.4’de belirtildiği üzere hem toz numünelerden hem de ince film numünelerinden alınmıştır. Karşılaştırma olması açısından toz PbI_2 ve ince film PbI_2 , toz EDDI ve ince film EDDI ve MAI’nin XRD sonuçları verilecektir.



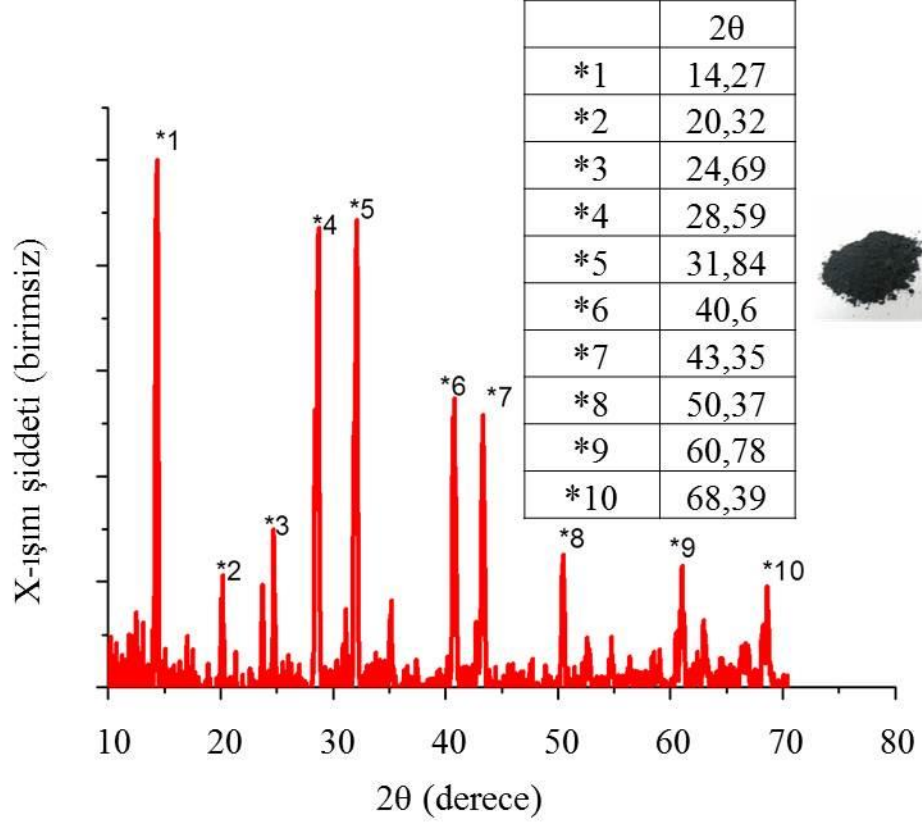
Şekil 4.19. PbI_2 çözeltisinden (250 mg/ml) elde edilen filmin XRD görüntüsü



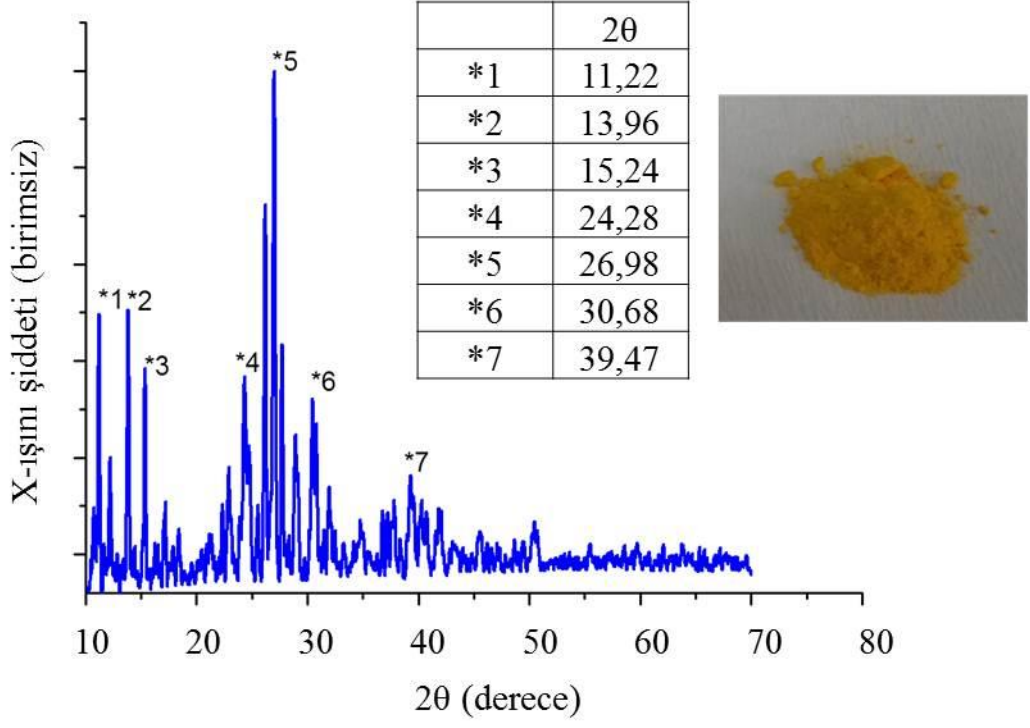
Şekil 4.20. PbI_2 :EDDI (1:1) oranında hazırlanan çözeltiden elde edilen EDDPbI_4 filminin XRD görüntüsü

Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere PbI_2 'nin birinci ve en güçlü X-ışını piki 12,94'de iken, 1:1 (PbI_2 :EDDI) oranında hazırlanan çözeltiden elde edilen EDDPbI_4 filminin en güçlü piki 13,81'dedir ve diğer tüm şiddetler birbirinden farklıdır. Bu sonuç da EDDPbI_4 'un kendine has kristal yapısının oluştuğunu ve özgün bir malzemenin sentezlenmiş olduğunu göstermesi bakımından önemlidir.

