



**YEN NES L NORGAN K  
NANOPARÇACIKLARIN SENTEZ VE  
BO LUK TA İYICI TABAKASI OLARAK  
PEROVSK T GÜNE HÜCRELER UYGULAMALARI**

**Doktora Tezi**

**Seçkin AKIN**

**Eski ehir 2019**

**YEN NESİL NORGANİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZ VE BOZULUŞTA İYİCİ TABAKASI OLARAK PEROVSKİT GÜNEŞ HÜCRELERİ UYGULAMALARI**

**Seçkin AKIN**

**DOKTORA TEZİ**

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN**

**İkinci Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOLU**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Ekim 2019**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1610F66 no.lu proje ve TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.*

## JÜR VE ENST TÜ ONAYI

Seçkin AKIN'ın “Yeni Nesil inorganik Nanoparçacıkların Sentezi ve Bölük Taıyıcı Tabakası Olarak Perovskit Güne Hücreleri Uygulamaları” başlıklı tezi 22/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### Unvanı Adı Soyadı

### İmza

Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Servet TURAN	.....
Üye	: Prof. Dr. Ferhat KARA	.....
Üye	: Prof. Dr. İdris AKYÜZ	.....
Üye	: Doç. Dr. Hasan AKYILDIZ	.....
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS	.....

**Prof. Dr. Ersin YÜCEL**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## ÖZET

### YENİ NESİL NORGANİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZ VE BO LUK TABAKASI OLARAK PEROVSKİT GÜNE HÜCRELER UYGULAMALARI

Seçkin AKIN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat 2019

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN  
İkinci Danışman: Prof. Dr. Savaş SÖNMEZOLU

Son yıllarda fotovoltaik teknolojisinde önemli bir yer edinen perovskit güne hücreleri (PGH), %23'ün üzerindeki verim değerleri ile ticariileme yolundaki en önemli engellerden birini aşmış durumdadır. Ancak, yüksek verimli hücrelerde bo luk transfer tabakası (HTL) olarak kullanılan organik tabanlı spiro-OMeTAD'ın yüksek maliyeti ve içerdiği higroskopik katkıları sebebiyle uzun-dönem hücre kararlılığına olumsuz etkileri bu hücre türünün ticariileme potansiyelini sınırlayan temel etkenlerdir. Bu çalışmada, spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında çok daha ucuza elde edilebilme imkanı sunan ve katkı içermemesi sebebiyle aygıt kararlılığı üzerine olumsuz etkileri bulunmayan inorganik  $\text{CuCrO}_2$  (CCO) ve  $\text{CuFeO}_2$  (CFO) malzemelerinin HTL olarak n-i-p konfigürasyonlu PGH'lerine entegrasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal yöntem ile üretilen HTL malzemelerinin spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında; iyi bo luk mobilitesi sunduğu ve hem perovskit hem de metal üst elektrot ile uyumlu enerji seviyelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda hücre verimleri ihmal edilebilir histeresis ile CCO için %16.7 ( $16.04 \pm 0.40$ ) ve CFO için %15.5 ( $15.12 \pm 0.28$ ) olarak elde edilmiştir. %19.4 ( $18.87 \pm 0.34$ ) verim sunan spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile kıyaslandığında kısmen düşük olan bu değerler, arayüzeylerde meydana gelen olası rekombinasyon olaylarına ve akım kaçaklarına atfedilmiştir. Ancak, nem miktarına bağlı raf-ömrü (60 gün) hem de operasyonel kararlılık (500 saat) ölçümlerinden inorganik HTL tabanlı hücrelerin başarılı bir şekilde sergilediği tespit edilmiştir. Tahmini maliyet analizlerinin de rapor edildiği çalışmada, yüksek verim/maliyet oranı ve uzun dönem kararlılıkları ile inorganik HTL malzemelerinin PGH'lerinin ticariileme potansiyelinin pratik dönüşümü açısından iyi bir alternatif olduğu söylenebilir.

**Anahtar Sözcükler:** Perovskit güne hücreleri, Bo luk tabakası, Kararlılık, inorganik malzemeler, Hidrotermal yöntem.

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS OF NEW GENERATION INORGANIC NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATION AS HOLE TRANSPORT LAYER IN PEROVSKITE SOLAR CELLS

Seçkin AKIN

Department of Materials Science and Engineering  
Programme in Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, February 2019

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Sava SÖNMEZO LU

Perovskite solar cells (PSCs), which have an important role in photovoltaic technology in recent years, have exceeded one of the most important obstacles in the way of commercialization with efficiency values above 23%. However, the high cost of organic-based spiro-OMeTAD, which is used as a hole transport layer (HTL) in high efficiency cells, and its adverse effects on long-term cell stability due to the hygroscopic additives inside, are main factors that limit the commercialization potential of this cell type. In this study, the integration of inorganic  $\text{CuCrO}_2$  (CCO) and  $\text{CuFeO}_2$  (CFO) materials into the n-i-p configuration PSCs were successfully carried out. These inorganic materials can be obtained with a much cheaper price as compared to spiro-OMeTAD as well as do not have any negative effect on the stability of the device due to lack of additives. As compared to spiro-OMeTAD, HTL materials produced by hydrothermal method offer good hole mobility and have suitable energy levels with both perovskite and metal top electrode. As a result of the optimization studies, conversion efficiencies were obtained as 16.7% ( $16.04 \pm 0.40$ ) for CCO and 15.5% ( $15.12 \pm 0.28$ ) for CFO with negligible hysteresis. These slightly lower values, as compared to the spiro-OMeTAD-based cell with 19.4% ( $18.87 \pm 0.34$ ) efficiency, were attributed to possible recombination events and current leakages occurring at the interfaces. However, it has been found that inorganic HTL based cells exhibit a successful posture from both humidity dependent shelf-life (60 days) and operational stability (500 hours) measurements. Estimated cost analysis is also reported and it can be said that inorganic HTL materials with high efficiency/cost ratio and long term stability are good alternative for the transformation of commercialization potential of PSCs into practice.

**Keywords:** Perovskite solar cells, Hole transport layer, Stability, Inorganic materials, Hydrothermal method.

## TE EKKÜR

Tez danışmanlığımın yanında kişisel gelişimim ve mesleki hayatıma çok önemli katkılar sağlayan, bana her konuda yol gösteren, tez konusunun belirlenmesinden tez çalışmamın sonlandırılmasına kadar her aşamada büyük emekleri olan, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Savaş Sönmezolu'na teşekkürlerimi sunarım. Bu sürecin her aşamasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, değerli geri bildirimleri ile bu süreci yönlendiren ve her konuda öğrencisine pozitif ayrımcılık tanıyan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Servet Turan'a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarımın önemli bir bölümünü gerçekleştirdiğim İsviçre'de bulunan Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bünyesindeki Laboratory of Photonics and Interfaces (LPI) laboratuvarlarına beni kabul eden, görüş ve önerileriyle çalışmamı yönlendiren değerli bilim insanı Prof. Michael Grätzel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine EPFL bünyesindeki Laboratory of Photomolecular Science (LSPM) laboratuvarlarının direktörü Prof. Anders Hagfeldt'e sunduğu laboratuvar imkanlarından dolayı teşekkür ederim. Tez izleme toplantıları boyunca değerli görüşlerini benimle paylaşarak tezime önemli katkılar sağladığı için Sayın Prof. Dr. Ferhat Kara ve tez izleme toplantılarının yanı sıra tez çalışmamı kapsamında üretilen nanoparçacıklar konusunda deneyimlerini paylaşan ve beni yönlendiren Sayın Doç. Dr. Hasan Akyıldız'a çok teşekkür ederim. Ayrıca tezimin savunma jürisinde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İdris Akyüz ve Sayın Doç. Dr. Erhan Ayas'a da teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım için gerekli olan alt yapıyı kullanımına sunan ve doktora eğitimim süresince gerek Eskişehir'e gerekse İsviçre'ye gidiş-gelilerimde bana imkan sağlayan, mensubu olduğum Karamanolu Mehmetbey Üniversitesi (KMÜ) Mühendislik Fakültesi Dekanlığı ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na teşekkür ederim. Aynı zamanda lisansüstü eğitimim boyunca bir bütün olarak gelişime katkı sağladığı için Eskişehir Teknik Üniversitesi (ESTÜ) Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Başkanlığı'na ve çok değerli bölüm hocalarımızın her birine teşekkürü bir borç bilirim. TEM analizleri konusunda vermiş olduğu destekten dolayı Araştırma Görevlisi Dr. Umut Savacı'ya ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığı'na (Proje No: 1610F667) ve çalışmamın deneysel kısımlarının önemli bir bölümünü EPFL'de

gerçekleştirmem için olanak sağlayan TÜB TAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Programı'na teşekkür ederim.

inorganik HTL malzemeleri konusundaki deneyimleri ile bana yol gösteren arkadaşlarım Dr. Brahim Dar ve Dr. Neha Arora'ya, perovskit reçetesi konusunda tecrübelerinden yararlandığım mentörüm Dr. Yuhang Liu'ya ve tez çalışmamın deneysel kısımlarını yakından takip edip geri bildirimlerle bana yol gösteren değerli bilim insanı Dr. Shaik Zakeeruddin'e teşekkürlerimi sunarım. Gerek karakterizasyon çalışmalarında bana destek olan gerekse bilimsel tartışmalar sayesinde kendilerinden çok öğrendiğim LPI & LSPM'deki laboratuvar arkadaşlarım Dr. Ji-Youn Seo, Dr. Hui-Seon Kim, Dr. Jingshan Luo, Anwar Alanazi, Yang Li, Faranak Sadegh, Thomas Baumeler ve Li Hong'a çok teşekkür ederim. KMÜ Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarındaki çalışmamda arkadaşlarım Araç. Gör. Cihan Kaya, Dr. Mahir Gülen, Uzman Erdi Akman, Ayşe Culu ve Hanife Arslan'a doktora çalışmaları boyunca verdikleri her türlü desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bugün var olduğum ki i olmamda çok büyük emekleri olan, her ihtiyacım olduğunda yanımda olacaklarını hissettirerek hayatta adımlar atmamı kolaylaştıran değerli annem Canan Akın, değerli babam Dursun Akın ve sevgili kardeşim Anıl Akın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bütün çalışmalarımdaydığım gibi tez çalışmamda da sonsuz desteğini, fedakârlığını ve sabrını esirgemeyen sevdiğim kadın, benim Cansu Çalın Akın'a ve evimizin neşesi kaynağı, prensesim, canım kızım Masal Akın'a göstermiş oldukları sevgi ve anlayıştan dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, ömrünü bizlere adamış, eğitimdeki başarımı ile daima gözleri parlamış, uyanık aramızda olmasa da yine gözlerinin parlamışını hissettiğim sevgili dedem Gani Akın'a çok teşekkür eder; doktora tez çalışmamı kendisine ithaf ederim.

Seçkin Akın

ubat 2019

## **ETİK İLKELERİ VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışmam oldu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm amaçlarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandım; bu çalışmam kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdim ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdim; bu çalışmamın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandım ve hiçbir şekilde “intihal içermediğimi” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Seçkin AKIN



## Ç NDEK LER

BA LIK SAYFASI .....	i
JÜR VE ENST TÜ ONAYI.....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
TE EKKÜR .....	v
ET K LKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMES .....	vii
Ç NDEK LER .....	viii
TABLolar D Z N .....	xi
EK LLER D Z N .....	xii
S MGELER VE KISALTMALAR D Z N .....	xv
1. G R .....	1
1.1. Enerji htiyacı ve Mevcut Enerji Kaynaklarının Durumu .....	1
1.2. Fotovoltaik Teknolojisi .....	3
1.3. Perovskit Güne Hücreleri .....	7
1.4. Perovskit Güne Hücresinin Bile enleri ve Çalı ma Prensibi.....	9
1.5. Güne Hücresinin Karakteristikleri.....	14
1.6. Perovskit Güne Hücrelerinde Verim-Kararlılık-Maliyet Üçgeni .....	16
1.7. Tez Çalı masının Amacı ve Genel Düzeni .....	19
2. KAYNAK ARA TIRMASI .....	21
2.1. Perovskit Güne Hücrelerinin Geli imi ve Bo luk Ta ıyıcı Tabakalar .....	21
2.1.1. Polimerik ve küçük organik molekül tabanlı bo luk ta ıyıcı tabakalar .....	25
2.1.2. norganik malzeme tabanlı bo luk ta ıyıcı tabakalar .....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Deneysel Çalı malarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	35
3.2. CCO Nanoparçacıkların Sentezi .....	36
3.3. CFO Nanoparçacıkların Sentezi.....	36
3.4. Hücre Üretimi.....	37
3.4.1. Altta ların temizlenmesi .....	37
3.4.2. Kompakt TiO <sub>2</sub> tabakasının üretimi .....	37
3.4.3. Mezoporoz TiO <sub>2</sub> tabakasının üretimi.....	38
3.4.4. Perovskit çözeltisinin sentezi ve film üretimi .....	39

3.4.5. Spiro-OMeTAD çözeltisinin sentezi ve film üretimi .....	40
3.4.6. CCO ve CFO HTL tabakalarının üretimi .....	40
3.4.7. Au kontakların metalizasyonu .....	41
3.5. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri .....	41
3.5.1. Üretilen film ve nanoparçacıkların karakterizasyonu .....	42
3.5.1.1. XPS analizleri .....	42
3.5.1.2. Yüzey morfolojisi analizleri .....	42
3.5.1.3. Temas açısı analizleri .....	43
3.5.1.4. Absorpsiyon analizleri .....	43
3.5.1.5. XRD analizleri .....	44
3.5.1.6. Fotolüminesans analizleri .....	44
3.5.1.7. UPS analizleri .....	44
3.5.1.8. SCLC analizleri .....	45
3.5.2. Üretilen hücrelerin karakterizasyonu .....	45
3.5.2.1. Akım-voltaj (I-V) karakteristikleri .....	45
3.5.2.2. Kuantum verimlilik spektrumları .....	46
3.5.2.3. Kararlılık testleri .....	46
3.5.2.4. Empedans ölçümleri .....	47
4. BULGULAR VE TARTI MA .....	48
4.1. Nanoparçacık ve Filmlere Ait Bulgular .....	48
4.1.1. CCO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri ...	48
4.1.2. CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri....	52
4.1.3. FTO/c-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri.....	56
4.1.4. HTL malzemelerinin elektriksel özellikleri .....	56
4.1.5. Perovskit/HTL filmlerin yapısal analizleri .....	57
4.1.6. Perovskit/HTL filmlerin spektroskopik analizleri.....	58
4.1.7. Perovskit/HTL filmlerin temas açısı analizleri .....	61
4.1.8. HTL malzemelerin UPS analizleri ve enerji seviyeleri.....	62
4.1.9. CCO HTL tabakasının optimizasyonu .....	64
4.1.10. CFO HTL tabakasının optimizasyonu .....	69
4.1.11. Optimizasyon sonrası perovskit/HTL yüzeylerin morfolojik özellikleri .....	72
4.2. Hücrelerin Fotovoltaik Performans Analizleri .....	76

4.2.1. Üretilen hücrelerin fotovoltmik analizleri .....	76
4.2.2. Üretilen hücrelerin kararlılık testleri.....	83
4.3. Üretilen hücrelerin maliyet analizi .....	85
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	87
5.1. Sonuçlar .....	87
5.2. Öneriler .....	88
KAYNAKÇA .....	90
ÖZGEÇMİŞ .....	