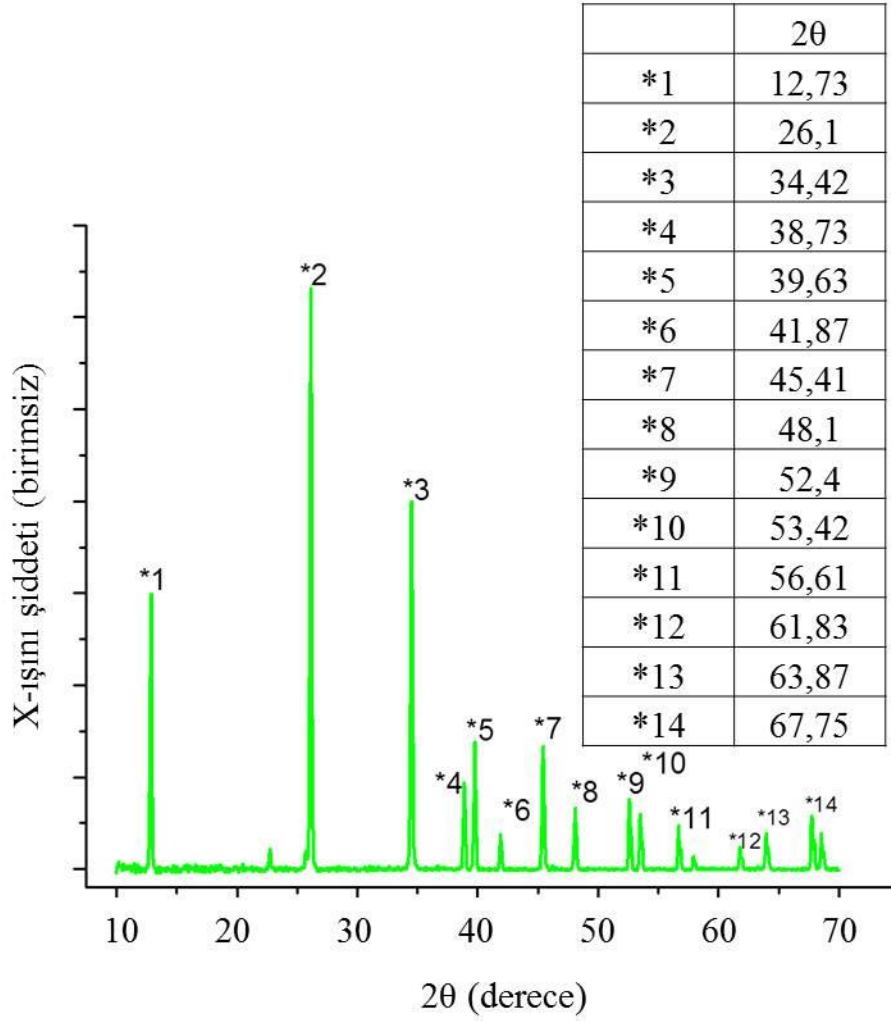
Perovskit çözeltisinden çökeltme ile perovskit elde etme yöntemine göre hazırlanmış toz EDDPbI_4 perovskitinin XRD görüntüleri ve yine aynı yöntemle hazırlanan toz MAPbI_3 perovskitinin XRD görüntüleri aşağıda sunulmuştur.



Şekil 4.21. 1:1 (PbI₂:MAI) oranında hazırlanan çözeltiden çöktürme ile elde edilen toz MAPbI₃ perovskitin XRD görüntüsü



Şekil 4.22. EDDPbI₄ çözeltisinden çöktürme ile elde edilen toz EDDPbI₄ perovskitin XRD görüntüsü

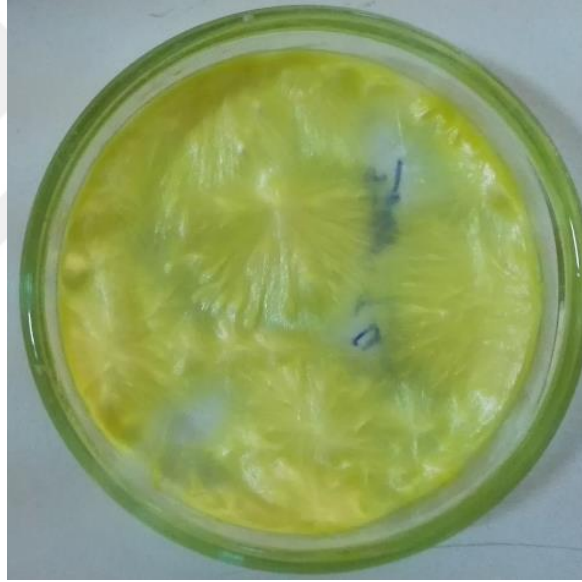


Şekil 4.23. Ticari PbI_2 toz malzemenin XRD sonucu

Şekil 4.21’de görülen XRD sonuçlarını incelediğimizde, $MAIPbI_3$ ince film XRD sonuçlarında görülen değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir (bkz. Şekil 2.28). Tez çalışması kapsamında çöktürme yöntemiyle elde edilen toz $MAIPbI_3$ perovskit malzemesinin pikleriyle, literatürde ince filmde rapor edilen ve en yüksek şiddeti 14,2 ve 28,5’de görülen $MAIPbI_3$ perovskitinin pikleri aynı açılardadır. Klasik $MAIPbI_3$ perovskitine ait olan bu veriler (Şekil 4.21) ile $EDDPbI_4$ perovskitine ait XRD görüntülerini (Şekil 4.22) kıyasladığımızda ise karşımıza tamamen farklı bir malzeme çıkmaktadır. Şekil 4.22’de görüldüğü üzere ilk şiddetli pik 11,22 derecede gelmektedir. Onun hemen yanında 13,96 derecedeki ışın şiddeti de hemen hemen aynı şiddete sahiptir. En güçlü X-ışını verisi ise 26,98 derece görülmektedir. Şekil 4.23’deki PbI_2

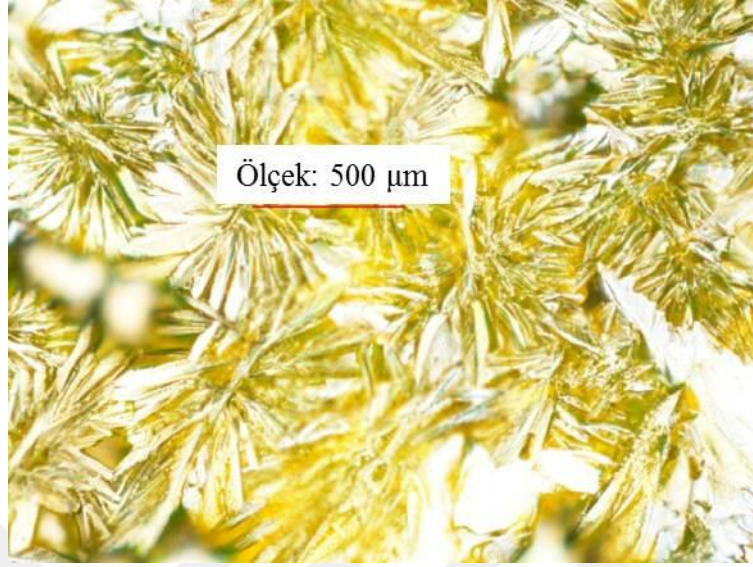
görüntülerine baktığımızda ise EDDIPbI₄'ün görüntüsünden farklı yerlerde pikler olduğunu görmekteyiz. Bu sonuç da söz konusu grafiğin EDDIPbI₄ bileşiğine ait olup PbI₂'den farklı bir sonuç olduğuna dair tezi güçlendirmektedir.