## TABLULAR D Z N

<b>Tablo 2.1.</b> PGH'lerinde kullanılan bazı organik HTL malzemelerinin ticari satı fiyatlarının inorganik CCO malzemesi ile karşılaştırılması.....	29
<b>Tablo 4.1.</b> Farklı çözücüler ile hazırlanan CCO malzemelerinin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi .....	65
<b>Tablo 4.2.</b> Farklı dönme hızları ile hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi.....	66
<b>Tablo 4.3.</b> Farklı katlarda hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi .....	67
<b>Tablo 4.4.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CCO HTL malzemelerinin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi.....	68
<b>Tablo 4.5.</b> Farklı dönme hızları ile hazırlanan CFO HTL filmlerin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi.....	70
<b>Tablo 4.6.</b> Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CFO HTL malzemelerinin fotovoltik parametreler üzerindeki etkisi.....	72
<b>Tablo 4.7.</b> Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ileri beslem ve geri beslem fotovoltik performans değerleri .....	81
<b>Tablo 4.8.</b> Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ampikon ve ortalama (20 piksel) fotovoltik performans değerleri.....	81
<b>Tablo 4.9.</b> Spiro-OMeTAD ve CCO HTL malzemeleri için yaklaşık maliyet karşılaştırması.....	86

## EKLER DİZİNİ

<b>ekil 1.1.</b> Farklı kaynaklardan elektrik üretiminin yıllara göre değişimi .....	2
<b>ekil 1.2.</b> Güneş ışığı spektrumu .....	3
<b>ekil 1.3.</b> Shockley-Quesisser limit gösterimi.....	4
<b>ekil 1.4.</b> Yarıiletken bir malzeme içerisindeki kayıp mekanizmalarının sematik gösterimi.....	5
<b>ekil 1.5.</b> PGH tabanlı yayın sızıyımının ve sertifikalı verimlilik değerlerinin yıllara göre değişimi .....	7
<b>ekil 1.6.</b> Güneş hücrelerinde kullanılan perovskit bileşiminin yapısı .....	8
<b>ekil 1.7.</b> Perovskit güneş hücrelerine ait hücre mimarilerinin sematik gösterimi .....	9
<b>ekil 1.8.</b> Perovskit güneş hücresine ait tabakaların enerji seviyeleri ve hücre içindeki yük taşıma .....	10
<b>ekil 1.9.</b> Gelen fotonun enerjisinin $E_g$ değerinden büyük ve küçük olduğu durumlarda olası sonuç durumları .....	11
<b>ekil 1.10.</b> Bir elektronun foton tarafından soğurulmasıyla değerlik bandından iletim bandına uyarım mekanizması (Termalizasyon ve rekombinasyon dinamiklerini de içermektedir).....	13
<b>ekil 1.11.</b> Farklı rekombinasyon mekanizmaları .....	14
<b>ekil 1.12.</b> (a) Güneş hücresinin taşıma altındaki tipik J-V grafiği, (b) Voltajın bir fonksiyonu olarak güç çıkışı .....	14
<b>ekil 1.13.</b> PGH'lerinin olası bozunum yolları. a) su molekülü: bozunum reaksiyonunu başlatmak için gereklidir. b) HI (hidrojen iyodür: suda çözünür. c) metilamonyum: uçucu ve suda çözünür. d) $PbI_2$ : sarı faz.....	17
<b>ekil 1.14.</b> Moleküler oksijen varlığında perovskit filmin muhtemel bozunum reaksiyonu .....	18
<b>ekil 2.1.</b> NREL tarafından sertifikalanmış güneş hücrelerine ait verimlilik çizelgesi ..	23
<b>ekil 2.2.</b> Ideal bir HTL malzemesinin sahip olması gereken özellikler.....	24
<b>ekil 3.1.</b> CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile eldeşi: (a) hidrotermal ünite, (b) CCO çözeltisi, (c) CCO tozu, (d) CFO çözeltisi, (e) CFO tozu .....	37
<b>ekil 3.2.</b> Kompakt $TiO_2$ tabakasının kaplama işlemi: (a) kompakt $TiO_2$ çözeltisi, (b) püskürtme ve tavlama işlemi, (c) tavlama sonrasında c- $TiO_2$ filmi .....	38

<b>ekil 3.3.</b> Mezoporoz TiO <sub>2</sub> tabakasının kaplama i lemi: (a) TiO <sub>2</sub> pasta çözeltisi, (b) tavlama sırasında (c) tavlama sonrasında mp-TiO <sub>2</sub> filmi .....	39
<b>ekil 3.4.</b> Perovskit filmin kaplanma i lemi: (a) perovskit çözeltisi, (b) perovskit filmi .....	39
<b>ekil 3.5.</b> Elde edilen hücrelerin bir görüntüsü: (a) spiro-OMeTAD kaplı yüzey, (b) tez kapsamında üretilen hücrelerden bir kesit.....	40
<b>ekil 3.6.</b> (a) CCO ve (b) CFO çözeltilerinin (c) ultrasonik homojenizatör sonrası görüntüleri .....	41
<b>ekil 3.7.</b> Hücre üretiminin ematik gösterimi .....	42
<b>ekil 3.8.</b> I-V ölçümlerinde kullanılan numune tutucunun (a) bo ve (b) dolu model görüntüleri, (c) I-V ölçümlerinin gerçekleştirildi i çoklu-kanal potentiostat ve solar simulator ile komple ölçüm sisteminin görüntüsü.....	46
<b>ekil 3.9.</b> (a) Kararlılık ölçüm sistemi hücre tutucu, b) kararlılık ölçüm sistemi kontrol ünitesi, (c) operayonel kararlılık ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü .....	47
<b>ekil 4.1.</b> Hidrotermal yöntem ile üretilen CCO nanoparçacıklarına ait XRD deseni ...	48
<b>ekil 4.2.</b> CCO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları.....	49
<b>ekil 4.3.</b> (a) CCO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü ve SAED analizi (iç), (b) ortalama kristal boyut da ılım histogramı .....	50
<b>ekil 4.4.</b> CCO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM ve (b) STEM görüntüleri.....	50
<b>ekil 4.5.</b> CCO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü.....	51
<b>ekil 4.6.</b> CCO filmine ait Tauc e risi .....	51
<b>ekil 4.7.</b> Hidrotermal yöntem ile üretilen CFO nanoparçacıklarına ait XRD deseni ...	52
<b>ekil 4.8.</b> CFO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları .....	53
<b>ekil 4.9.</b> (a) CFO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü, (b) ortalama kristal boyut da ılım histogramı.....	54
<b>ekil 4.10.</b> CFO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) EDAX grafi i.	54
<b>ekil 4.11.</b> CFO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü .....	55
<b>ekil 4.12.</b> CFO filmine ait Tauc e risi.....	55
<b>ekil 4.13.</b> FTO, FTO/c-TiO <sub>2</sub> ve FTO-c-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> yapılarına ait yüzey FE-SEM görüntüleri (bar uzunlu u 500 nm) .....	56
<b>ekil 4.14.</b> FTO/HTL/Au mimarisinde üretilen hücrelerin SCLC e rileri.....	57
<b>ekil 4.15.</b> Tek-adımlı solüsyon yöntemi ile üretilen HTL içeren/içermeyen perovskit filmlerine ait XRD desenleri .....	58

<b>ekil 4.16.</b> HTL içeren/içermeyen perovskit filmlere ait so urum grafikleri ve perovskit filmin yasak enerji band aralı ı (iç ekil) .....	59
<b>ekil 4.17.</b> Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin kararlı-hal PL analizleri .....	60
<b>ekil 4.18.</b> Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin TRPL analizleri.....	61
<b>ekil 4.19.</b> Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait zamana ba lı su temas açısı testleri .....	62
<b>ekil 4.20.</b> CCO nanoparçacıkların UPS analizi .....	63
<b>ekil 4.21.</b> CFO nanoparçacıkların UPS analizi.....	63
<b>ekil 4.22.</b> Farklı HTL tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizması .....	64
<b>ekil 4.23.</b> FTO/c-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> /perovskit altta yüzeyine biriktirilm i 1 ve 20 mg/mL konsantrasyonlu CCO filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunlu u 500 nm) .....	69
<b>ekil 4.24.</b> FTO/c-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> altta yüzeyine biriktirilm i perovskit filmin (a) üstten FE-SEM (bar uzunlu u 200 nm) ve (b) AFM görüntüleri.....	73
<b>ekil 4.25.</b> FTO/c-TiO <sub>2</sub> /mp-TiO <sub>2</sub> altta yüzeyine biriktirilm i perovskit/HTL filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunlu u 200 nm) .....	74
<b>ekil 4.26.</b> Spiro-OMeTAD ve inorganik HTL katmanlı hücrelerin kesit alan FE-SEM görüntüleri (bar uzunlu u 500 nm) .....	75
<b>ekil 4.27.</b> Farklı HTL tabakalara sahip en yüksek verimli hücrelerin J-V e rileri.....	77
<b>ekil 4.28.</b> Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin Nyquist grafikleri ( $V_{app} = 0$ mV), ç ekil analiz için kullanılan e de er devre modelini göstermektedir .....	78
<b>ekil 4.29.</b> Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin IPCE spektrumları ve integre $J_{sc}$ de erleri .....	78
<b>ekil 4.30.</b> Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin 60 sn süre ile MPP noktasında ölçülen kararlı verimleri.....	79
<b>ekil 4.31.</b> Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin ileri beslem ve geri beslem J-V karakteristikleri .....	80
<b>ekil 4.32.</b> Spiro-OMeTAD (20 piksel), CCO (20 piksel) ve CFO (20 piksel) HTL tabanlı hücrelerin PV metrikleri.....	82

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AM	: Air mass
a-Si	: Amorf silisyum
Au	: Altın
BDGH	: Boya duyarlı güneş hücresi
CdTe	: Kadmiyum tellür
CH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: Formamidinyum
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	: Metilamonyum
CIGS	: Bakır indiyum galyum selenyum
CsI	: Sezyum iyodür
c-TiO <sub>2</sub>	: Kompakt titanyum dioksit
CuCrO <sub>2</sub>	: Bakır krom oksit
CuFeO <sub>2</sub>	: Bakır demir oksit
CuI	: Bakır iyodür
CuSCN	: Bakır tiyosiyanat
d	: Atomik tabakalar arası mesafe
DEH	: 4-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
e	: Elektron
E <sub>c</sub>	: İletim bandının en alt düzeyi
E <sub>g</sub>	: Yasak enerji band aralığı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektrometresi
ETL	: Elektron iletim tabakası
eV	: Elektron-volt
E <sub>v</sub>	: Değerlik (valans) bandının en üst düzeyi
FAPbI <sub>3</sub>	: Formamidinyum kurşun iyodür
FE-SEM	: Alan-emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FF	: Dolum faktörü
FTO	: Flor-katkılanmış kalay oksit



GaAs	: Galyum arsenik
h	: Bo luk
HCl	: Hidroklorik asit
HI	: Hidrojen iyodür
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
HTL	: Bo luk iletim tabakası
IPCE	: Fotonun akıma dönüşüm verimi
ITO	: İndiyum-katkılı kalay oksit
I-V	: Akım-voltaj
JCPDS	: International centre for diffraction data
$J_{max}$	: Maksimum akım yoğunluğu
$J_{sc}$	: Kısa-devre akım yoğunluğu
LED	: I ışık yayan diyot
Li-TFSI	: Li-bis(trifluoromethanesulfonylimide)
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MAPbI <sub>3</sub>	: Metilamonyum kur un iyodür
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MPP	: Maksimum güç noktası
mp-TiO <sub>2</sub>	: Mezoporoz titanyum dioksit
$\eta$	: Verim
nm	: Nanometre
NREL	: National renewable energy laboratory
P3HT	: Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PbI <sub>2</sub>	: Kur un iyodür
PbS	: Kur un sülfür
PCBM	: 6,6-fenil C61 bütirik asit metil ester
PEDOT:PSS	: (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))
PGH	: Perovskit güne hücresi
$P_{in}$	: Gelen ışık şiddetinin gücü
PL	: Fotoluminesans
$P_{max}$	: Maksimum güç

Pt	: Platin
PTAA	: Poly(triarylamine)
Rb	: Rubidyum
rGO	: indirgenmi grafen oksit
RH	: Ba ıl nem
RMS	: Ortalama pürüzlülük de eri
Rpm	: Dakikadaki devir sayısı
$R_{rec}$	: Rekombinasyon direnci
SAED	: Selected area electron diffraction
SCLC	: Space-charge-limited-current
SFX	: Spiro[fluorene-9,90 -xanthene]
Si	: Silisyum
STEM	: Taramalı-geçirimli elektron mikroskobu
TAPC	: 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl) benzenamine]
tBP	: 4-tert-butylpyridine
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
TRPL	: Zamana-ba lı fotoluminesans
TTF-1	: Tetrathiafulvalene
UPS	: Mor-ötesi fotoelektron spektroskopisi
UV(O <sub>3</sub> )	: Mor-ötesi ozon
UV-Vis	: Mor-ötesi ve görünür bölge
$V_{app}$	: Uygulanan voltaj
$V_{max}$	: Maksimum voltaj
$V_{oc}$	: Açık devre voltajı
W	: Watt
XPS	: X-1 ını fotoelektron spektrometresi
XRD	: X-1 ını kırınım deseni
	: Dalgaboyu
$\tau_{av}$	: Ortalama rekombinasyon ya am ömrü
	: Ohm
$\mu m$	: Mikrometre

## 1. G R

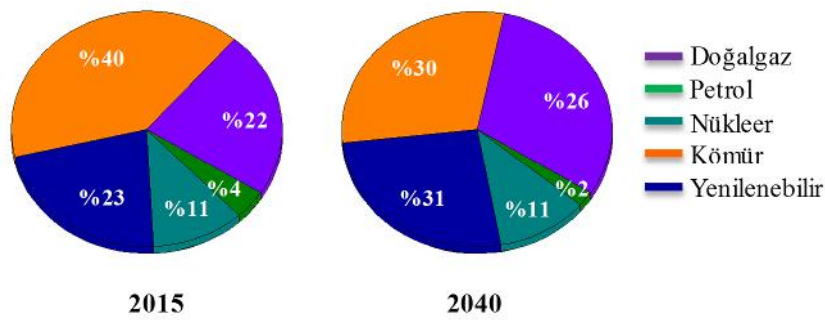
nsanlı ın varolu u ile ba layan enerji kaynaklarının kullanımı, günümüzde hızlı nüfus artı ı, ehirle me ve sanayile meye ba lı olarak ekonomik, sosyal, çevresel ve siyasal etkileri olan ciddi bir ihtiyaç haline gelmi tir. Bu bölümde artan enerji ihtiyacı ve mevcut enerji kaynaklarının durumlarına giri yapılarak yenilenebilir enerji kaynakları arasında fotovoltaik teknolojisinin yeri tartı ılmı tur. Daha sonra güne hücrelerinin tarihsel geli imi payla ılarak III. nesil güne hücre türlerinden olan perovskit güne hücrelerinin (PGH) çalı ma prensibi ve mevcut problemleri üzerinde durulmu tur. Bu kapsamda mevcut problemlerin çözümüne yönelik geli tirilen öneriler tez çalı masının amaçları do rultusunda açıklanmı tur.

### 1.1. Enerji İhtiyacı ve Mevcut Enerji Kaynaklarının Durumu

Bir ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınmasının en önemli girdilerinden biri enerjidir. Artan nüfus, sanayi devrimiyle ba layan makinele me süreci ve geli en teknolojiye ba lı olarak enerjiye duyulan ihtiyaç da sürekli olarak artmakta; geleneksel enerji kaynakları olarak adlandırdı ımız fosil yakıtlar bu ihtiyacı kar ılayamaz hale gelmektedir (Sum ve Mathews, 2014; Prentiss, 2015; Green ve Ho-Baillie, 2017). Geleneksel enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükenecek olması bir tarafa, fosil tabanlı bu yakıtların kullanımı her geçen gün daha da ciddi bir tehlike haline gelen çevresel kirlili e neden olmaktadır. Öyle ki; bu kirlilik küresel iklimi çok hızlı bir ekilde de i tirmekte ve bütün ekolojik dengenin tehdit edilmesine sebep olmaktadır. Böylece yeni ku akların ya am kalitesine dair çok ciddi kaygılar ortaya çıkmaktadır. Ülkemizde ve tüm dünyada sosyo-ekonomik kalkınmanın temel göstergesi olan enerjiye gün geçtikçe daha çok ihtiyaç duyulması, enerji kaynaklarının sınırlı olması ve sürekli tüketilmesi gerçe inin daha geni kesimlerce anla ılması, ülkeleri; enerji politikalarını yeniden gözden geçirmeye ve enerjiyi daha etkin kullanmaya yöneltmi tir (Coyle ve Simmons, 2014). Dünyanın ya anabilirlik ortamının korunması ve süreklili inin sa lanması amacıyla Kyoto protokolü gibi ulusal ve uluslararası birçok hukuki düzenleme yapılmı ; enerji üretimi, tüketimi ve ta nınması esnasında çevreye tahribat vermemesi ko ulu getirilmı tir.

Bu ve benzeri düzenlemeler bilim ve sanayi dünyasını enerji ihtiyacını kar ılayabilmek için yeni ve sürdürülebilir çözümler üretmeye yönlendirmi tir. Birçok enerji uzmanı nükleer gücü iklim de i ikli i stratejisinde gerekli en önemli bile en olarak

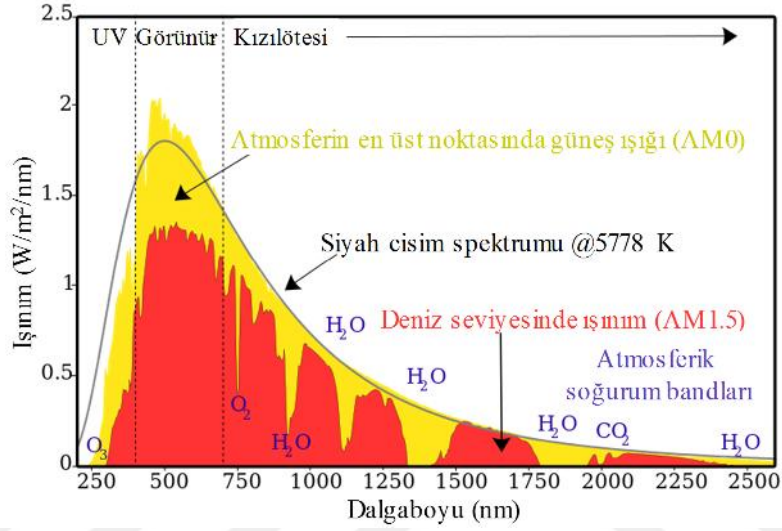
ilan etmi ve nükleer kaynaklardan elektrik üretimi son yıllarda yıllık %1.5 oranında büyüme göstermiştir (Nuclear Energy Series, 2017). Bu anlamda, nükleer enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara alternatif olacaktır. Ancak, özellikle 2011 yılında Japonya’da meydana gelen deprem ve tsunami sonucunda nükleer kaza risklerinin oluşması ülkeleri daha güvenli enerji teknolojilerinin kullanımına yönlendirmiştir. Bunun bir sonucudur ki; 2040 yılında dünya üzerindeki nükleer kaynaklardan elektrik üretiminin herhangi bir artışı göstermeyerek 2015 yılındaki %11’lik oranda kalacağı öngörülmektedir (ekil 1.1). Aynı raporda, yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretiminin önümüzdeki 25 yıl içerisinde kömürden sağlanan elektrik üretimini geçerek %31 ile en yüksek paya sahip olacaktır da öngörülmektedir. The US Energy Information Administration kurumunun 2017 yılındaki Annual Energy Outlook başlıklı raporunda, fotovoltaik modüllerden elektrik üretim maliyetinin nükleer güçten elektrik üretim maliyetinden daha ucuz olacaktır rapor edilmiştir (Annual Energy Outlook, 2017). Bu da fotovoltaik sektörünün yakın gelecekte enerji pazarında söz sahibi bir konuma geçeceğinin açık bir göstergesidir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında gerek sınırsız ve basit bir teknoloji gerektirmesi gerekse çevreci olması sebebiyle birçok enerji formu için birincil kaynak olan güneş enerjisi büyüyen küresel enerji ihtiyacını karşılayacak odak noktası olacaktır. Güneş, tüm ülkelerin yararlanabileceği ortak bir enerji kaynağı olduğundan ülkelerin enerji arz güvenliğini tehdit eden enerji açısından bağımlılıklarını da ortadan kaldıracak potansiyele sahiptir.



ekil 1.1. Farklı kaynaklardan elektrik üretiminin yıllara göre dağılımı

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ısı enerjisidir. Dünyadan 150 milyon km uzakta olan güneşten atmosferinin dışına ulaşan enerjinin şiddeti, yaklaşık olarak  $1370 \text{ W/m}^2$

de erindedir (Wurfel, 1982), ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferdeki kayıplardan dolayı 0-1100 W/m<sup>2</sup> değerleri arasında değişim göstermektedir (ekil 1.2) (Luque ve Hegedus, 2003). Güneş elektromanyetik ışıma formunda dünyamıza günlük ortalama 4x10<sup>15</sup> kWh enerji sağlamaktadır. Bu değer tüm dünyanın yıllık enerji tüketiminin yaklaşık 10000 kat fazlasıdır. Bu gerçek, fotovoltaik teknolojisini dünyada yıllık yaklaşık 50 GW yeni kapasite artışı ile en hızlı büyüyen yenilenebilir enerji teknolojisi yapmıştır.



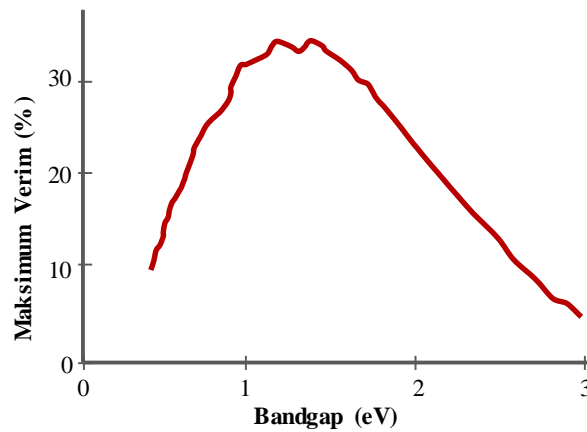
ekil 1.2. Güneş ışınım spektrumu

## 1.2. Fotovoltaik Teknolojisi

Güneş enerjisi elektrik enerjisine fotovoltaik aygıtlar yardımı ile dönüştürülür. Fotovoltaik aygıtların çıkış noktası, “fotovoltaik olay”ın keşfedilmesi ile başlamıştır. Endüstriyel anlamda, fotovoltaik etki ilk defa 1839 yılında fizikçi Alexandre-Edmund Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel elektrolitik hücrelerde ışığın etkisi üzerine çalışırken elektrolit içerisine daldırılmış platin elektrotlar arasındaki gerilimin elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğunu gözlemlemiştir. Katı cisimlerde ise benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından rapor edilmiştir. 1914 yılında fotovoltaik hücrelerin dönüşüm verimliliği %1 değerine ulaşmış olsa da gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren hücreler katı hal aygıt teknolojisinin gelişimi ile ilk defa 1954 yılında Bell laboratuvarlarında silisyum kristali üzerine gerçekleştirilmiştir (Chapin, Fuller ve Pearson, 1954).

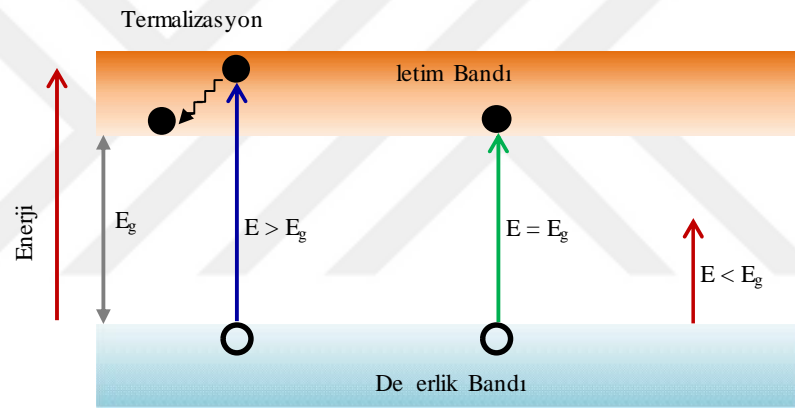
Günümüze kadar, güne enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik enerji kaynaklarının en önemlisi olan güne hücrelerinin üretim teknolojilerinde büyük ilerlemeler sağlanmıştır, kullanılan malzemenin kalınlığı ve maliyetinin düşürülmesi yönünde sayısız ara tırma ve geli tirme çalı maları yapılmıştır. 1950'li yıllarda, I. nesil güne hücreleri olarak bilinen silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs) tabanlı güne hücreleriyle başlayan bu teknoloji, özellikle 1980'li yıllardan sonra ince film tabanlı bakır indiyum selenyum/bakır indiyum galyum selenyum (CIS/CIGS), kadmiyum tellür (CdTe) ve amorf silisyum (a-Si) çalı malarıyla II. nesil güne hücreleri olarak devam etmiştir. Ancak, I. ve II. nesil güne hücreleri performans/maliyet oranında istenilen tatminkarlığı sağlayamamıştır. Öyle ki; yüksek performans sunmalarına rağmen yüksek kurulum maliyetlerinden dolayı I. nesil güne hücreleri o yıllarda sadece uzay uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktaydı. Maliyet dezavantajını gidermek için geliştirilen II. nesil güne hücreleri ise performans konusunda yeterli tatminkarlığı sağlayamamıştır (Yan ve Saunders, 2014; Polman vd., 2016; Akin ve Sonmezoglu, 2018).

Bu noktada en yüksek dönü üm verimlili ği üzerindeki teorik kısıtlamalardan bahsetmek yararlı olacaktır. Enerji dönü üm verimini etkileyen etmenler, 1961 yılında William Shockley ve Hans Queisser tarafından yapılan bir ara tırmada belirlenmiştir ve Shockley-Queisser limiti olarak adlandırılmıştır (Shockley ve Queisser, 1961). Tek p-n eklemli bir hücrenin en yüksek teorik verimini belirten Shockley-Queisser limiti, gelen ışınının her fotonu başına üretilen elektrik miktarına başlı olarak hesaplanmaktadır. Limit, ~1.34 eV band aralığına sahip tek bir p-n eklem, AM1.5 (air mass 1.5) güne spektrumu koşullarında, güne enerjisinin elektrikle dönü ümünde en yüksek verimin yaklaşık %34 olabileceğini belirtir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Shockley-Queisser limit gösterimi

Bu verim de erinin belirlenmesinde güne 11 inin polikromatik do asından dolayı olu an kayıplar göz önünde bulundurulmu tur. Öyle ki; güne 11 inin polikromatik do asından dolayı olu an kayıplar hücre içerisinde meydana gelen toplam kayıpların yarısından fazlasını olu turmaktadır ( ekil 1.4). Bu kayıp miktarı ise iki farklı bile enden olu maktadır. İki dü ük enerjili fotonlardan dolayı ara-yasak enerji bölgesi geçi lerindeki kayıplar ( $E < E_g$  durumunda); ikincisi ise çok yüksek enerjili fotonlardan dolayı meydana gelen sıcak yük ta ıyıcılarıdır ( $E > E_g$  durumunda). Bu sıcak yük ta ıyıcılarının fotoaktif so urucu tabaka içerisindeki relaksasyonu termalizasyon olarak bilinmektedir. Tek p-n eklemlili hücre için belirlenen bu varsayımların hiçbiri mutlaka do ru de ildir ve temel sınırı önemli ölçüde a mak için farklı yakla ımlar yapılabilir.



ekil 1.4. Yarıiletken bir malzeme içerisindeki kayıp mekanizmalarının tematik gösterimi

Günümüzde ise çalı malar O'Regan ve Grätzel tarafından 1991 yılında ke fedilen ve III. nesil güne hücreleri olarak bilinen boya duyarlı güne hücrelerine (BDGH) kayımı durumdadır (Oregon ve Gratzel, 1991). Bu alanda farklı üretim teknikleri, hücre mimarisi ve malzeme kullanımlarıyla daha yüksek verimlere ula ma çalı maları hızla devam etmektedir (Akin vd., 2016; Ates Sonmezoglu vd., 2016; Akin, Erol ve Sonmezoglu, 2017; Akin vd., 2018b; Roose vd., 2018; Xiong vd., 2018). Organik güne hücreleri ve kuantum nokta güne hücreleri de bu grup altında sınıflandırılrsa da BDGH'leri gerek kolay üretim artları gerekse yüksek verimleri ile odak noktası olmu tur. Tüm dünyada bu alanda yapılan bilimsel çalı maların sayısının her geçen gün artması da BDGH'lerin önemini vurgulamaktadır.

BDGH alanında yapılan çalı malar temelde katıhal ve sıvı elektrolit bazlı olmak üzere ikiye ayrılabilir. Sıvı elektrolit bazlı BDGH'lerinde kullanılan ve maliyetin büyük bir kısmını olu turan rutenyum bazlı boyalar ile platin (Pt) kar ıt elektrotlar bu hücrelerin ticarile mesi yolunda en önemli engellerdir. Sıvı elektrolit bazlı BDGH'lerin en önemli problemlerinden bir di eri de sıvının akı kanlı ından dolayı üretim a amasında iyi bir izolasyon (sealing) gerektirmesi ve güne ı ı ı ile ısınan hücre içindeki sıvının buharla arak uçması ya da bozunuma u rması sebebiyle ayrıca kullanılan sıvı elektrolitin içerdi i ve insan sa lı na zararlı uçucu organik bile enler, kaçak akım problemi, dü ük korozyon direnci ve ısıl kararlılık problemi son yıllarda sıvı elektrolit bazlı BDGH'leri alanında yapılan çalı maların yönünü katıhal BDGH'lerine çevirmi durumdadır (Sundstrom, 2010; Polman vd., 2016). Katıhal BDGH'lerinin en büyük problemi ise yapı içerisindeki mezoporoz (gözenekli) bo luklar sebebiyle literatürde rapor edilmi mevcut çalı malardaki dü ük dönü üm verimlili idir. %11 civarında bir dönü üm verimlili ine sahip katıhal BDGH'lerinde yeni yapı arayı ları yo un bir ekilde devam etmektedir (Cao vd., 2017).

Farklı hücre mimarisi ve yeni malzeme arayı ları üzerine yapılan çalı malar arasında fotovoltaiıkların yakın tarihinde en büyük ilgiyi üphesiz katıhal perovskit güne hücreleri (PGH) çekmi tir. İlk perovskit tabanlı güne hücresi Miyasaka ve arkadaş ları tarafından 2009 yılında üretilmi ve perovskit malzemesinin boya olarak kullanıldı ı BDGH ile %3.8 verimlilik rapor edilmi tir (Kojima vd., 2009). Perovskit malzemesinin asıl önem kazandı ı çalı ma ise 2012 yılında ilk defa katıhal güne hücrelerinde so urucu tabaka olarak kullanılarak %9 verim elde edilen çalı madır (Lee vd., 2012). Kısa sürede yapılan çalı malar sonucunda elde edilen veriler, yüksek so urum katsayısı ve geni bir bölgede so urum yapabilme özelli inden dolayı perovskit malzemesinin güne hücrelerinde kullanılabilir bir so urucu malzeme olabilece ini göstermi tir (Marronnier vd., 2018; Turren-Cruz, Hagfeldt ve Saliba, 2018; Chang vd., 2019). Kristalli yapısı sayesinde yüksek yük ta ıma kapasitesine sahip olan perovskit, güne ı ı ı etkisiyle harekete geçen ta ıyıcıların daha az enerji kaybı ile daha uzun mesafeye ta ınmasına da imkan sa lamaktadır. Ayrıca, do ada çok miktarda bulunması ve kolay i lenebilir bir malzeme olması perovskiti daha da çekici kılmaktadır. BDGH'lerin bir türevi olan katıhal PGH'leri sıvı elektrolit kullanılan BDGH'lerin sahip oldu u dü ük dönü üm verimlili i, dü ük korozyon direnci ve izolasyon gereksinimi gibi dezavantajların üstesinden gelmi ve fotovoltaiik sektöründe söz sahibi silisyum tabanlı güne hücrelerine alternatif



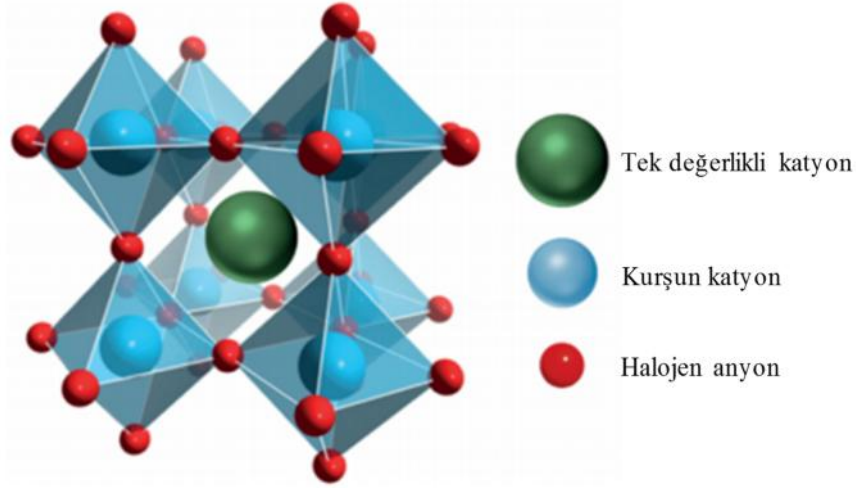
olabilecek bir gelişme sergilemiştir. Perovskit hücrelerin hızlı yükselişi hem bilim dünyasında hem de fotovoltaik sektöründe derin bir etki yaratmıştır. Kısa sürede bu alanda alınan patentlerin ve webofscience verilerine göre (http-1) yüksek etki değerli dergilerde yayımlanan bilimsel çalışmaların sayısı da bunun açık bir göstergesidir (ekil 1.5).



ekil 1.5. PGH tabanlı yayın sayısının ve sertifikalı verimlilik değerlerinin yıllara göre değişimi

### 1.3. Perovskit Güneş Hücreleri

Perovskit minerali 1839 yılında Ural dağlarında Rus mineralog Lev Perovski tarafından bulunmuştur. Güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan perovskit malzemesi ise ilgili mineral ile aynı yapıya sahip bir bileştir. Asıl perovskit minerali  $\text{CaTiO}_3$  formunda olup kalsiyum, titanyum ve oksijenden oluşmaktadır. Perovskit yapısı ise  $\text{ABX}_3$  (A: organik/inorganik katyon grubu; B: metal katyon grubu; X: tuz elementi) formunda olup perovskit minerali ile aynı kristalografik yapıya sahiptir. ekil 1.6'da gösterildiği gibi, B katyonlarının (mavi) köşelere yerleşimi X-anyonları (kırmızı) tarafından çevrelenmiş oktahedralin ortasında konumlandırıldığı ideal bir kübik simetri yapısı (BX<sub>6</sub> oktahedral düzeni) oluşturur. A katyonları (yeşil) ise üç boyutlu düzende sekiz köşeli oktahedralin ortasında konumlandırılır ve böylece tüm yapıyı yük dengesini sağlar. A konumu  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  gibi organik ya da  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  gibi inorganik katyonlar tarafından paylaşılırken; daha küçük B konumu ise çoğunlukla  $\text{Pb}^{+2}$  (bazen  $\text{Sn}^{+2}$ ) katyonu tarafından işgal edilir. X konumu ise  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ve/veya  $\text{Cl}^-$  tuzları tarafından paylaşılır.