EDDPbI₄ perovskit soğurucusunun kristal yapı analizleri kapsamında tek kristalden atomik yapı çözümlenmeleri de gerçekleştirilmiştir. Tek kristal perovskit üretmek için DMF içinde çözünen perovskitin üzerine uygun oranlarda diklorometan (DCM) ya da toluen damlatılmıştır. Hot plate üzerinde 24 saat bekletilerek EDDPbI₄ tek kristal perovskiti oluşturulmuştur.



Şekil 4.24. Petri kabında yapılan tek kristal EDDPbI₄ numunesi

Şekil 4.24'de EDDPbI₄ perovskitinin tek kristal haline getirilmiş örneği görülebilir. İnce tel şeklinde görülebilen yapıların içinde tek kristal numuneler bulunmaktadır ve optik mikroskopla bakıldığında tek kristaller görülebilmektedir.



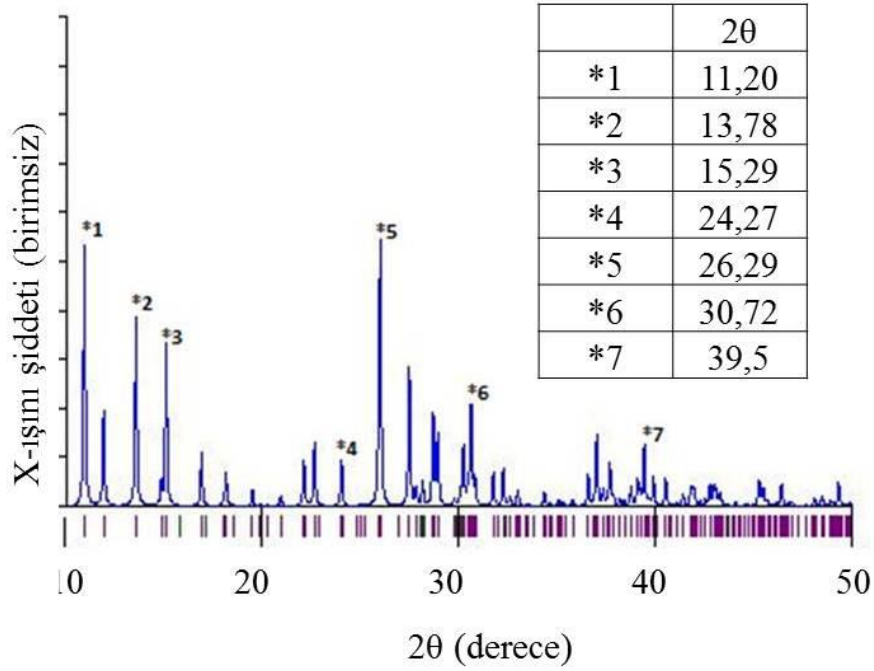
Şekil 4.25. Tek kristal EDDPbI₄ örneklerinin optik mikroskop altındaki görüntüsü

EDDPbI₄ tek kristal örneklerinin X-ışını difraktometre cihazındaki incelemeler ve Cambridge Kristalografik Veri Merkezinin resmi analiz programı *Mercury* ile ilk analizler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Tek kristal EDDbI₄ perovskitinin *Mercury* programıyla elde edilen ilk analiz verileri

Malzeme	Etilendiaminkurşuniyodür (EDDPbI ₄)
Uzay grubu	P2/c
Birim hücre uzunlukları	a: 6,49(10) b: 14,71(3) c: 9,56(17)
Birim hücre açıları	$\alpha=90$ $\beta=94,85$ $\gamma=90$
Birim hücre hacmi	910,798

Tek kristal inceleme programının (*Mercury*) verdiği toz numüne XRD simülasyonu da Şekil 4.26’da verilmiştir.



Şekil 4.26. Tek kristal EDDbI₄ perovskitinin kristal analizini yapan Mercury programının verdiği toz XRD simülasyonu görüntüsü

Bu simülasyon, tek kristal analizini yapan programın verdiği bir simülasyondur. Yani söz konusu programa göre, eğer bu numunenin toz XRD ölçümü yapılsaydı Şekil 4.26'daki gibi bir dağılım çıkması beklenmektedir. Bu simülasyon da; daha önce Şekil 4.22'de verilen toz EDDPbI₄ perovskitinin XRD pikleriyle büyük ölçüde uyuşmaktadır ve uyuşan pikler Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Böylelikle ilk kez bu tez çalışmasıyla güneş hücrelerinde bir aygıt materyali olarak kullanılan EDDPbI₄ perovskit malzemesinin XRD sonuçları, tek kristal ölçüm metodlarıyla da doğrulanmakta ve bir güneş hücresinde çalışabilen özgün ve öncekilerden farklı bir perovskit malzemesinin varlığı daha da güçlenmektedir.

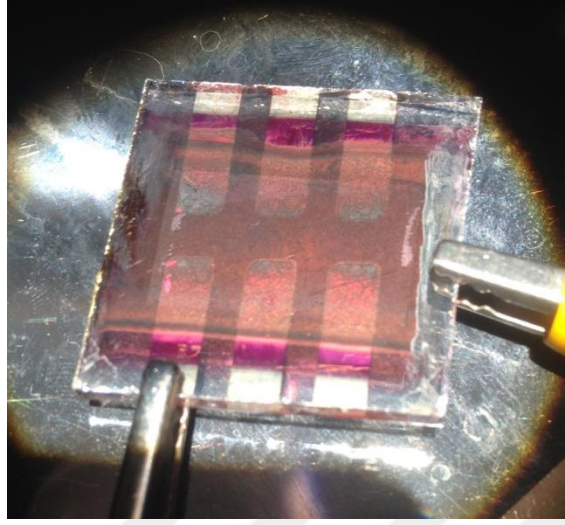
Sonuç olarak, kristal yapısı MAPbI₃ ve PbI₂'den farklı, daha kararlı aygıt performansı gösteren özgün perovskit malzemesi üretilmiştir. Soğurma katsayısı ve kararlılığı daha yüksek olup uzun vadede daha uzun süre aygıt performansı sergileyebilecek bir perovskit malzemesi olarak görev yapabilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Fotovoltaik aygıtlar, yarım asrı aşkın bir süredir bilim insanlarının en önemli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Bilim insanlarının bu alandaki en önde gelen çalışmaları, halen çok pahalı olan ve üretimi için yüksek sıcaklık gerektiren Silisyum (Si)'a alternatif ucuz ve aynı zamanda verimli ve kararlı fotovoltaik malzeme üretmek olmuştur. Organik polimerlerin elektrik akımını iletildiğinin keşfedilmesiyle birlikte (Heeger *et al.* 1977) ucuz malzemelerle güneş hücresi üretme çalışmaları hız kazanmış oldu (Brabec *et al.* 2009). Organik malzemelerle güneş hücresi üretimi hem daha az maliyetli hem de daha kolay yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak organik güneş hücreleri Si kadar yüksek verim sunamamakta ve uzun süre kararlı yapılarını koruyamamaktadırlar (Kippelen and Brédas 2009).