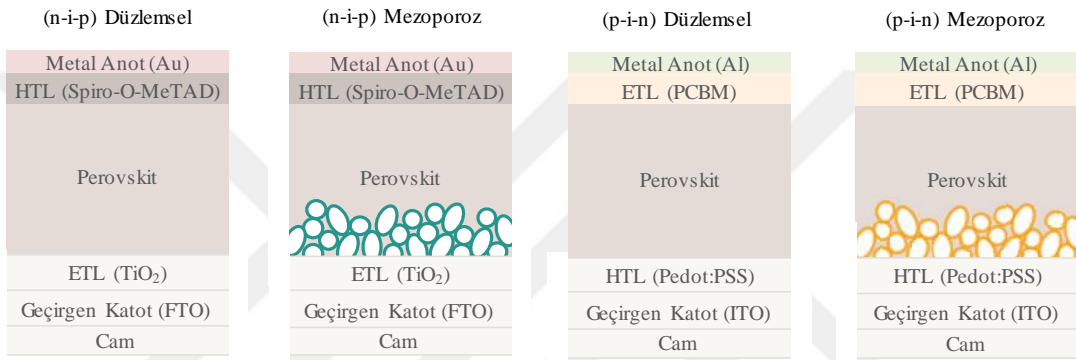


**ekil 1.6.** Güne hücrelerinde kullanılan perovskit bileşiminin yapısı

Perovskit direkt band yapılı bir malzeme olup yüksek soğurma katsayısına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı Si güne hücrelerinin aksine çok daha ince bir tabaka ile büyük miktarda fotonun soğurulmasına imkan sunmaktadır. Bu da son ürün maliyetini önemli ölçüde düşürmektedir. Perovskit malzemesinin bir diğer önemli avantajı da yüksek taşıyıcı mobilitesi ve uzun difüzyon yoludur (0.1-1.0  $\mu\text{m}$ ) (Stranks vd., 2013; Xing vd., 2013; Ma vd., 2016). Bu özelliğinden dolayı hücre içerisindeki rekombinasyon kayıplarını azaltmak ve kısmen daha kalın bir tabaka ile daha yüksek soğurma verimliliği elde etmek mümkündür. Fotovoltaik uygulamalarda perovskit malzemesinin bir diğer avantajı da eksiton bağlanma enerjisidir. Perovskit malzemesi yüksek dielektrik sabitli olup düşük eksiton bağlanma enerjisine sahiptir (Xing vd., 2013; La-o-vorakiat vd., 2015; Miyata vd., 2015). Bu özelliğinden dolayı oda sıcaklığında bir termal enerji eksiton seviyesindeki rekombinasyon kayıplarını azaltan serbest elektron-boşluk çiftini oluşturmak için yeterlidir.

Literatürde perovskit soğurucu tabakasının farklı hücre mimarilerinde kullanımı rapor edilmiştir. ekil 1.7’de ilgili hücre mimarilerininematik gösterimi verilmiştir. Her bir hücre mimarisinin kendine özgü avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Örneğin, n-i-p yapılı düzlemsel (planar) mimari uzun taşıyıcı yaşam ömrü ve uzun yük difüzyon yolu sunsa da bu yapılar için homojen ve uniform bir perovskit film oluşturmak kritik öneme sahiptir. Çünkü, küçük çapta da olsa oluşabilecek i-ne-delikleri (pin-hole) akım kaçaklarına neden olmaktadır. Bu gibi riskler mezoporoz hücre mimarisi ile giderilirken; bu yapıda mezoporoz tabakanın kristallenmesi için gerekli yüksek sıcaklık ise önemli bir maliyet dezavantajı oluşturmaktadır. Öte yandan, p-i-n yapılı ters (inverted)

hücre mimarisi özellikle inorganik tabanlı HTL malzemelerinin kullanımı açısından büyük bir rahatlık sunsa da bu mimaride HTL üzerine istenilen kalitede ve uniform bir perovskite film büyütülmesi oldukça zordur. Özetle, bir hücre mimarisinin diğerlerinden daha üstün özelliklere (maliyet, performans, kararlılık, v.b.) sahip olduğunu söylemek mümkün olmayıp; bu durum mimarideki diğer tabakalar ve üretim koşulları ile yakından ilgilidir. Ancak literatürde rapor edilen ve sertifikalandırılmış yüksek verim değerlerine sahip bir çok çalışmada mezoporoz n-i-p yapıli hücre mimarisinin tercih edildiği açıkça görülmektedir (Arora vd., 2017; Luo vd., 2018; Wang vd., 2019).



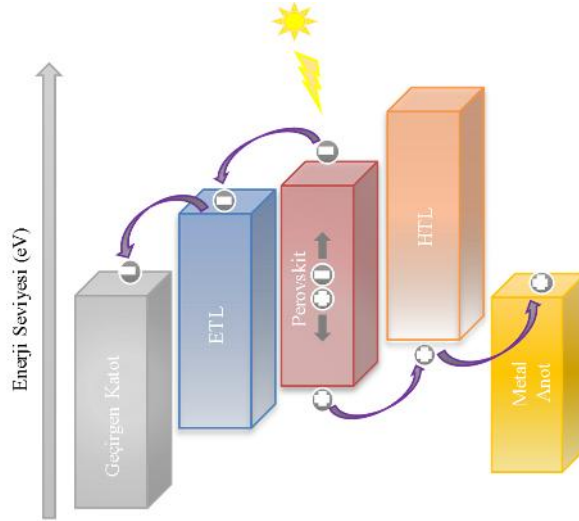
**ekil 1.7.** Perovskit güne hücrelerine ait hücre mimarilerininematik gösterimi

#### 1.4. Perovskit Güne Hücresinin Bileenleri ve Çalışma Prensipleri

Temel bir PGH;

- i. İletken malzeme kaplı geçirgen bir altta
- ii. Bölük engelleyici tabaka
- iii. Elektron transfer tabakası
- iv. Soğurucu tabaka
- v. Bölük transfer tabakası
- vi. Metal üst kontak

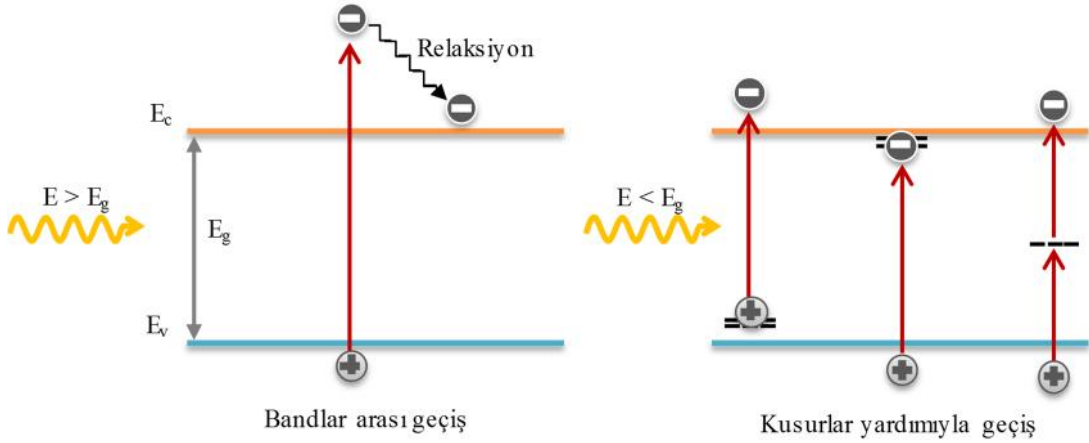
olmak üzere 6 farklı tabakadan oluşmaktadır. İlgili tabakaların enerji seviyelerini ve hücre içindeki yük taşımasını gösteren tipik bir hücreninematik görüntüsü ekil 1.8’de verilmiştir.



**ekil 1.8.** Perovskit güne hüccresine ait tabakaların enerji seviyeleri ve hücre içindeki yük ta nımı

İ 1 in hücre mimarisinde so urucu tabaka olarak görev alan perovskit malzeme tarafından so urulması ile de erlik bandından bir elektron iletim bandına uyarılmı olur ve bir elektron-bo luk çifti olu turulur. Olu an elektron ve bo luklar perovskit malzemesinin dengeli ve yüksek yük mobilitesi ve uzun yük difüzyon uzunlu u sayesinde ilgili elektrotlara ula mak için perovskit boyunca difüze olarak ilgili elektrotlarda toplanırlar. Hücre üzerine dü en fotonun elektrik enerjisine çevrim a amaları a ıda detaylı olarak anlatılmı tır (Marchioro vd., 2014).

i. *Gelen fotonun so urumu:* Bir güne hüccresinde güne enerjisinin elektrik enerjisine dönü ümünde ilk adım ı ın so urumudur. Güne enerjisi yeryüzüne foton adı verilen enerji paketleri ekinde ula maktadır. Gelen fotonun enerjisi kullanılan so urucu tabakanın yasak enerji band aralı na e it ya da büyük oldu unda foton so urumu gerçekleşir. Böylece de erlik bandındaki negatif yüklü bir elektron iletim bandına uyarılmı olur. Bu i lem de erlik bandında da artı yüklü bir bo luk üretilmesine sebep olur. So urucu tabaka içerisinde gerçekleşen bu geçi ler  $E > E_g$  durumunda bandlar arası (band-to-band);  $E < E_g$  durumunda ise kusurlar yardımı ile olmak üzere iki farklı ekinde gerçekleşebilir ( ekil 1.9) (Zhang, 2017).



**ekil 1.9.** Gelen fotonun enerjisinin  $E_g$  de erinden büyük ve küçük oldu u durumlarda olası so urum durumları

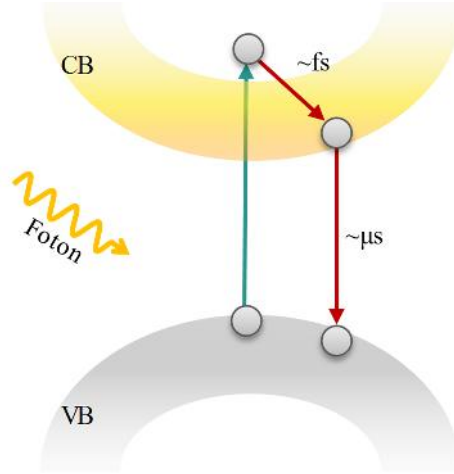
ii. *Serbest elektron-bo luk (e-h) çiftinin olu umu:* Foton so urumu elektronun iletim bandına uyarılması ile sonuçlanırken de erlik bandında bir de bo luk olu maktadır. Bu foto-uyarılma e-h çifti birbirlerini Coulomb kuvveti ile çekmektedirler. Bu kuvvet altındaki e-h çifti ba lı olmayan bir elektronun ve bo lu un enerjisinden kısmen daha dü ük bir enerji düzeyinde kararlılık kazanır. Coulomb etkile mesi nedeni ile ba lı elektron-bo luk çifti “eksiton” olarak tanımlanır. Yani, fotonun so urumu ile serbest e-h çifti üretmek için ekstra enerjiye ihtiyaç duyan eksitonlar üretilmi olur. Fotovoltaik uygulamalar için eksitonların ba lanma enerjilerinin  $kT$  eşitliği ile tanımlanan (burada  $k$  Boltzmann sabiti ve  $T$  sıcaklıktır) termal enerjiden daha dü ük olması istenmektedir. Oda sıcaklı ındaki termal enerji yakla ık 26 meV düzeyindedir. E er eksitonun ba lanma enerjisi 26 meV de erinden dü ük ise serbest e-h çiftinin olu umu gerçekleşecektir. Ancak, eksitonun ba lanma enerjisi termal enerjiden daha yüksek ise foton so urumu eksitonları üretecek ve serbest e-h çifti üretmek için ekstra bir enerjiye ihtiyaç duyacaktır. Eksiton ba lanma enerjisi malzemenin dielektrik sabitinin bir fonksiyonudur. Yüksek dielektrik sabitli malzemelerin e-h çifti arasındaki Coulomb çekim kuvveti zayıf olup bu da daha dü ük ba lanma enerjisi demektir. Örne in, kristal silisyumun ve perovskitin dielektrik sabitleri sırasıyla  $\sim 12$  ve  $\sim 60$  olup eksiton ba lanma enerjileri ise sırasıyla 15 meV ve 0.6 meV olarak rapor edilmi tir (Zang, 2012; Grancini vd., 2015; Miyata vd., 2015).

iii. *Serbest yük ta ıyıcıların transferi:* Fotovoltaik aygıtlardan elektrik üretimi için bir sonraki adım ise foto-uyarılma serbest yük ta ıyıcılarının ayrılması ve toplanmasıdır. Bu

ilem fotovoltaik aygıtlarda difüzyon tabanlı transfer mekanizması ile açıklanabilir. Bunun için elektron ve boşluk tabakalarının potansiyel farkından dolayı oluşan elektrik alanından faydalanılır. Bu amaçla engelleyici ya da yük seçici tabakalar olarak da adlandırılan elektron ve boşluk transfer tabakaları önem kazanmaktadır. Bu tabakaların ana rolü yanlış yüklerin elektrotlara ulaşmasını engellerken doğru yüklerin geçişine izin vermektir. Burada kullanılan ETL/HTL malzemeleri ile hücre mimarisindeki perovskit malzemesinin enerji seviyelerinin uyumlu seçimi ile ilgilidir. İyi bir HTL malzemesinin iletim bandı (ya da LUMO seviyesi) perovskit malzemesinin çok üstünde ve aynı zamanda de erlik bandı (ya da HOMO seviyesi) perovskit malzemesinin de erlik bandının çok az üstünde olması gerekir. Benzer durumun tersi de ETL malzemesi için istenmektedir (Şekil 1.8). Aksi bir durumda; örneğin, bir elektron metal kontakta ulaşamadığında orada bulunan boşlukların herhangi biri ile rekombinasyon olarak yeniden birleştirilmesi (McGee ve Wilson, 1989). Bu nedenle bu durum foto-uyarılmış yüklerin kaybına neden olmaktadır.

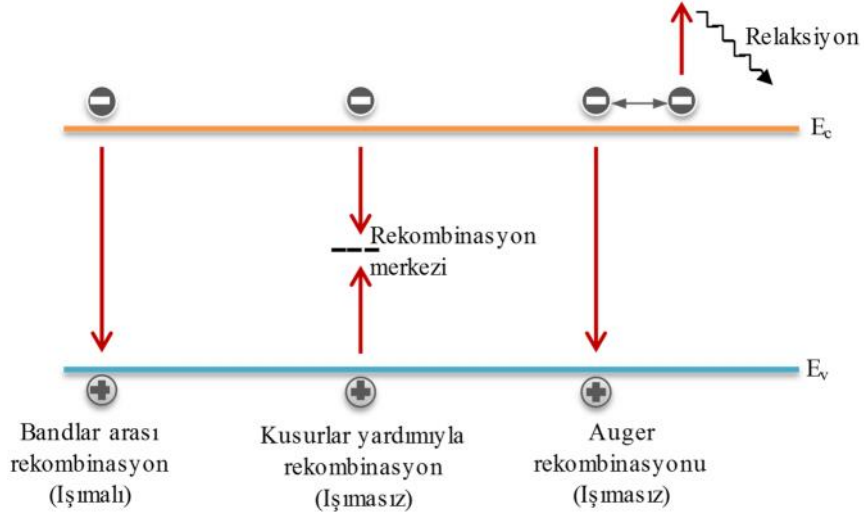
iv. *Yük taşıyıcıların elektrotlarda toplanması*: Fotovoltaik sürecin son adımı ise foto-uyarılmış taşıyıcıların toplanmasıdır. Taşıyıcıların elektrotlara transferinden sonra, yarıiletken ve elektrot arasındaki bir omik kontak tarafından toplanması gerekmektedir.

Şekil 1.8'de de gösterildiği gibi elektronları toplamak için yarıiletkenin i fonksiyonunun elektrotun i fonksiyonundan büyük olması gerekir. Benzer şekilde, boşlukları toplamak için de elektrotun i fonksiyonunun yarıiletkenin i fonksiyonundan büyük olması gerekir. Bir elektron uyarıldıığında, iletim bandının minimum enerjisi seviyesine düşmesi çok hızlı bir şekilde olup birkaç femtosaniye sürmektedir. Öte yandan elektronun de erlik bandına rekombinasyonu daha yavaş bir mekanizma ile gerçekleşip birkaç mikro saniye sürmektedir. Bu da hücreye elektronların elektrotlara taşınması için yeterli süreyi vermektedir. Bu süreç Şekil 1.10'da özetlenmiştir.