Üçüncü nesil güneş hücresi teknolojilerinden biri olarak kabul edilen perovskit güneş hücreleri ise, hem Si güneş pillerinin yüksek verimi hem de organik güneş hücrelerinin ucuz ve kolay üretim avantajlarını bünyesinden barındıran, son 10 yılın en çok çalışılan alanlarından biri olmuştur (Park 2015). Perovskit güneş hücreleri, çok kısa bir sürede %3'lerden (Kojima *et al.* 2009) %20'leri aşan verim değerleriyle (Surya 2016) gelecek vadeden araştırma alanlarından biridir. Perovskit güneş hücrelerinin çözelti bazlı kaplama teknikleriyle kolayca üretimi sağlanabilmektedir. Aktif bölgeyi oluşturan organometal halojenür perovskitler laboratuvar şartlarında ucuz malzemelerle sentezlenebilmektedir. Üretimleri esnasında yüksek sıcaklık gerektirmemektedir.

Bu avantajlarıyla birlikte perovskit güneş hücrelerinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu problemlerden en önemlilerinden ikisi tekrarlanabilir yüksek verimli aygıtlar üretememek ve kararlılıklarını uzun süre koruyamamaktır. Tez çalışması kapsamında bu iki temel probleme çözüm olarak katkılı ve özgün perovskit güneş hücreleri üretilip karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 5.1. MAI katkılı MAI perovskit güneş hücreleri

Metilamonyumiyodür (MAI) Perovskit güneş hücreleri, çalışma esnasındaki sıcaklık değişimlerinden olumsuz etkilenmekte ve aktif bölgedeki soğurucu malzeme kristal faz değişikliğine uğramaktadır (Poglitsch and Weber 1987). Aygıt içindeki aktif perovskit malzemesi oda sıcaklığında tetragonal yapıda iken, çalıştığı anda yükseldiği 57 °C’de kübik yapıya dönüşmektedir (Oku 2015).

Tez çalışmaları kapsamında, öncelikle herhangi bir katkılama yapılmamış MAI’den sentezlenen MAIPbI_3 perovskit hücreleri üretilmiştir. Üretilen hücrelerin karakterizasyonuna bakıldığında termal kararlılık göstermedikleri gözlenmiştir. Bu veriler, literatürde çalışılan MAI perovskit güneş hücrelerindeki sonuçlarla aynıdır. Yani, rapor edilen katkısız MAI perovskit hücrelerinin de kararlılıkları düşüktür (Jen 2014, Zuo and Ding 2014). Enkapsülasyon ile atmosferden çok iyi korunsa dahi, ışık geldiği anda çalışmaya başlayan perovskit güneş hücresi, sıcaklığı yükseldikçe faz değişikliğine uğramaktadır. Bu durum, modül olarak üretilmesi planlanan perovskit malzemeler için çok önemli bir dezavantaj durumundadır. Bundan dolayı perovskit malzemesini katkılamak ya da tamamen özgün malzeme üretmek gerekmektedir.

Bu probleme çözüm olarak, tekrarlanabilir yüksek verimli aygıt üretimleri için Cl^- ve Ac^- katkıları çalışılmıştır. Bu çalışmalardan Cl^- katkılı güneş hücresi üretiminde tez

çalışmasına özgü olarak ardışık katmanlı üretim metoduyla daha kararlı ve yüksek verimli aygıtlar üretilip literatüre kazandırılmıştır (Coskun 2016). Ac^- katkılı olan güneş hücreleri ise hem katkı malzemesi hem de üretim aşaması olarak tamamen tez çalışmasına özgü fabrikasyonu içermektedir.

Bu bağlamda katkılı MAI perovskit hücrelerinin ilk kez ardışık katmanlı üretimle fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Cl^- katkılı perovskit güneş hücreleri katkısız olan perovskit güneş hücrelerine göre daha yüksek fotovoltaj performans göstermektedirler. MAI içine kütlece %10 oranında $MACl$ katkılayarak üretilen aygıtlar, katkısız olan aygıtlara göre fark edilir oranda yüksek fotovoltaj performans göstermişlerdir.

Çizelge 5.1. $MACl$ katkılı ve katkısız olarak üretilen MAI perovskitlerin fotovoltaj performans değerleri (5 aygıtın ortlaması)

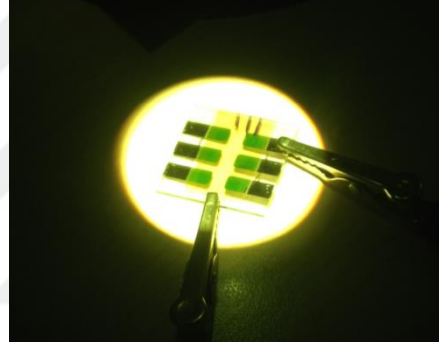
Katkı türü	Voc	Jsc	FF	PCE
$MACl$	0.76	-11.57	54.1	4.75
Katkısız	0.70	-0.38	10.3	0.02

Çizelge 5.1'deki sonuçlar, literatürdeki Cl^- katkılı çalışmaları (Zuo and Ding 2014) destekler mahiyetindedir. Perovskit üretimi esnasında $MACl$ katkısı kullanmak kristalizasyon sürecini olumlu yönde etkilemektedir (Zhao and Zhu 2014) ve film yüzeyi pürüzlülüğünü azaltmaktadır. Cl^- katkısının perovskit filmi nasıl pürüzsüz yaptığı konusu halen tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir. Bununla birlikte kristalizasyon sürecini etkilemesi en önemli sebeplerden biri olarak görülmektedir. Zira Cl^- katkılı MAI perovskit filmlerin XRD kristal çözümlenmelerine bakıldığında aynı süre ısı tavlama bekleyen MAI filmlere göre daha iyi kristallenme olduğu, perovskitin birincil görüntüsü olan 14,2 derece pikini daha sağlam gösterdiği ve PbI_2 'nin yaklaşık 12 derecedeki şiddetinin neredeyse tamamen kaybolduğu görülebilir (bkz Şekil 4.5). Yani daha iyi kristallenme, daha pürüzsüz yüzeyi netice vermektedir. Daha pürüzsüz yüzey ve kararlı perovskit fazı ise, sistem içindeki elektron hol üretimini ve taşıyıcı iletimini arttırmaktadır (Zhou *et al.* 2014). Güçlü perovskit fazını tamamlayamayan filmler iyi iletim sağlayamamakta ve tüm fotovoltaj parametreleri düşük çıkmaktadır.

Ayrıca, pürüzsüz perovskit yüzeyi, bir üst katmana gelecek olan elektron taşınım tabakası (PC₆₁BM gibi) filmin daha ince yapılmasına imkan sağlamaktadır ki bu da sistemin seri direncini azaltmaktadır (Zuo and Ding 2014). Tez çalışmasındaki MACl katkılı MAI aygıtların seri direnç değerlerinin, katkısız MAI aygıtların seri dirençleriyle karşılaştırıldığı Çizelge 4.5’deki sonuçlar literatürdeki sonuçları doğrulamaktadır.

MACl bileşiği, yukarıda anlatılan olumlu etkileri sağlarken, esasında ısı işleminden sonraki son perovskit halinde bulunmaz, ya da çok çok azalır (Yu *et al.* 2014). Bu sonuç Dualeh ve arkadaşlarının (2014) CH₃NH₃Cl (MACl) entalpi değerinin (78±2 kJ/mol) CH₃NH₃I (MAI)’deki değerinden (105±5 kJ/mol) daha düşük olduğunu ve bu sonucun da klor atomlarının son perovskit fazında çok az bulunduğunu gösteren çalışmasında da teyid edilmiştir. Tez çalışmasında ise bu sonuç XRD verileriyle doğrulanmıştır (bkz Şekil 4.5). Tüm bu sonuçlar, diğer yöntemlere göre bir aşama uzun olsa da ardışık üretim metodunu gündeme getirmektedir. Zira tek aşamalı üretimlerde tekrarlanabilir yüksek verimler elde edilememektedir. Dönel kaplama ve ısı tavlama işlemlerinden sonra perovskit oluşumu tam olarak gerçekleşmemektedir. Bundan dolayı, çözeltiye giren materyallerin molar ve kütlece katkı oranları kontrol edilebilir olmamasına rağmen daha pürüzsüz film yüzeyi sağladığı ve aygıtın seri direncinde azalmalar gözlemlendiği için ardışık yöntem takip edilmiştir. Literatürde ise, kontrol edilebilir özelliğinin olmamasından dolayı özellikle katkılı üretimlerde ardışık üretim metodu ile üretim söz konusu değildir. Oysa ki bahsi geçen klor katkılı MAI perovskit materyali; kristal yapısı iyi bilinen, ısı tavlama sonrası MACl’nin (veya diğer katkıların) sistemden uzaklaştığı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, sisteme yüzey düzgünlüğü ve kararlı kristal fazı oluşumu ile katkı sağlayan Cl⁻ katkılı üretimlerde son malzemenin ne olduğu bilindiği için başlangıçtaki bileşimin karışım oranını bilmeye ihtiyaç yoktur. Söz konusu sonuç da ardışık katmanlı üretimi avantajlı konuma getirmektedir, çünkü daha iyi film oluşumu ve tekrarlanabilir yüksek verimli güneş hücreleri sağlamaktadır (Casaluci *et al.* 2015). Bu nedenle, sonraki süreçlerde farklı katkı materyallerinde ardışık üretim metodu denenmeli ve literatüre yeni sonuçlar kazandırılmalıdır.

Ac^- katkılı MAI perovskit üretimi ise hem materyal kısmı hem de üretim yöntemi kısmıyla tamamen tez çalışmasına özgüdür. Literatürde Cl^- katkılı MAI perovskit güneş hücreleri (Cahen 2014) çalışılmış olsa da Ac^- katkılı MAI perovskit güneş hücreleri ilk kez bu çalışmada üretilmiş ve %4,84 verim değerlerine ulaşılmıştır. Zhang ve arkadaşlarının (2015) $PbAc_2$ 'li üretimleri literatürde mevcut olmakla birlikte, filmin üzerine son çözeltide MAAc'li katkılı MAI perovskit güneş hücresi ilk defa bu çalışmada denenmiş ve katkısız MAI perovskitlerine göre daha yüksek fotovoltaj veriler elde edilmiştir (Coskun *et al.* 2015). Bundan dolayı çalışmalarına devam edilmesi gereken yeni bir perovskit malzemesi konumundadır.



Şekil 5.2. EDDPbI₄ perovskit güneş hücreleri

Çalışmanın kararlılık kısmında ise özgün yeni bir perovskit literatüre kazandırılmıştır. PbI_2 ve EDDI'nin 1:1 molar oranında karışımıyla elde edilen özgün EDDPbI₄ perovskit malzemesi ile kararlı güneş hücreleri üretilmiştir. Isıl tavlama sonrası oluşan son filmin içeriğini kontrol edebilmek ve kristal yapıyı çözümleyebilmek adına ilk çözelti 1:1 (PbI_2 :EDDI) molar oranlarında hazırlanmıştır. Bu orana göre DMF içerisinde çözünerek hazırlanan çözeltiden yapılan perovskit filmleri istenen soğurma katsayısını göstermiş ve bant aralığı 1,8 eV olarak ölçülmüştür. Yapılan aygıt ile de malzemenin çalışır durumda olduğu tespit edilmiştir (bkz.Şekil 4.9).

EDDPbI₄ perovskiti, klasik MAI perovskitine göre atmosfer ortamında daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Yapılan 15 günlük test sonucu MAI'li perovskite göre daha uzun süre kararlı olarak yapısını korumuştur (bkz Şekil 4.17).