**ekil 1.10.** Bir elektronun foton tarafından soğutulmasıyla de-erlik bandından iletim bandına uyarım mekanizması (Termalizasyon ve rekombinasyon dinamiklerini de içermektedir)

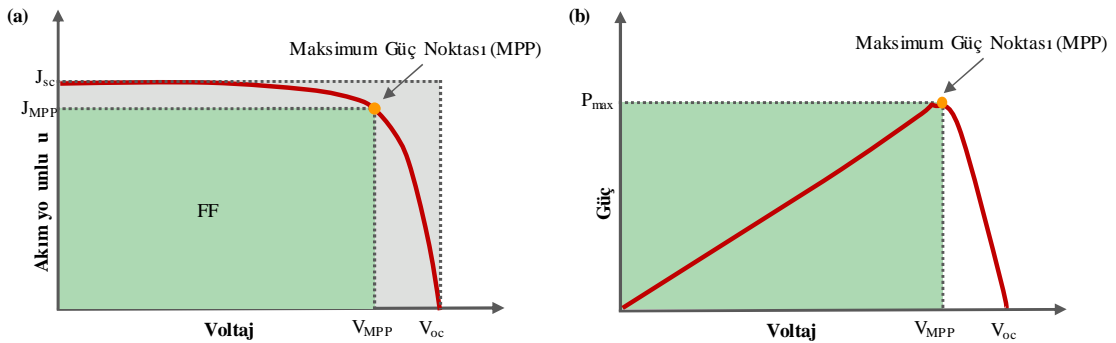
Fotonun soğutulmasından yük taşıyıcıların elektrotlarda toplanmasına kadar geçen süreçte foto-uyarılma taşıyıcıların toplanma verimini düşüren çeşitli mekanizmalar vardır. Arayüzeylerde, tane sınırlarında ve/veya perovskit içerisindeki kusurlarda meydana gelebilen bu kayıp mekanizmalarından en önemlisi rekombinasyondur. Bunun en tipik örneği ise uyarılmı bir elektronun iletim bandından temel duruma dönmek için de-erlik bandındaki bir boşluk ile yeniden birleşmesidir. Bu rekombinasyon ya ışımalı ya da ışımsız olabilir. Enerji fazla enerji foton formunda serbest bırakılıyorsa ışımalı; ısı olarak serbest bırakılıyorsa ışımsız rekombinasyon adını alır. Işımalı rekombinasyon hücrenin ışık yaydığını lüminesans olayına neden olurken elektron uyarma kaynağı malzeme tarafından birincil ışık soğurumu olduğunda ise bu süreç fotolüminesans (PL) olarak adlandırılır. Bandlar arası, tuzak/kusur yardımcı (Shockley-Read-Hall) ve Auger rekombinasyonu olmak üzere üç temel rekombinasyon mekanizması vardır ( ekil 1.11).



ekil 1.11. Farklı rekombinasyon mekanizmaları

### 1.5. Güne Hücresinin Karakteristikleri

Fotovoltaik sistemler genellikle belli bir ı nım iddetinde (AM1.5 spektrum altında  $1000 \text{ W/m}^2$  ı nım iddeti) uygulanan gerilime (V) göre de i en akım de erinin (I) ölçülmesi ile karakterize edilmektedir. Devreden geçen akım miktarı hücrenin aktif alanına ba lı oldu undan daha çok akım yo unlu u (J) terimi kullanılarak alan etkisi ortadan kaldırılır. ekil 1.12'de örnek bir güne hücresi için çizilen J-V ve güç-voltaj grafikleri sunulmu tur. Fotovoltaik hücrelerin karakteristiklerini tanımlayan be temel parametre vardır. Bunlar; kısa devre akım yo unlu u ( $J_{sc}$ ), açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), maksimum güç noktası (MPP), dolum faktörü (FF) ve verimdir ( ).



ekil 1.12. (a) Güne hücresinin ı nım altındaki tipik J-V grafi i, (b) Voltajın bir fonksiyonu olarak güç çıktı ı



Açık devre artlarında, foto-uyarılmı ta ıyıcılar enjekte edilen ta ıyıcılara e ittir ve herhangi bir akım gözlenmezken, kontaklar arasındaki akımın sıfır oldu u anda,  $V_{oc}$  maksimum de erini alır. Bir di er ifadeyle; üretilen tüm eksitonların rekombinasyon gerçekleşti i durumdur. Kısa devre artlarında ise, tüm foto-uyarılmı ta ıyıcılar diyot boyunca ilerler ve  $J_{sc}$  maksimum de erini alır. Kontaklardan kaynaklanan dirençlerin sıfır kabul edildi i durumda, foto-akıma e it olan bu de er ı ma iddetine ve ı ımanın spektrumuna ba lıdır. Ayrıca, so urucu tabakanın mobilite veya so urma katsayısı gibi opto-elektronik özellikleri de kısa devre akımını direkt olarak etkilemektedir. Güne hücresine  $V$  gerilimi uygulanırken elde edilen güç ise uygulanan potansiyelde olu an akım ile potansiyelin çarpımı olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen gücün en yüksek oldu u noktaya Maksimum Güç Noktası (MPP) denir ve bu noktadaki  $J$  ve  $V$  de erleri de güne hücresinin maksimum akım yo unlu u ( $J_{MPP}$ ) ve maksimum voltajı ( $V_{MPP}$ ) olarak ifade edilir.  $V_{MPP}$  ve  $J_{MPP}$  kö egenlerinin kaplamı oldu u alan ise  $P_{max}$  de erini verir. FF terimi ise dolun faktörü olup, hücrenin bir güç kayna ı olarak kalitesinin bir ölçüsüdür. Hücre verimi,  $\eta$ , ise güne hücresinin performansının ifadesi olup, elde edilen maksimum gücün ( $P_{max}$ ), hücre yüzeyine gelen ı ık iddetinin gücüne ( $P_{in}$ ) oranıdır. İlgili terimler arasındaki ili ki Denklem 1.1’de verilmi tir.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \quad (1.1)$$

Elde edilen verim de eri, tarama hızı ve ön ko ullar gibi voltaj tarama yönüne de ( $V_{oc}$ ’den 0’a ya da 0’dan  $V_{oc}$ ’ye) ba lıdır. Bu olgu perovskit tabanlı hücrelerin ticarile mesi yolunda önemli bir engel olup J-V histeresis olarak bilinmektedir. Perovskitlerin yüksek iyonik iletkenli inden dolayı iyon göçü, ı ı a duyarlı yapısal de i iklikler ve ferroelektrik davranı hücre içindeki histeresisin ana nedenleri olarak gösterilmektedir (Bergmann vd., 2014; Eames vd., 2015). PGH’lerindeki potansiyel ferroelektrik davranı ın J-V histeresisinde görünenden çok daha kısa zaman aralı ında olması beklendi inden, ferroelektrik davranı ın aslında ana neden olmadı ı görülmektedir. Öyle ki; ferroelektrik  $CH_3NH_3PbI_3$  ve ferroelektrik olmayan  $PbI_2$  aktif tabakaları ile hazırlanan her iki hücrenin de J-V histeresis sergiledi i rapor edilmi ve histeresisin ferroelektrik özelliklere ba lı olmadı ı deneysel olarak da ispatlanmı tir (Beilsten-Edmands vd., 2015). Benzer ekilde ı ı a duyarlı fiziksel de i ikliklerin de histeresisin bir nedeni olmadı ı farklı ı ık enerjileri ile gerçekleştirilen ölçümlerle

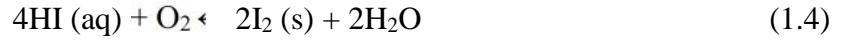
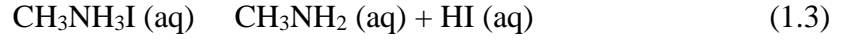
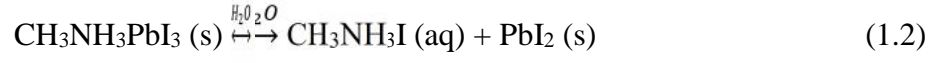
deneysel olarak kanıtlanmıştır (Pazoki vd., 2017). Bu durumda en önemli etkenin hücre içindeki iyon (metilamonyum, iyodür gibi) göçü ve/veya arayüzeydeki yük birikimi olabileceği kabul edilmektedir.

### **1.6. Perovskit Güneş Hücrelerinde Verim-Kararlılık-Maliyet Üçgeni**

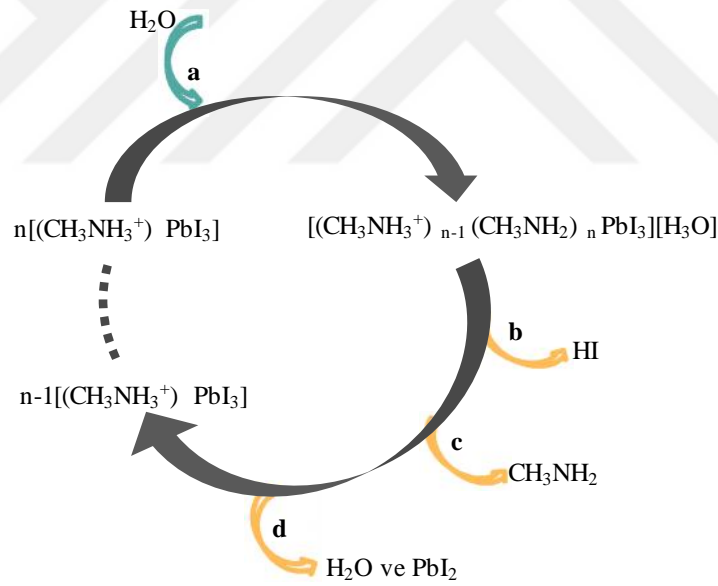
PGH dönümü verimliliğini arttırmak için son yıllarda atıf olarak anottan ve soğutucu tabakaların modifikasyonu üzerine ciddi çalışmalar yapılmıştır. PGH'lerinin popüler olmaya başladığı yıllarda perovskit tabakası olarak metilamonyum iyonlu iyodür ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,  $\text{MAPbI}_3$ ) malzemesi kullanılsa da son yıllarda formamidinyum (FA) gibi organik; sezyum (Cs), rubidyum (Rb), sodyum (Na) gibi inorganik katyonlar eklenerek iki, üç hatta dört katyonlu yapıların tercih edildiği görülmektedir (Saliba vd., 2016a; Abdi-Jalebi vd., 2018). Benzer şekilde sıkça kullanılan iyodür tuzuna bromür ve klorür tuzlarının da farklı oranlarda eklenmesi ile çoklu tuz içeren çeşitli kombinasyonlarda yapılar elde edilmiştir. Böylece hem kristal yapı ve tane boyutu hem de optik özellikler istenildiği gibi ayarlanabilmektedir. Bu ve benzeri kimyasal süreçlerin PGH'lerinin hem performans hem de kararlılık problemlerine önemli ölçüde çözüm getirdiği görülmektedir.

PGH için verimlilik sorunu kısa vadede kısmen aşılmış görünse de geri planda çok daha ciddi sorunlar yer almaktadır. Perovskit malzemeler doğası olarak kararsız olup dış etkenler ile yapısındaki organik bileşenlerden dolayı hızlı bir şekilde bozunuma uğrayabilirler. Perovskit yapısı özellikle su ve oksijene karşı çok duyarlı olup tersinir olmayan  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ve hidrojen iyodür (HI) oluşumuna sebep olmaktadır (Habisreutinger vd., 2014; Zhao ve Zhu, 2014). Yüksek termal sıcaklık ve UV-ışık da yine perovskit bozunumuna neden olan dış etkenlerdendir. Nem faktörünün PGH performansı açısından hem olumlu hem de olumsuz olarak değerlendirildiği çalışmalara rastlamak mümkündür. Bazı çalışmalarda kontrollü nem ortamının perovskit filmin reaktif türlerini kısmen çözerek yeniden oluşum sürecini geliştirdiği ve böylece tane sınırlarının kayarak birleştiği ve mevcut iken deliklerini azaltarak daha büyük tanelerin oluşumuna neden olduğu rapor edilmiştir (Zhou vd., 2014). Ayrıca perovskit fazın oluşumunda itici güç olarak bilinen nemin daha sıkı ve düzgün perovskit film oluşumuna neden olduğu da rapor edilmiştir (Wu vd., 2015a). Öte yandan,  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri perovskit filmlerin bozunumunda ana faktör olarak da bilinmektedir. Farklı gruplar tarafından hem deneysel hem de teorik olarak farklı komplekslerin son ürün olarak oluştuğu bozunum

mekanizmaları rapor edilse de genel olarak perovskit filmlerin muhtemel bozunum reaksiyonları aşağıdaki denklem serileri ile verilmektedir (Niu, Guo ve Wang, 2015):



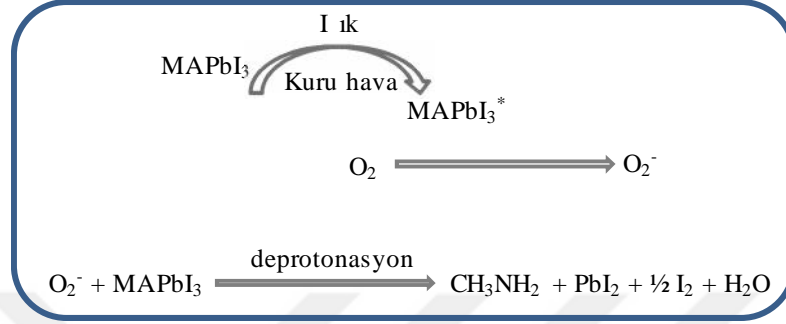
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , su molekülleri ile hidrolize olarak  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ve  $\text{PbI}_2$  oluşur. Oluşan  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  ise kolay bir şekilde  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ve  $\text{HI}$  solüsyonlarına ayrışabilmektedir. Ayrıca,  $\text{HI}$  oksijen molekülleri ile reaksiyona girerek  $\text{I}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  oluşabilir.  $\text{HI}$ 'nin fotokimyasal reaksiyonu ise ışık altında Denklem 1.5'deki gibi olacaktır. Bu döngü Şekil 1.13'te detaylandırılmıştır (Aristidou vd., 2015).



**Şekil 1.13.** PGH'lerinin olası bozunum yolları. a) su molekülü: bozunum reaksiyonunu başlatmak için gereklidir. b) HI (hidrojen iyodür: suda çözünür. c) metilamonyum: uçucu ve suda çözünür. d)  $\text{PbI}_2$ : sarı faz

Oksijen molekülleri de perovskit filmin bozunumuna neden olan ana etkenlerden biridir. Özellikle ışık altında moleküler oksijenin perovskitin bozunumuna yol açtığı bilinmektedir. Kuru-hava ve ışık altında perovskit yapısındaki foto-uyarılmış elektronlar moleküler oksijen ile etkileşime girerek süperoksit anyonları ( $\text{O}_2^-$ ) oluşturmaktadır

(Aristidou vd., 2015). Böylece süperoksit ve metilamonyum katyonları arasında  $\text{PbI}_2$ , iodine ve su moleküllerinin oluşumuna neden olan ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), XRD ve/veya Raman spektroskopisi ile de kolaylıkla analiz edilebilen bozunum reaksiyonu meydana gelir. Muhtemel bozunum reaksiyonu ekil 1.14'te gösterilmiştir.



**ekil 1.14.** Moleküler oksijen varlığında perovskit filmin muhtemel bozunum reaksiyonu

Perovskit tabakasını dış etkilerden korumak amacı ile perovskit/HTL arayüzeyinin modifiye edildiği bir çok çalışmada mevcuttur. Bu çalışmaların birçoğunda bozunum reaksiyonları geciktirilse de kullanılan arayüz malzemesinin ve fazladan oluşturulan bir arayüzeyin yük transferini kısmen engellediği ve verimi düşürdüğü bilinmektedir. Diğer taraftan, uygun bir HTL malzemesi seçimi ile perovskit tabakasını dolaylı olarak dış etkenlerden korumak da mümkündür. PGH mimarisinde bu yük transfer tabakası olarak kullanılan HTL malzemesi aslında perovskit tabakasını fiziksel olarak da korumaktadır. Yüksek verimli PGH'lerinde HTL malzemesi olarak genellikle 2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) tercih edilmektedir. Spiro-OMeTAD, hücre mimarisinde perovskit tabakasıyla uygun bir enerji band seviyesine sahip olup elektronların metal elektrota transferini engellerken bu yük transferini de etkin bir biçimde yapmaktadır. Ancak spiro-OMeTAD çok pahalı bir malzeme olup tek başına aygıt maliyetinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Hücre maliyetinde önemli bir paya sahip olan spiro-OMeTAD, amorf doğasından dolayı da katkısız halde düşük p-tipi iletkenlik ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) ve bu yük mobilitesi ( $8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) sunmaktadır (Seo vd., 2018). Literatürde rapor edilen yüksek verimli hücrelerde li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) ve/veya 4-tert-butylpyridine (tBP) gibi redoks aktif p-tipi katkı maddeleri kullanılmaktadır (Wang vd., 2018). Ancak kullanılan katkı maddelerinin hem maliyeti artırdığı hem de nem tutma özelliğinden dolayı aygıt kararlılığı açısından tehlike oluşturduğu bilinmektedir (Pham vd., 2018; Liu

vd., 2019). Öyle ki, kullanılan HTL malzemesinin kararlılık problemi perovskit tabakasını doğrudan ilgilendiren bir durumdur. Ayrıca, Li iyonlarının yüksek mobilitelerinden dolayı 1000 saat altında önce perovskit tabakasına ve sonra da ETL malzemesine doğru ilerleyerek etkileşime girdiği ve bozunuma neden olduğu da bilinmektedir.