XRD analizleri sonucu, EDDPbI₄ perovskitinin çözeltiden çöktürme yöntemiyle üretilmiş toz numunesinden elde edilen X-ışını piklerinin hem klasik perovskit olan MAI'deki hem de PbI₂'deki açılardan farklı açılarda ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu sonuç da EDDI'li yeni perovskitte kristal yapı oluşumunun gerçekleştiğini ve diğer malzemelerden farklı yeni özgün bir yapıya dönüştüğünü göstermesi bakımından önemlidir. Ayrıca EDDPbI₄ perovskitinin tek kristal için XRD ölçümleri de alınmıştır. Elde edilen ilk verilerde kristal yapının monoklinik bir örgü yapısına sahip olduğu ve uzay grubunu P2/c olduğu tespit edilmiştir. Tek kristal analiz programının (Mercury) verdiği toz XRD simülasyonu da, tez çalışmasında ölçümü alınan gerçek toz XRD sonuçlarıyla büyük ölçüde uyum içindedir. Böylelikle ilk çalışmalardan, EDDPbI₄ perovskitinin kristal yapısı, uzay grubu ve x-ışını pikleri tespit edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda, birim hücrede bulunan atomların yerlerini daha net tespit edebilmek ve son formülün nasıl olacağına dair daha sağlıklı bilgiler elde etmek adına veri analizlerine devam edilecektir.

Güç dönüşüm verimi düşük çıkan EDDPbI₄ perovskiti 0,98 V gibi yüksek bir Voc değeri sergilemektedir ve yapılan testlere göre bu değerini 1 hafta boyunca sadece %1 mertebesinde kaybetmiştir. Aygıtın çalışması ve bulunduğu ortam, perovskit yapısına çok fazla etki etmemiştir (Kose *et al.* 2016). Bu sonuç, atmosfer ortamındaki kararlılığı zayıf olan (He 2015) ve aygıt çalıştıkça faz yapısı değişen (Oku 2015) klasik MAPbI₃ perovskitine alternatif olması bakımından EDDPbI₄ perovskit için önemli bir gelişmedir. Dolayısıyla, bundan sonraki aşamada daha düzgün filmler yapılarak aygıt verimi yükseltilebilir ve uzun vadede modül olarak üretilebilen kararlı bir perovskit güneş hücresi endüstriye kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abrusci, A., Stranks, S. D., Docampo, P., Yip, H. L., Jen, A. K. and Snaith, H. J., 2013. High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers. *Nano Lett* **13**(7): 3124-3128.
- Ali, N., Hussain, A., Ahmed, R., Wang, M. K., Zhao, C., Haq B. U. and Fu, Y. Q., 2016. Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **59**: 726-737.
- Anonim., 2009. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi. Dünya’da ve Türkiye’de Güneş Enerjisi Raporu. Ankara.
- Anonymous., 2014. National Renewable Energy Laboratory 2014 Renewable Energy Data Book. U.S.
- Anonymous., 2016. Best Research-Cell Efficiencies. National Renewable Energy Laboratory, U.S., http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg. (19.11.2016).
- Amat, A., Mosconi, E., Ronca, E., Quarti, C., Umari, P., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. and De Angelis F., 2014. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin–Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Letters* **14**(6): 3608-3616.
- Aydoğan, S., 2015. Katıhal Elektronik. Nobel Akademik Yayıncılık, 236 s, Ankara.
- Baikie, T., Fang, Y. N., Kadro, J. M., Schreyer, M., Wei, F. X., Mhaisalkar, S. G., Graetzel, M. and White, T. J., 2013. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃) PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A* **1**(18): 5628-5641.
- Ball, J. M., Lee, M. M., Hey, A. and Snaith, H. J., 2013. Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* **6**(6): 1739.
- Binek, A., Hanusch, F. C., Docampo, P. and Bein, T., 2015. Stabilization of the Trigonal High-Temperature Phase of Formamidinium Lead Iodide. *J Phys Chem Lett* **6**(7): 1249-1253.
- Brabec, C.J., Scharber, M. C. and Dennler, G., 2009. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, **21**(13), 1323-1338
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. and Gratzel, M., 2013. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* **499**(7458): 316-319.
- Cahen, D., Hodes, G., Kulbak, M., Kirmayer, S. and Edri, E., 2014. Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open- Circuit Voltage Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 429-433.
- Casaluci, S., Cina, L., Pockett, A., Kubiak, P. S., Niemann, R. G., Reale, A., Carlo, A. D. and Cameron, P.J., 2015. A simple approach for the fabrication of perovskite solar cells in air. *Journal of Power Sources*, **297**, 504-510.
- Chapin, D. M., C. S. Fuller and G. L. Pearson, 1954. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* **25**(5): 676-677.

- Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H. S., Wang, H. H., Liu, Y., Li, G. and Yang, Y., 2014. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *J. Am. Chem. Soc.* **136**(2): 622-625.
- Collavini, S., Volker, S. F., and Delgado, J. L., 2015. Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54**(34): 9757-9759.
- Conings, B., Baeten, L., De Dobbelaere, C., D'Haen, J., Manca, J. and Boyen, H. G., 2014. Perovskite-based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach. *Adv Mater* **26**(13): 2041-2046.
- Coskun, F.M., Degirmenci, F. and Kose, M. E., 2015. Efficient Perovskite Solar Cells With Additives in Various Concentrations Using Double Layer Architecture. OEMT-2015, Elazığ.
- Coskun, F. M., Degirmenci, F. Aydogan, S., Turut, A. and Kose, M. E., 2016. Impact of Chlorine Doping on the Performance of Perovskite Solar Cells. submitted to Turkish Journal of Physics
- Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E. and Snaith, H. J. 2013. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun* **4**: 2761.
- Docampo, P. and Bein, T., 2016. A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics. *Acc. Chem. Res.* **49**(2): 339-346.
- Du, M. H. 2014. Efficient carrier transport in halide perovskites: theoretical perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* **2**(24): 9091-9098.
- Dualeh, A., Gao, P., Seok, S. I., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., 2014. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chemistry of Materials* **26**(21): 6160-6164.
- El-Henawey, M. I., Gebhardt, R. S., El-Tonsy, M. M. and Chaudhary, S., 2016. Organic solvent vapor treatment of lead iodide layers in the two-step sequential deposition of CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **4**(5): 1947-1952.
- Eperon, G. E., Burlakov, V. M., Docampo, P., Goriely, A. and Snaith, H. J., 2014. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **24**(1): 151-157.
- Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A. K., Liu, B., Nazeeruddin, M. K. and Grätzel, M., 2012. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **134**(42): 17396-17399.
- Filip, M. R., Eperon, G. E., Snaith, H. J. and Giustino, F. 2014. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nat Commun* **5**.
- Frost, J. M., Butler, K. T., Brivio, F., Hendon, C. H., van Schilfgarde, M. and Walsh, A. 2014. Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* **14**(5): 2584-2590.
- Gao, P., Grätzel M. and Nazeeruddin, M. K. 2014. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science* **7**(8): 2448.
- Green, M. A., Ho-Baillie, A. and Snaith, H. J. 2014. The emergence of perovskite solar cells. *Nat Photon* **8**(7): 506-514.

- Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas R. J. and Snaith H. J., 2014. Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Lett* **14**(10): 5561-5568.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. and Pettersson, H., 2010. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **110**(11): 6595-6663.
- Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P. H. and Kanatzidis, M. G., 2014. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**(6): 489-494.
- He, X. 2015. Perovskite photovoltaics: current status and outlook. *Translational Materials Research* **2**(3): 030301.
- Heeger, A. J., Chiang, C. K., MacDiarmid, A. G., Louis, E. J. and Shirakawa, H., 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580
- Hoppe, H. and Sariciftci, N. S., 2011. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research* **19**(07): 1924-1945.
- Hsu, H.-L., Chang, C.-C., Chen, C.-P., Jiang, B.-H., Jeng, R.-J. and Cheng, C.-H., 2015. High-performance and high-durability perovskite photovoltaic devices prepared using ethylammonium iodide as an additive. *J. Mater. Chem. A* **3**(17): 9271-9277.
- Hu, L., Peng, J., Wang, W., Xia, Z., Yuan, J., Lu, J., Huang, X., Ma, W., Song, H., Chen, W., Cheng, Y.-B. and Tang J., 2014. Sequential Deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on Planar NiO Film for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Photonics* **1**(7): 547-553.
- Hwang, I., Jeong, I., Lee, J., Ko, M. J. and Yong, K., 2015. Enhancing Stability of Perovskite Solar Cells to Moisture by the Facile Hydrophobic Passivation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**(31): 17330-17336.
- Im, J.-H., Chung, J., Kim, S.-J. and Park, N.-G., 2012. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$. *Nanoscale Research Letters* **7**(1): 1-7.
- Im, J.-H., Lee, C.-R., Lee, J.-W., Park, S.-W. and Park, N.-G., 2011. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* **3**(10): 4088-4093.
- Jain, S. M., Philippe, B., Johansson, E. M. J., Park, B.-W., Rensmo, H., Edvinsson, T. and Boschloo, G., 2016. Vapor phase conversion of PbI_2 to $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: spectroscopic evidence for formation of an intermediate phase. *J. Mater. Chem. A* **4**(7): 2630-2642.
- Jen, A. K.-Y., Liao, C.Y., Chueh, C.C., Liang, P.W., Williams, S.T. and Zuo F., 2014. Binary-Metal Perovskites Toward High-Performance Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Advanced Materials*, **26**, 6454-6460.
- Jiang, M., Wu, J., Lan, F., Tao, Q., Gao, D. and Li, G., 2015. Enhancing the performance of planar organo-lead halide perovskite solar cells by using a mixed halide source. *J. Mater. Chem. A* **3**(3): 963-967.
- Jung, H. S. and Park, N. G., 2015. Perovskite solar cells: from materials to devices. *Small* **11**(1): 10-25.
- Kanatzidis, M.G., Stoumpos, C.C. and Malliakas, C.D., 2013. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry*, **52** (15): 9019-9038.

- Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., Moon, S. J., Humphry-Baker, R., Yum, J. H., Moser, J. E., Gratzel, M. and Park, N. G., 2012. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports* **2**.
- Kippelen, B. and Brédas, J.-L., 2009. Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2**(3): 251.
- Knupfer, M., 2003. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A* **77**(5): 623-626.
- Koh, T. M., Fu, K., Fang, Y., Chen, S., Sum, T. C., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G., Boix, P. P. and Baikie, T., 2014. Formamidinium-Containing Metal-Halide: An Alternative Material for Near-IR Absorption Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**(30): 16458-16462.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T., 2009. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* **131**(17): 6050-6051.
- Kose, M. E., Degirmenci, F., Eyigun, D. and Coskun, F. M., 2014. Fabrication Of A Novel Perovskite Absorber For A Long-Term Stable Photovoltaic Cell. *NANO-TR 2016, Gebze*.
- Krishnamoorthy, T., Ding, H., Yan, C., Leong, W. L., Baikie, T., Zhang, Z., Sherburne, M., Li, S., Asta, M., Mathews, N. and Mhaisalkar, S. G., 2015. Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* **3**(47): 23829-23832.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. and Snaith, H. J., 2012. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **338**(6107): 643-647.
- Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I. and Tseng, Y. H., 2006. Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl Catal B-Environ* **68**.
- Liu, M., Johnston, M. B. and Snaith, H. J., 2013. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**(7467): 395-398.
- Moharrer, A., 2012. Catch and Release. *Berkeley Science Review*, <http://berkeleysciencereview.com/article/catch-and-release/> (10.10.2016.)
- Nelson, J. 2002. Organic photovoltaic films. *Materials Today* **5**(5): 20-27.
- Noel, N. K., Stranks, S. D., Abate, A., Wehrenfennig, C., Guarnera, S., Haghighirad, A.-A., Sadhanala, A., Eperon, G. E., Pathak, S. K., Johnston, M. B., Petrozza, A., Herz, L. M. and Snaith, H. J., 2014. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy & Environmental Science* **7**(9): 3061.
- Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. and Seok, S. I., 2013. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters* **13**(4): 1764-1769.
- Oku, T., 2015. Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells. *Solar Cells – New Approaches and Reviews*, Leonid A. Kosyachenko. INTECH open science, Croatia, 77-101.
- O'Regan, B. and Gratzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**(6346): 737-740.