2018 yılında Seo ve arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada Li-TFSI yerine Zn-TFSI<sub>2</sub> kullanılarak hem fotovoltajik parametrelerin iyileştirilmesi hem de sürekli 1000 saatte (1000 saat) herhangi bir bozunum olmadığı rapor edilmiştir (Seo vd., 2018). Bu çalışmada PGH alanında kararlılık problemi üzerine önemli bir yere sahip olsa da hücre mimarisinde kullanılan spiro-OMeTAD'ın maliyet problemine bir çözüm getirememektedir. Bu anlamda yapılan çalışmalardan biri de HTL malzemesi kullanmadan (HTL-free) hücre üretimidir. Ancak HTL-free hücre verimlerinde düşük  $V_{oc}$  ve FF değerlerinden dolayı henüz %11-12 verim bandına ulaşamamıştır (Grancini vd., 2017; Wagner vd., 2018).

Hem kararlılık hem de maliyet problemlerine birlikte çözüm sunabilecek yöntem ise alternatif ve yeni HTL malzemesi arayışlarıdır. Alternatif HTL arayışları organik tabanlı malzemeler ile başlasa da yapı içerisindeki organik kısmın kararlılık problemi ve birçoğunun yüksek mobiliteler ve iletkenlik sunması için katkılanma ihtiyacı son yıllarda yapılan çalışmaların yönünü inorganik tabanlı HTL malzemelerine kaydırmıştır. Uygun inorganik HTL malzemeleri ile PGH'lerinin hem maliyet hem de kararlılık problemlerinin birlikte giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

### 1.7. Tez Çalışmasının Amacı ve Genel Düzeni

Bu tez çalışmasının genel amacı, PGH'lerinin özellikle düşük kararlılık ve yüksek maliyet problemlerine kabul edilebilir bir verim derecesi ile çözüm sunmaktır. Bu kapsamda, delafosit yapılı inorganik  $CuCrO_2$  (CCO) ve  $CuFeO_2$  (CFO) nanokristalleri hidrotermal yöntem ile üretilmiş ve üçlü katyon  $Cs_{0.05}(MA_{0.15}FA_{0.85})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$  perovskit tabanlı PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanılmıştır. CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin sürekli 1000 saatte spiro-OMeTAD tabanlı hücreden çok daha iyi bir kararlılık sergilediği tespit edilmiştir. Hücre üretim maliyetlerinin de hesaplandığı bu çalışmada önerilen her iki malzemenin de spiro-OMeTAD'ın getirdiği maliyet problemini önemli ölçüde giderdiği belirlenmiştir.

İlgili tez çalışması be ana bölümden oluşmakta olup; tez çalışmasının düzeni aşağıda verilmiştir.

Birinci bölümde; dünyanın gün be gün artan enerji ihtiyacı ve bu ihtiyacı karşılamak için geliştirilen fotovoltaik teknolojilerinden bahsedilmiştir. PGH teknolojisinin detaylı olarak anlatıldığı bu bölümde hücre mimarileri ve bu hücrelerin mevcut sorunları ile olası çözüm yolları da tartışılmıştır.

İkinci bölümde; maliyet ve kararlılık problemlerine çözüm getirmek amacıyla geliştirilen alternatif HTL malzemeleri ile yapılan literatürdeki çalışmalarından bazıları paylaşılmıştır. Literatürde rapor edilen organik ve inorganik tabanlı HTL malzemeleri önerilen CCO ve CFO malzemeleri ile değerlendirilmiş, önerilen malzemelerin üstün ve zayıf yönleri tartışılmıştır.

Üçüncü bölümde; güneş hücresini oluşturan tüm tabakaların sentez amaçları ve hücre üretimi detaylı olarak paylaşılmıştır. CCO ve CFO nanokristallerin fiziksel ve morfolojik karakterizasyonları ile üretilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyonlarının nasıl ve hangi şartlar altında gerçekleştirildiği de yine bu bölümde paylaşılmıştır.

Dördüncü bölümde; ilgili malzemelerin fiziksel ve morfolojik analiz sonuçları ile bu malzemelerle üretilen hücrelerin fotovoltaik karakterizasyon sonuçları verilmiş ve olası nedenleri tartışılmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile karşılaştırılmıştır.

Beşinci bölümde; elde edilen bulguların genel bir değerlendirilmesi yapılarak mevcut tez çalışmasının geliştirilmesi amacıyla gelecekte yapılması planlanan çalışmalar paylaşılmış, bu alanda çalışan bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine önerilerde bulunulmuştur.

## 2. KAYNAK ARA TIRMASI

PGH'lerinin ticarilemesi ve fotovoltaik pazarda söz sahibi bir teknoloji haline gelebilmesi için son yıllarda önemli çalışmalar rapor edilmiştir. Bu amaçla rapor edilen çalışmaların bir kısmı da HTL malzemesi olarak kullanılan ve hücrenin kararlılık ve maliyet problemlerinin çözümü noktası olarak kabul edilen spiro-OMeTAD malzemesine alternatif olabilecek potansiyele sahip boyluk transfer tabakası üzerine yapılan çalışmalarıdır. Bu bölümde PGH'lerinin gelişimi ve fotovoltaik sektöründeki yerini paylaşarak yapı içerisinde HTL malzemesi olarak kullanılan alternatif malzemeler organik ve inorganik tabanlı olmak üzere iki ana başlık altında elde edilen sonuçlarıyla tartışılmıştır.

### 2.1. Perovskit Güneş Hücrelerinin Gelişimi ve Boyluk Taşıyıcı Tabakalar

Sanayi devrimiyle başlayan makineleşme sürecinden, günümüz modern hayatına kadar kullandığımız teknolojinin gelişmesiyle toplumsal hayatın pek çok alanında ihtiyaç duyduğumuz enerji, artık günümüz klasik yöntemleriyle karşılanamaz hale gelmiştir. Bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme tehlikesi ve çevresel etkileri bir tarafa, enerji güvenliği açısından da ciddi riskler taşımaktadır. Öyle ki, 1973 yılında yaşanan ve küresel ölçekli bir krize yol açan "Petrol Krizi", enerji güvenliğinin ne kadar önemli olduğunu basit bir göstergesidir. Petrol üreticisi ülkelerin özellikle Amerika, Avrupa ve Japonya'ya uyguladığı ambargo nedeniyle bu ülkeler alternatif enerji kaynakları konusunda büyük bütçeli ve geniş kapsamlı araştırmaya ve geliştirme çalışmalarına yönelmiştir. Bu anlamda hem bilim dünyasında hem de çok uluslu şirketlerin Ar-Ge birimlerinde özellikle güneş hücreleri alanında ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir.

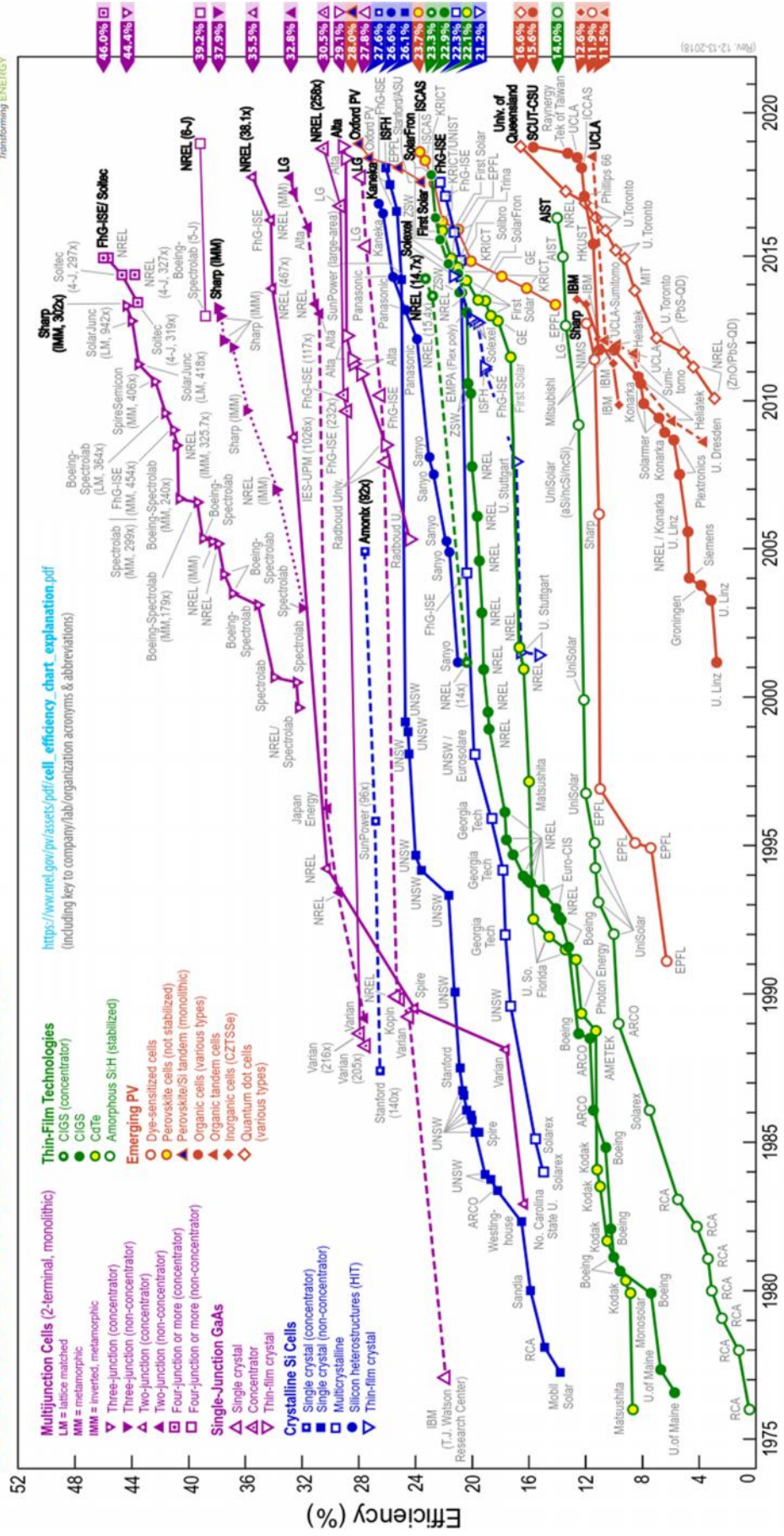
Bir yandan fotovoltaik endüstrisinin en büyük pazar payına sahip silisyum tabanlı güneş hücrelerinin maliyetini düşürme çabaları sürerken, diğer yandan daha düşük maliyetle elde edilebilen ince film güneş hücrelerinin verimlerini iyileştirme çalışmalarına hız verilmiştir. Ancak, fotovoltaik teknolojisindeki en heyecan verici gelişmeler üşesiz III. nesil güneş hücreleri olarak tanımlanan hücre türünde gerçekleşmiştir. Özellikle 1970'li yıllarda iletken polimerler keşfedilmiş maliyet ile yüksek optik soğurum sunan organik tabanlı güneş hücrelerinin popüler bir tür olarak gelişimine öncülük etmiştir. İşleme kolaylığı, hafiflik, toksik olmama, esneklik, düşük maliyet gibi avantajlarına rağmen organik malzemelerin düşük dielektrik katsayısı ve moleküler bozunuma uğraması ihtimali bu hücrelerin verimini sınırlamıştır ve ticarilemesi

yolunda önemli bir set olmu tur. III. nesil güne hücreleri alanında ya anan önemli geli melerden bir di eri de 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından boya duyarlı güne hücrelerinin (BDGH) ke fi olmu tur (O'Regan ve Gratzel, 1991). Yüksek dielektrik sabite sahip  $TiO_2$  malzemesinin boya ile duyarla tırılarak foto-anot tabakası olarak kullanıldı ı bu hücre türü yapı içerisindeki sıvı elektrolit ve platin tabakasına ra men dü ük üretim maliyeti ve kolay üretim a amaları nedeniyle ticarile me olana ı bulmu tur. Son yıllarda ya anan en heyecan verici geli me ise yüksek so urum katsayısı ve geni bir bölgede so urum yapabilme kabiliyetine sahip perovskit malzemesinin sıvı elektrolit BDGH'lerinde boya olarak kullanılması olmu tur. Perovskit malzemesinin üstün özellikleri daha sonra katıhal BDGH'lerinde aktif so urucu tabaka olarak kullanılmı ve günümüzde perovskit güne hücresi (PGH) olarak tanımladı ımız hücre türünün ortaya çıkmasına esin kayna ı olmu tur.

Perovskit yapısının kendine özgü özellikleri bütün dünyanın PGH'lerine ilgi göstermesine neden olmu ve çok kısa bir sürede PGH'lerinin verimi %20 oranını a mı tır. Bu gün rekor verimi %23.7 olarak National Renewable Energy Laboratory (NREL) tarafından duyurulan PGH'lerinin verimi (http-2), üzerinde uzun yıldır çalı ılan ikinci nesil a:Si, CIGS ve CdTe güne hücrelerinin üzerinde, birinci nesil kristal silsiyum tabanlı hücrelerinkine ise e de erdir ( ekil 2.1). Bu de er PGH'lerinin ticarile mesi yolundaki en büyük engellerden biri olan verimlilik adına büyük bir adımdır. Di er iki engel ise hücre mimarisinde HTL olarak kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinden kaynaklı yüksek maliyet ve kararlılık problemleridir.

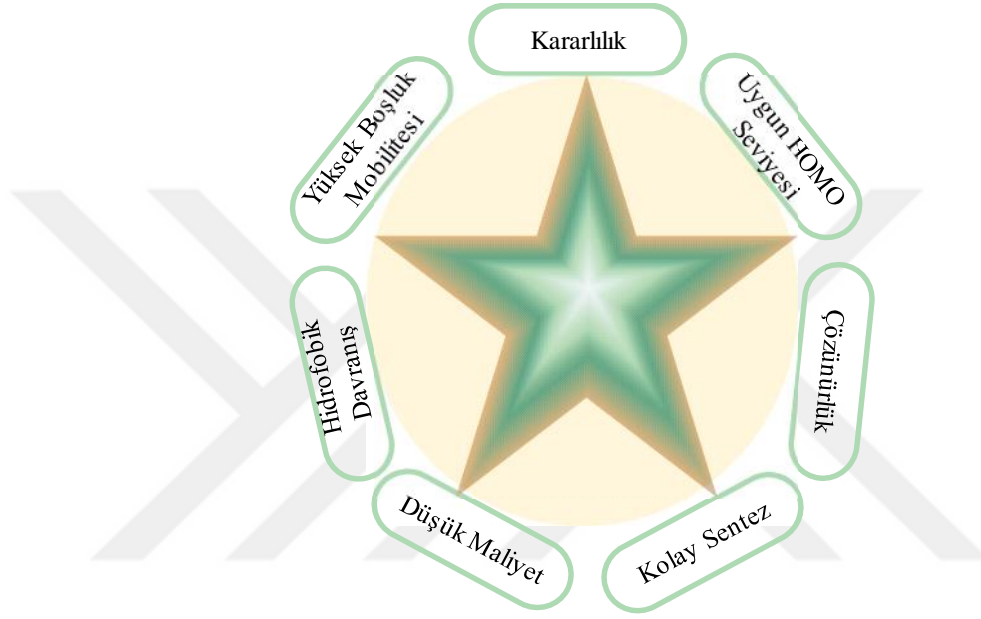


# Best Research-Cell Efficiencies



ekil 2.1. NREL tarafından sertifikalanan güne hücrelerine ait verimlilik çizelgesi

Hücre maliyetinin önemli bir kısmını oluşturan ve yapısındaki nem tutucu katkılar nedeniyle dolaylı olarak perovskit tabakasının bozunumuna neden olan spiro-OMeTAD'ın yerine alternatif HTL malzemeleri kullanılarak mevcut problemlerin çözümüne yönelik çalışmalar rapor edilmiştir. Bir HTL malzemesinin PGH'lerinde kullanılması için sahip olması gereken özellikler Şekil 2.2'de verilmiştir (Akin vd., 2018a).



**Şekil 2.2.** Etkin bir HTL malzemesinin sahip olması gereken özellikler

Etkin bir HTL malzemesinin en önemli rolü, perovskit tabakasından boşluk transferine imkan sunmasıdır. Bir hücrenin aktif bir şekilde çalışabilmesi için HTL malzemesinin hücre içerisinde kullanılan perovskit tabakanın dekaratasyon bandı ile uyumlu bir HOMO enerji seviyesine sahip olması gerekir. Hem kısa devreyi önlemek hem de yük transferini etkin bir şekilde gerçekleştirmek için belirlenen uygun bir HTL kalınlığında iyi bir mobilite sunması da önemlidir. Ticari uygulamalar için kolay sentezlenebilir olmasının yanında düşük bir maliyetle elde edilebilmesi de önemlidir. Ayrıca, HTL malzemesi su moleküllerine karşı hidrofobik bir davranış göstermesi halinde perovskit tabakanın kararlılığı açısından da dolaylı olarak bir koruyucu tabaka görevi üstlenmektedir.

### 2.1.1. Polimerik ve küçük organik molekül tabanlı bo luk ta ıyıcı tabakalar

Bilimsel çalı malarda kullanılan HTL malzemeleri küçük organik moleküller, polimerik moleküller ve inorganik moleküler olmak üzere üç temel kategoriye ayrılabilir. Literatürde spiro-OMeTAD malzemesine alternatif HTL tabakası çalı malarının büyük ço unlu unu polimerik ve küçük organik molekül tabanlı çalı malar olu turmaktadır. HTL malzemesi olarak kullanılan polimerik ve küçük organik molekül tabanlı malzeme arayı ları ve rapor edilen sonuçlar a a ıda kronolojik sırayla payla ılmı tır.

Bi ve arkadaş ları 2013 yılında yaptıkları bir çalı mada spiro-OMeTAD, poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) ve 4-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH) malzemelerini HTL olarak  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  tabanlı güne hücrelerinde kullanmı lar ve sırasıyla %8.5, %4.5 ve %1.6 dönü üm verimlili i elde etmi lerdir (Bi vd., 2013). Hem yük transfer süresinin hem de yük ya am ömrünün spiro-OMeTAD > P3HT > DEH sıralamasında oldu unu belirlemi lerdir. Ayrıca, elektron ya am ömrü deneylerinden aygıt içerisindeki rekombinasyon oranının spiro-OMeTAD kullanılan hücrede P3HT kullanılan aygıttan 10 kat, DEH kullanılan aygıttan ise 100 kat daha yava oldu u da vurgulanmı tır.

Kwon ve arkadaş ları 2014 yılında yaptıkları bir çalı mada, p-tipi Poly[2,5-bis(2-decyldodecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-(E)-1,2-di(2,2'-bithiophen-5-yl)ethene] (PDPPDBTE) HTL malzemesini  $0.09 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip hücrelerde kullanmı ve verimlilik de erini %9.2 olarak rapor etmi lerdir (Kwon vd., 2014). Spiro-OMeTAD kullanılan yapının bo luk mobilitesi  $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  mertebesinde iken aynı yük yo unlu unda HTL tabakası olarak PDPPDBTE malzemesinin kullanıldı ı yapının bo luk mobilitesi  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak rapor edilmi tir. Elde edilen verimlilik de erini kullanılan polimerin oksidasyon potansiyeline (5.4 eV) ve yüksek yük ta ıyıcı mobilitesine atfetmi lerdir. Su temas açılarının da incelendi i çalı mada temas açısı spiro-OMeTAD için  $70^\circ$ , PDPPDBTE için  $105^\circ$  olarak belirlenmi ve bu verilerin PDPPDBTE tabakasının yapıya dahil edilmesiyle iyile en kararlılık de erleri ile uyumlu oldu u vurgulanmı tır.

Matteocci ve arkadaş ları 2014 yılında yaptıkları bir çalı mada spiro-OMeTAD ve P3HT malzemelerini  $0.1 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip güne hücrelerinde HTL tabakası olarak kullanmı lardır (Matteocci vd., 2014). Elde edilen verimlilik de erlerini spiro-OMeTAD ve P3HT tabanlı güne hücreleri için sırasıyla %5.88 ve %6.28 olarak rapor etmi lerdir. Kararlılık testleri sonucunda, P3HT tabanlı hücrenin verimlilik de erinin 170 saat

sonunda ba langıç de erine göre %80 oranında, spiro-OMeTAD tabanlı güne hücresinin verimlilik de erinin ise 335 saat sonunda ba langıç de erine göre %40 oranında dü tü ünü bildirmi lerdir.

Liu ve arkada ları 2014 yılında yaptıkları bir çalı mada  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bo luk mobilitesine sahip tetrathiafulvalene (TTF-1) türevi bir malzemenin HTL tabakası olarak kullanıldı ı  $0.09 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip bir hücre üretmi lerdir (Liu vd., 2014). Elde edilen malzemenin HOMO ve LUMO seviyeleri perovskit tabaka ile uyumlu olup sırasıyla  $-5.20 \text{ eV}$  ve  $-2.21 \text{ eV}$  olarak belirlenmi tir. Yapılan analiz sonuçlarından  $V_{oc}$  de erini  $0.86 \text{ V}$ ,  $J_{sc}$  de erini  $19.9 \text{ mAcm}^{-2}$ , dolum faktörünü  $0.644$  ve dönü üm verimlili ini %11.03 olarak rapor etmi lerdir. Spiro-OMeTAD kullanılan referans hücrenin verimlilik de erini ise saf halde %6.18 iken Li-TFSI katkılı halde %11.4 olarak bildirmi lerdir. Aynı artlar altında  $1 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip bir hücre ürettiklerinde ise verimlilik de erinin %11.03 de erinden %8.08 de erine dü tü ünü bildirmi lerdir. Ayrıca, yapılan kararlılık testleri sonucunda TTF-1 malzemesinin kullanıldı ı hücrenin spiro-OMeTAD malzemesi kullanılan hücreye göre 500 saat sonunda daha iyi bir kararlılık gösterdi i vurgulanmı tir.

Li ve arkada ları 2015 yılında CW3, CW4 ve CW5 isimli spiro-acridine-fluorene tabanlı malzemeleri mp-TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/HTL yapılı hücrelerde HTL malzemesi olarak kullanmı lar ve tBP ve Li-TFSI katkısı ile CW4 için %16.56 verimlilik elde etmi lerdir (Li vd., 2015a). Her üç malzemenin camsı geçi sıcaklı ı ( $127-148 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında) da referans olarak kullanılan spiro-OMeTAD'inkinden ( $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) daha yüksek oldu u belirlenmi tir. Aynı artlar altında ürettikleri spiro-OMeTAD tabanlı hücrenin verimlili i ise %14.32 olarak rapor edilmi tir.

Wang ve arkada ları 2015 yılında yaptıkları bir çalı mada HTL malzemesi olarak Poly(triarylamine) (PTAA) kullanarak perovskit tabanlı güne hücresi üretmi lerdir (Wang, Bi ve Huang, 2015). 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) katkısının PTAA üzerinde ve aygıt performansı üzerindeki etkisinin ara tırıldı ı çalı mada F4-TCNQ katkısı ile arayüzeyde olu an direnç dü ürülmü ve katkı seviyesinin optimizasyonu ile katkısız haldeki %14.8 de erinden %17.5 dönü üm verimlili ine ula ılmı tir. PTAA, Yang ve arkada ları tarafından da 2016 yılında yapılan bir çalı mada geni so urum spektrumuna sahip formamidinium kur un iyodür (FAPbI<sub>3</sub>) perovskit tabakası ile birlikte kullanılmı ve %20.2 verimlilik rapor edilmi tir (Yang vd., 2015).

Xu ve arkada ları 2016 yılında yaptıkları bir çalı mada dü ük maliyetli spiro[fluorene-9,90 -xanthene] (SFX) malzemesini HTL tabakası olarak kullanmı lardır

(Xu vd., 2016). Li-TFSI ve tBP katkıları kullanıldı ında  $1.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bo luk mobilitesine ve  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  iletkenli e sahip SFX malzemesinin HTL tabakası olarak kullanılmasıyla %19.84 dönü üm verimlili i elde edilmi tir. Spiro-OMeTAD tabakasının kullanıldı ı hücrenin bo luk mobilitesi ( $8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) ve iletkenlik ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ ) de erleriyle kıyaslandı ında bo luk mobilitesinin iyile ti i ancak iletkenlik de erinde bir miktar dü ü oldu u görülmü tür.

Jiang ve arkada ları 2017 yılında yaptıkları bir çalı mada dü ük maliyetli poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) iletken polimerini sentezlemi ve PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanı mlardır (Jiang vd., 2017). 2,5-dibromo-3,4-ethylenedioxythiophene (DBEDOT) monomerinden katıhal polimerizasyon adımı ile do rudan  $(\text{FAPbI}_3)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$  perovskit tabakasının üzerine büyütülen PEDOT filmin HOMO enerji seviyesi -5.5 eV olarak bulunmu tur. Altın üst kontak yerine dü ük maliyetli ve vakum gerektirmeyen karbonun kullanıldı ı çalı mada en yüksek hücre verimi %17 olarak rapor edilmi tir.

Yang ve arkada ları 2017 yılında yaptıkları bir çalı mada 4,4'-cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl) benzenamine] (TAPC) molekülünü p-i-n PGH yapısında PEDOT:PSS HTL malzemesine alternatif olarak kullanı mlardır (Yang vd., 2017). Uniform ve hidrofobik TAPC tabakası herhangi bir katkı maddesi olmadan 5-90 nm aralı ında test edilmi tir. Optimizasyon sonrası %18.8 dönü üm verimlili i elde edilen hücrelerin PEDOT:PSS (%12.9) ile kıyaslandı ında yüksek nemli ortamda iyi bir kararlılık sergiledi i de görülmektedir.

Yang ve arkada ları 2018 yılında yaptıkları bir çalı mada diphenylamine katkılı carbazole malzemelerinin HTL malzemesi olarak kullanıldı ı PGH'leri üretmi lerdir (Yang vd., 2017). V885 (%18.92) ve V911 (%18.86) olarak adlandırdıkları iki yeni HTL malzemesi Spiro-OMeTAD (%18.79) tabanlı hücreye nazaran kısmen daha iyi bir verimlilik sunmu tur. Ayrıca Spiro-OMeTAD için  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak ölçülen camsı geçi sıcaklı ı (Luo vd.) V885 ve V911 için  $139 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak ölçülmü tür. Bu da önerilen yeni malzemelerin iyi bir termal kararlılık sundu unun bir göstergesidir.

Ge ve arkada ları 2018 yılında yaptıkları bir çalı mada OMe-TATPyr molekülünü sentezlemi ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak test etmi lerdir (Ge vd., 2018). Bir pyrene çekirde i ve dört phenyl-thiophene ba lı triarylamine grubundan olu an iki boyutlu bu molekülün laboratuvar artlarında üretim maliyeti 50 \$/gr olarak hesaplanmı tir. En yüksek hücre veriminin  $0.09 \text{ cm}^2$  aktif alan için %20.6 olarak rapor

edildi i çalı mada  $1.08 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip hücre verimi ise %17.3 olarak verilmi tir. Bu performans aynı artlarda üretilen ve ölçülen Spiro-OMeTAD tabanlı hücrelerin performansından (%18.4) çok daha iyidir. Empedans ölçümleri ile hesaplanan rekombinasyon ya am ömrü de eri ise OMe-TATPyr ve Spiro-OMeTAD için sırasıyla  $426 \mu\text{s}$  ve  $311 \mu\text{s}$  olarak belirlenmi tir. Bu sonuç OMe-TATPyr'in arayüzey rekombinasyonunu geciktirerek hücre performansını iyile tirdi ini göstermektedir.

Pham ve arkadaş ları 2018 yılında ACE-ANT-ACE ve TPA-ANT-TPA anthanthrone malzemesini PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanmı lardır (Pham vd., 2018). ACE-ANT-ACE ve TPA-ANT-TPA HTL malzemeleri için herhangi bir katkı malzemesi kullanılmazken spiro-OMeTAD klasik yöntem ile hazırlanmı tır. Uygun üretim artlarının optimize edilmesiyle TPA-ANT-TPA HTL tabanlı PGH ihmal edilebilir bir histeresis ile %17.5 verimlilik sunmu tur. Bu de er spiro-OMeTAD için rapor edilen %16.8 de erinden yüksektir. Laboratuar üretim maliyetleri de analiz edilmi ve 1 gr TPA-ANT-TPA üretim maliyetinin ( $67 \text{ \$/g}$ ) aynı miktar spiro-OMeTAD ( $170\text{-}475 \text{ \$/g}$ ) ödenmesi gereken tutardan çok daha az oldu u hesaplanmı tır.

Zhang ve arkadaş ları 2018 yılında X26 ve X36 olarak spiro[fluorene-9,9-xanthene] (SFX)-tabanlı pendant grubu iki yeni organik molekül geli tirmi ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanmı lardır (Zhang vd., 2018). Her iki molekül de hem iletkenlik ve enerji seviyelerinde hem de yüzey morfolojisi üzerinde önemli etkiler göstermi tir. Spiro-OMeTAD tabakasının kullanıldı ı yapının bo luk mobilitesi  $1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenirken bu de er X26 için  $1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmi tir. X26 HTL malzemesi ile %20.2 verimlilik rapor edilmi tir. Ayrıca %20 nemli ve karanlık ortamda 5 ay boyunca bekletilen hücrelerin son verimlilikleri %18.8 olarak kaydedilmi tir.

Jeon ve arkadaş ları 2018 yılında yaptıkları bir çalı mada yüksek camsı geçi sıcaklı ına ( $\sim 160^\circ\text{C}$ ) sahip florin modifiyesi ile spiro-OMeTAD türevi HTL malzemesini ( $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -tetrakis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)- $\text{N}^2, \text{N}^2, \text{N}^7, \text{N}^7$ -tetrakis(4-methoxyphenyl)-9,9-spirobi[fluorene]-2,2,7,7-tetraamine) PGH'lerinde kullanmı ve  $\sim 0.094 \text{ cm}^2$  aktif alan için %22.6,  $\sim 1 \text{ cm}^2$  aktif alan için ise %20.9 verimlili i sertifikalandırmayı ba armı lardır (Jeon vd., 2018). Önerilen malzemenin spiro-OMeTAD ile kıyaslandı ında çok daha iyi bir termal kararlılık sergiledi i de vurgulanan çalı mada  $60^\circ\text{C}$  sıcaklık altında 500 saat sonunda ba langıç de erine göre %95 verimin kaldı ı da vurgulanmı tır.

Yukarıda detaylandırılan çalı maların yanında literatürdeki benzer çalı malarda; aynı artlar altında hazırlanan spiro-OMeTAD ile kar ıla tırıldı nda benzodithiophene (DR3TBDTT) (Zheng vd., 2014), 2,2,5,5 -tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-3,30-bithiophene (KTM3) (Krishnamoorthy vd., 2014), 4-(4-phenyl-4-naphthylbutadienyl)-N,N-bis(4-benzyl)-aniline (PNBA) (Xiao vd., 2014), 1,3,6,8-tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamine)pyrene (Py-C) (Jeon vd., 2013) ve quinolizino acridine bile i i (Fused-F) (Qin vd., 2014b) HTL malzemeleri için verimlilik de erleri sırasıyla %8.8 (%8.9), %11.0 (%11.4), %11.03 (%11.4), %11.4 (%13.0), %12.4 (%12.7) ve %12.8 (%11.7) olarak rapor edilmi tir.

Yukarıda sonuçları kısaca bahsedilen ve spiro-OMeTAD türevi olmayan çalı malar arasında sadece PTAA, P3HT ve TTF-1 malzemeleri spiro-OMeTAD malzemesine performans açısından kısmen de olsa alternatif olabilecek potansiyele sahiptir. Ancak bu malzemelerin sahip oldukları yüksek maliyet, bu hücre mimarisinin ticarile ebilmesi açısından son derece büyük bir engel te kil etmektedir. Tablo 2.1’de PGH’lerinde kullanılan yüksek performanslı organik malzemelerin güncel satı maliyetleri verilmi tir. Tablo 2.1’den de açık bir ekilde görüldü ü gibi spiro-OMeTAD malzemesinin 1 gramı için ödenen tutar ile yakla ık 500 gram CCO sentezlemek mümkündür. CCO sentezi ile ilgili maliyet yakla ımı Bölüm 4.3’de maliyet hesabı ba lı ı altında detaylı olarak verilmi tir. Ayrıca, literatürdeki mevcut çalı maların büyük ço unlu unda kararlılık testlerinin yapılmamı olması bu malzemelerin uzun dönemde nasıl bir performans sergileyece i konusunda ciddi endi eler yaratmakta ve ticarile me potansiyeli konusunda soru i aretleri do urmaktadır. Öyle ki, yapı içerisinde organik bir malzeme oldu u gerçe i bu malzemelerin do asından dolayı hem termal kararlılık hem de korozyon direnci konularındaki endi eleri haklı çıkarmaktadır.

**Tablo 2.1.** PGH’lerinde kullanılan bazı organik HTL malzemelerinin ticari satı fiyatlarının inorganik CCO malzemesi ile kar ıla tırması

HTL Malzemesi	Miktar	Katalog Numarası	Fiyat (Euro)
Spiro-OMeTAD	1 Gr.	792071	~423
PTAA	0.1 Gr.	702471	~513
P3HT	1 Gr.	445703	~687
TTF-1	1 Gr.	183180	~249
CCO	1 Gr.	Sentez	~1

### 2.1.2. inorganik malzeme tabanlı bo luk ta ıyıcı tabakalar

Mevcut problemlerin çözümüne yönelik yeni alternatif malzeme arayışları hem bu konuda çalışan bilim insanlarının hem de bu alanda faaliyet gösteren çokuluslu şirketlerin Ar-Ge faaliyetleri arasında ilk sırayı almıştır. Bu kapsamda yapılan yaklaşımlardan en önemlisi üphesiz inorganik malzemelerin kullanılması olmuştur. Yüksek maliyet, düşük mobiliteler, düşük kararlılık gibi problemleri olan spiro-OMeTAD yerine inorganik malzemeler geliştirilmiştir ve PGH üretiminde HTL malzemesi olarak denenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan inorganik HTL malzemeleri ve karakterizasyon sonuçlarından elde edilen değerler aşağıda paylaşılmıştır.