- Park, N.-G., 2015. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* **18**(2): 65-72.
- Petrozza, A., Snaith, J.H., Lanzani, G., Lee, M.M., Stranks, S.D., Kandada, A.R.S., Alcocer, M.J.P., Grancini, G. and D'Innocenzo, V., 2014. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature COMM.*, 5:3586
- Petrus, M. L., Bein, T., Dingemans T. J., and Docampo, P., 2015. A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A* **3**(23): 12159-12162.
- Poglitich, A. and Weber, D. 1987. Dynamic disorder in ethylammoniumtrihalogenoplumbates (II) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **87**(11): 6373-6378.
- Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Tress, W., Abate, A., Hagfeldt, A. and Grätzel, M., 2016. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **9**(6): 1989-1997.
- Serway, R. A. and Beichner, R. J. 2011. Fen ve Mühendislik için Fizik. Palme Yayıncılık. Çeviri Editörü: Kemal Çolakoğlu, Ankara, 1106-1211.
- Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L. and Choy, W. C. H., 2015. The efficiency limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Applied Physics Letters* **106**(22): 221104.
- Shaheen, S. E., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T. and Hummelen, J. C., 2001. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters* **78**(6): 841.
- Shockley, W. and Queisser H. J., 1961. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **32**(3): 510-519.
- Snaith, H. J., 2013. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**(21): 3623-3630.
- Snaith, H. J., Abate, A., Ball, J. M., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., Stranks, S. D., Wang, J. T., Wojciechowski, K. and Zhang, W., 2014. Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J Phys Chem Lett* **5**(9): 1511-1515.
- Spanggaard, H. and Krebs, F. C., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**(2-3): 125-146.
- Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J. P., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A. and Snaith, H. J., 2013. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **342**(6156): 341-344.
- Sun, S., Salim, T., Mathews, N., Duchamp, M., Boothroyd, C., Xing, G., Sum, T. C. and Lam, Y. M., 2014. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* **7**(1): 399-407.
- Surya, C.C., 2016. PolyU Develops Perovskite-Silicon Tandem Solar Cells with the World's Highest Power Conversion Efficiency. The Hong Kong Polytechnique University Media, https://www.polyu.edu.hk/web/en/media/media_releases/index_id_6208.html (01.12.2016)

- Tunc, S., 2009. Güneş Enerjisi ile Elektrik Üretimi Saha ve Potansiyel Belirleme. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, <http://docplayer.biz.tr/2698243-Gunes-enerjisi-ile-elektrik-uretimi-saha-ve-potansiyel-belirleme-senol-tunc.html> (20.05.2016)
- Wang, P., Y. Guo, S. Yuan, C. Yan, J. Lin, Z. Liu, Y. Lu, C. Bai, Q. Lu, S. Dai and C. Cai, 2015. Advances in the structure and materials of perovskite solar cells. *Research on Chemical Intermediates* **42**(2): 625-639.
- Weber, D. 1978. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. **33**: 1443.
- Wei, Y., 2013. Synthesis and optical properties of self-assembled 2D layered organic-inorganic perovskites for optoelectronics. PhD Thesis, Laboratoire de Photonique et moléculaire, Cahen.
- Wehrenfennig, C., Liu, M., Snaith, H. J., Johnston, M. B. and Herz, L. M., 2014. Homogeneous Emission Line Broadening in the Organo Lead Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**(8): 1300-1306.
- Wright, M. and Uddin, A., 2012. Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **107**: 87-111.
- Xiao, Y. M., Han, G. Y., Chang, Y. Z., Zhou, H. H., Li, M. Y. and Li Y. P., 2014. An all-solid-state perovskite-sensitized solar cell based on the dual function polyaniline as the sensitizer and p-type hole-transporting material. *Journal of Power Sources* **267**: 1-8.
- Xiao, Z., Bi, C., Shao, Y., Dong, Q., Wang, Q., Yuan, Y., Wang, C., Gao, Y. and Huang, J., 2014. Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers. *Energy & Environmental Science* **7**(8): 2619-2623.
- Xiaoxi, H., 2015. Perovskite photovoltaics: current status and outlook. *Translational Materials Research* **2**(3): 030301.
- Xing, G., Mathews, N., Sun, S., Lim, S. S., Lam, Y. M., Grätzel, M., Mhaisalkar, S. and Sum, T. C., 2013. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science* **342**(6156): 344-347.
- Xiong, K., Liu, W., Teat, S. J., An, L., Wang, H., Emge, T. J. and Li, J., 2015. New hybrid lead iodides: From one-dimensional chain to two-dimensional layered perovskite structure. *Journal of Solid State Chemistry* **230**: 143-148.
- Yin, W.-J., Shi, T. and Yan, Y. 2014. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber. *Applied Physics Letters* **104**(6): 063903.
- You, J., Dou, L., Yoshimura, K., Kato, T., Ohya, K., Moriarty, T., Emery, K., Chen, C.-C., Gao, J., Li, G. and Yang, Y. 2013. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat Commun* **4**: 1446.
- Yu, H., Wang, F., Xie, F., Li, W., Chen, J. and Zhao, N., 2014. The Role of Chlorine in the Formation Process of " $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ " Perovskite. *Advanced Functional Materials*: n/a-n/a.
- Zhang, C. F., Tang, S., Yan, J., Wang, Z. Z., Xi, H., Chen, D. Z., Yang, H. F., Zhang, J. C., Han, G. Q., Liu, Y. and Hao, Y., 2015. Efficient planar heterojunction solar cell employing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2+x}\text{Cl}_{1-x}$ mixed halide perovskite utilizing modified sequential deposition." *Japanese Journal of Applied Physics* **54**(9).
- Zhang, W., Saliba, M., Moore, D. T., Pathak, S. K., Hörantner, M. T., Stergiopoulos, T., Stranks, S. D., Eperon, G. E., Alexander-Webber, J. A., Abate, A.,

- Sadhanala, A., Yao, S., Chen, Y., Friend, R. H., Estroff, L. A., Wiesner, U. and Snaith, H. J. 2015. Ultrasootherganic–inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nature Communications* **6**: 6142.
- Zhang, Z., Wei, D., Xie, B., Yue, X., Li, M., Song, D. and Li, Y., 2015. High reproducibility of perovskite solar cells via a complete spin-coating sequential solution deposition process. *Solar Energy* **122**: 97-103.
- Zhao, Y. and Zhu K., 2014. CH₃NH₃Cl-Assisted One-Step Solution Growth of CH₃NH₃PbI₃: Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**(18): 9412-9418.
- Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.-b., Duan, H.-S., Hong, Z., You, J., Liu, Y. and Yang Y., 2014. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science* **345**(6196): 542-546.
- Zhu, K. and Zhou, Y., 2016. Perovskite Solar Cells Shine in the “Valley of the Sun”. *ACS Energy Letters*, 1, 64-67.
- Zuo, C. and Ding, L., 2014. An 80.11% FF record achieved for perovskite solar cells by using the NH₄Cl additive. *Nanoscale* **6**(17): 9935-9938.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Balıkesir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Balıkesir’de tamamladı. 2000 yılında Boğaziçi Üniversitesi Fizik Öğretmenliği bölümünü kazandı ve bu bölümden 2006 yılında mezun oldu. 2007 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi bölümünden yüksek lisans eğitimine başladı ve 2010 yılında yüksek lisansdan mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı’nda doktora başladı.