Bu anlamda kullanılan ilk malzemelerden biri bakır iyodür (CuI) olmuştur. Christians ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada p-tipi katot malzemesi olarak hem spiro-OMeTAD hem de CuI malzemeleri kullanılmış ve sırasıyla %7.9 ve %6.0 verimlilik değerleri elde edilmiştir (Christians, Fung ve Kamat, 2014). Spiro-OMeTAD ile kıyaslandığında iki kat yüksek iletkenlik sunmasına karşın yüksek rekombinasyon oranına bağlı olarak düşük  $V_{oc}$  değeri ve dolayısıyla daha düşük bir dönüşüm verimliliği sunmuştur. 2 saat süre ile  $100 \text{ mW/cm}^2$ ’lik ışığa maruz bırakılan güne hücrelerinden CuI HTL tabakalı güne hücresinin deney süresince  $J_{sc}$  değerinin sabit kaldığı spiro-OMeTAD HTL tabakalı güne hücresinin ise aynı süre boyunca yaklaşık %10 düşüşü görülmüştür. CuI malzemesinin ümit verici kararlılığına rağmen  $V_{oc}$  değerinin yaklaşık 1 saat sonunda %20 düşüşü de rapor edilmiştir.

Qin ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada hem yakın kızılötesi bölgede hem de görünür bölgede yüksek geçirgenlik sunan bakır tiyosiyanat (CuSCN) malzemesi çözelti tabanlı yöntem ile sentezlenmiş ve 600-700 nm kalınlığında HTL malzemesi olarak PGH’lerinde kullanılmıştır (Qin vd., 2014c). Yüksek ( $0.01\text{--}0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) bo luk mobilitesi, bo luk transferi için uygun enerji band seviyesi (HOMO: -5.3 eV) ve yüksek kimyasal kararlılık gösteren CuSCN tabanlı aygıtın kısa devre akım yoğunluğu  $19.7 \text{ mAcm}^{-2}$ , açık devre gerilimini 1016 mV ve doluluk faktörünü 0.62 olarak hesaplamışlar ve dönüşüm verimliliğinin %12.4 olduğunu bildirmişlerdir.

Ito ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada FTO/TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/CuSCN/Au yapısında güne hücresini üretilen fotovoltaiik karakterizasyonunu yapmışlardır (Ito vd., 2014). CuSCN tabakasının HTL malzemesi olarak kullanıldığı çalışmada %4.86 dönüşüm verimliliği elde etmişlerdir. Ayrıca kullanılan CuSCN tabakasının kullanılmadığı yapıda siyah MAPbI<sub>3</sub> kristalinin



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskit yapısından hegzagonal  $\text{PbI}_2$  yapısına dönüşmesi sebebiyle siyah renkten sarı renge değişimi rapor edilmiştir, kullanılan  $\text{CuSCN}$  tabakasının 100 nm altındaki kararlılık testlerinde iyi bir kararlılığa sahip olduğu vurgulanmıştır.

Zhu ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada  $\text{NiO}$  nanokristalleri sol-jel yöntemiyle elde etmiş ve perovskit güneş hücrelerinde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Zhu vd., 2014). Farklı kalınlık değerlerinde  $\text{NiO}$  tabakaların kullanıldığı hücrelerde 40 nm kalınlıklı  $\text{NiO}$  tabakasının %9.11 ile maksimum verimlilik sunduğu çalışmada, düşük kalınlık değerlerinin daha yüksek kaçak akıma neden olduğu daha yüksek kalınlık değerlerinde ise seri direncin arttığı vurgulanmıştır.  $\text{NiO}$  nanokristallerin Fermi seviyesinin (-5.36 eV) perovskit tabakasından uygun boşluk ekstraksiyonu yapabilecek seviyede yüksek olduğu da belirlenmiştir.

Liu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada HTL tabakası olarak  $\text{NiO}$  malzemesini perovskit güneş hücrelerinin üretiminde kullanmışlardır (Liu vd., 2015). Perovskit ile kıyaslandığında daha yüksek iletim bandına (LUMO: -1.8 eV) sahip olması sebebiyle elektron bariyeri gibi davranan  $\text{NiO}$  aynı zamanda da uygun enerji band seviyesi sayesinde (HOMO: -5.2 eV) boşlukların iletimini de sağlamaktadır. Bu özelliklerin ön plana çıktığı çalışmada  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO}/\text{C}$  yapılı güneş hücresinden %11.4 dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. Fotoluminesans ölçümleri yardımıyla yaşam ömrünün 5.3 ns olarak hesaplandığı hücrelerin empedans sonuçlarından rekombinasyon direncinin uygulanan gerilimin deşerine bağlı olarak  $10^3$  mertebesinde  $10^2$  mertebesine düştüğü rapor edilmiştir.

Li ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada perovskit güneş hücrelerinde HTL tabakası olarak kolloidal yöntemle sentezlenmiş kurşun sülfür ( $\text{PbS}$ ) kuantum noktaları kullanmışlardır (Li vd., 2015b). 1.37 eV değerinde yasak enerji band aralığına sahip  $\text{PbS}$  nanokristallerin boyutlarını TEM analizi yardımıyla yaklaşık 3.6 nm olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -5.2 ve -3.8 eV olarak rapor edilen çalışmada, perovskit tabakası bir ve iki-adımlı olarak farklı süreçlerle elde edilmiştir. Fotovoltaik analiz sonuçlarından en iyi verimlilik değerlerinin iki adımlı süreçte elde edildiği belirlenirken,  $\text{PbS}$  tabakasının kullanıldığı hücrenin verimliliği %7.88 olarak bildirilmiştir. Ayrıca hücrelerin kararlılık testleri 25 °C sıcaklıkta ve 4 gün süre ile yapılmış, test sonunda verimlilik değerinin %7.02 değerine düştüğü ve hücrenin %11 bozunuma uğradığı görülmüştür.

Wu ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada kesterit yapıdaki  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) malzemesini HTL tabakası olarak kullanımı elde edilen sonuçları spiro-OMeTAD tabakalı hücreler ile karşılaştırmışlardır (Wu vd., 2015b). Fotovoltaik ölçüm sonuçlarından CZTS ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrelerin  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  ve FF değerleri sırasıyla 1.06/1.07 V, 20.54/18.94  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ve 0.59/0.65 olarak hesaplanmıştır. Dönüştürme verimliliği değerleri ise spiro-OMeTAD tabanlı hücre için %13.23, CZTS tabanlı hücresi için %12.75 olarak rapor edilmiştir.

CuS nanoparçacıklar ilk defa Rao ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada ters düzlemsel PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanılmıştır (Rao vd., 2016). CuS malzemesinin HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -5.1 eV ve -2.9 eV olarak bulunmuştur. CuS tabanlı hücrelerde boşluk ekstraksiyon veriminde iyileştirme gözlenirken bu durum yüzey işlev fonksiyonunun 4.9 eV değerinden 5.1 eV değerine yükselmesi ile açıklanmıştır. Optimizasyon sonrası %16.2 verimin rapor edildiği çalışmada CuS tabanlı hücrelerin iyi kararlılığa sahip olduğunu da vurgulanmıştır.

You ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada organik spiro-OMeTAD tabakası yerine ~80 nm kalınlıkta inorganik  $\text{NiO}_x$  malzemesini boşluk taşıyıcı olarak perovskit güneş hücrelerinde kullanmışlardır (You vd., 2016). UPS analizlerinden  $\text{NiO}_x$  malzemesinin işlev fonksiyonunu ~-5.2 eV olarak belirledikleri çalışmada bu malzemesinin 300-900 nm aralığında yüksek bir geçirgenlik sunduğunu da rapor etmişlerdir. Fotovoltaik ölçümlerden  $\text{NiO}_x$  HTL tabakası kullanılan aygıtın verimlilik değerinin %16.1 olduğunu rapor edilen çalışmada kararlılık testleri de yapılmıştır. Organik yük transfer tabakalı (PEDOT:PSS) aygıt ile karşılaştırıldığında, 25 °C sıcaklıkta ve %30-50 nemli bir ortamda 60 gün süre ile yapılan kararlılık çalışması sonucunda inorganik yapının aygıt mimarisinde kullanılmasıyla aygıtın su ve oksijen bozunumuna karşı iyi bir direnç gösterdiği ve ilk verimlilik değerinin %90'ını koruduğu da bildirilmiştir. Farklı kalınlık değerlerinde ürettikleri  $\text{NiO}_x$  malzemelerinin hücre performansına etkilerinin de incelendiği çalışmada çok ince (20 nm) tabakada aygıtın kaçak akım değerinin artması ve düşük önt direnci gösterdiği bunun da düşük  $V_{oc}$  ve FF değerlerine sebep olduğunu belirtilirken çok kalın (120 nm) tabakalarda aygıt içerisindeki seri direncin artması rapor edilmiştir.

Yu ve arkadaşları 2016 yılında yapmış oldukları çalışmada ultra ince inorganik  $\text{Cu}_2\text{O}$  malzemesini termal oksidasyon yöntemi ile üretmiş ve PGH'lerinde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Yu vd., 2016).  $\text{Cu}_2\text{O}$  tabakasının kalınlık değeri iminin

fotovoltaik performans üzerindeki etkisinin araştırıldı ı çalı mada en yüksek verimlilik de eri %11.03 de eri ile 5 nm kalınlıklı yapı mimarisinden elde edilmi tir. Kararlılık testlerinin yapılmadı ı çalı mada artan kalınlık de eri ile hücre performansının dü tü ü tespit edilmi tir.

Zhang ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalı mada  $\text{CuGaO}_2$  delafosit yapısını ilk defa PGH üretiminde HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Zhang vd., 2017a).  $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  yapısının perovskit tabakası olarak kullanıldı ı çalı mada perovskit ve HTL tabakalarının enerji uyumundan dolayı etkin bir bo luk ekstraksiyonu ve dü ük rekombinasyon rapor edilmi tir. Yüzey görüntülerinden homojen ve sıkı bir kaplamanın olu tu u da görülmektedir. 50-75 nm çapında hidrotermal yöntem ile elde edilen nanoparçacıkların kullanıldı ı çalı mada en yüksek hücre verimi %18.51, spiro-OMeTAD tabanlı hücre verimi ise %17.14 olarak rapor edilmi tir.

Dunlap-Shohl ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları bir çalı mada CCO HTL malzemesini ITO/CCO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Ag}$  ters düzlemsel yapılı hücrede kullanmış ve %14.2 verimlilik elde etmişlerdir (Dunlap-Shohl vd., 2018). Hidrotermal yöntem ile yaklaşık 10 nm boyutlarında üretilen CCO nanoparçacıklar ITO yüzeyine homojen bir eilde büyütülerek HTL kalınlı ının fotovoltaik parametreler üzerindeki etkisi araştırılmış tir.

Bashir ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalı mada  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkları kimyasal çöktürme yöntemi ile üretmişler ve PGH yapısında HTL malzemesi olarak kullanmışlardır (Bashi vd., 2018).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparçacıkların detaylı olarak karakterize edildi i çalı mada kullanılan perovskit tabaka ile mükemmel bir enerji seviyesi uyumu gösterdi i rapor edilmi tir. Üst elektrot olarak karbon kullanılan çalı mada inorganik HTL malzemesi kullanılarak üretilen PGH verimi  $0.09 \text{ cm}^2$  aktif alanlı hücre için %13.27 olarak bildirilmiş tir. Perovskit modülün de üretilip test edildi i çalı mada  $70 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip modülün verimi ise %11.39 olarak rapor edilmi tir.

Arora ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalı mada çözelti tabanlı CuSCN filmi HTL olarak kullandıkları üçlü katyon so urucu tabakalı PGH'lerinde %20.4 verim elde etmişlerdir (Arora vd., 2017). Zamana ba lı fotoluminesans (Time-resolved photoluminescence, TRPL) ölçümlerinden CuSCN tabanlı hücrenin perovskit/CuSCN arasında etkin bir bo luk ekstraksiyonu sundu u belirlenmiş tir. CuSCN ve Au tabakaları arasında indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanarak aygıt kararlılı ında önemli bir

iyilemenin sağlandığı çalışmada ayrıca 85 °C'de 1000 saat süre ile gerçekleştirilen termal kararlılık testleri de başarılı sonuçlar vermiştir.

Mevcut çalışmalardan da görüldüğü gibi organik malzemelere nazaran inorganik HTL tabanlı PGH'leri hücre kararlılığı açısından daha başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak inorganik HTL tabanlı hücre çalışmalarının sayısı özellikle n-i-p konfigürasyonuna sahip hücre mimarisinde kullanılacak çözücüler sebebiyle kısıtlıdır. Öyle ki; kullanılan HTL çözücüsünün hem malzemeyle homojen bir çözelti oluşturması hem de perovskit tabakasına zarar vermemesi gerekmektedir. Son yıllarda özellikle döndürerek-kaplama tekniğinde dinamik modun kullanılmasıyla bu problem kısmen çözülmüş ve daha başarılı sonuçlar elde edilmeye başlanmıştır. Bu ilerlemenin n-i-p konfigürasyonlu PGH'lerinde inorganik HTL malzemelerinin tercih edilme potansiyelini arttıracaktır. Tez çalışması kapsamında üretilen CCO ve CFO nanoparçacıkların HTL malzemesi olarak kullanılmasının literatürdeki bu açığa kapatılmasına katkı sağlayacak büyük bir potansiyele sahip olduğunu düşünülmektedir. Öyle ki, gerek CCO ve CFO tabanlı malzemelerin ince film analiz sonuçları gerekse bu yapıların sıvı elektrolit BDGH'lerindeki uygulama sonuçları bu potansiyeli açık bir şekilde göstermektedir (Nattestad vd., 2011; Xu vd., 2014; Jiang vd., 2016; Zhu vd., 2016).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Opto-elektronik aygıtların performansları yapı içerisinde kullanılan materyal ve üretim süreçleri ile yakından ilişkilidir. Altta temizliği, ETL kalınlığı, perovskit reçetesi, özellikle inorganik HTL malzemelerinin çözünürlüğü ve tabaka kalınlığı, metal üst katmanın metalizasyon hızı ve tüm tabakaların üretiminde kullanılan teknikler aygıt performansı üzerinde söz sahibi olan parametrelerden bazılarıdır. Daha iyi bir hücre performansı elde edebilmek için tabakaların hem istenilen bireysel özelliklerde elde edilmesi hem de birbirleriyle iyi bir uyum göstermesi gerekmektedir. Bunu belirlemenin en basit yolu da ilgili tabakaların hem ayrı ayrı hem de hücre içindeki performanslarının çeşitli analiz yöntemleri ile karakterize edilmesidir. Bu bölümde hücre üretiminde kullanılan tüm tabakaların elde edilme yöntemleri detaylı olarak paylaşılmış ve hangi yöntemler ile hangi şartlar altında analiz edildikleri anlatılmıştır.

#### 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Altta olarak kullanılan flor-katkılı kalay oksit (fluorine-doped tin oxide, FTO) geçirgen-iletken altta lar Nippon Sheet Glass firmasından temin edilmiştir. FTO altta ların temizliğinde kullanılan Hellmanex çözeltisi Hellma Analytics firmasından temin edilirken yine temizlik için gerekli asetona ve etanol teknik kalitede kullanılmıştır. Kompakt  $TiO_2$  (c- $TiO_2$ ) tabakası için hazırlanan spray çözeltisinde titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) (Sigma Aldrich) ve etanol (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Mezoporoz  $TiO_2$  (mp- $TiO_2$ ) tabakası için hazırlanan pasta çözeltisi için ortalama 30 nm tanecik boyutlu geçirgen titanyum pastalar (30-NR-D, Dyesol) kullanılmıştır. Perovskit tabakasının üretimi için CsI (%99.999, Sigma-Aldrich), FAI (%98, Ossila), MABr (%98, Ossila),  $PbI_2$  (%99, Sigma-Aldrich) ve  $PbBr_2$  (%98, Sigma-Aldrich) başlangıç kimyasalları kullanılmıştır. Çözelti hazırlama işlemlerinde çözücü olarak dimetilformamid (DMF, % 99, Sigma-Aldrich) ve dimetil sülfoksit (DMSO, %99.9, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Spiro-OMeTAD tabakası için hazırlanan çözelti spiro-OMeTAD (%99, Sigma-Aldrich) başlangıç kimyasalı klorobenzen (%99.8, Sigma-Aldrich) içerisinde çözündürülerek hazırlanmıştır. Katkı maddeleri olarak asetonitril (%99.8, Sigma-Aldrich) içerisinde hazırlanan Li-TFSI (%99, Sigma-Aldrich) ve tBP (%96, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. CCO ve CFO nanoparçacıkların hazırlanmasında bakır (II) nitrat hemipentahydrate (%99.99, Sigma-Aldrich), krom (III) nitrat nonahydrate (%99.8, Sigma-Aldrich) ve demir (III) klorür hexahydrate (%98, Sigma-Aldrich)

ba langıç kimyasalları ile sodyum hidroksit (%98, Sigma-Aldrich) kullanılmı tır. Üst metal kontak olarak altın (%99.999, Kurt J. Lesker) tercih edilmi tir. Tez çalı masında kullanılan hiçbir kimyasal ayrıca bir safla tırma i lemine tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmı tır.

### **3.2. CCO Nanoparçacıkların Sentezi**

CCO nanoparçacıklar ekil 3.1a'da gösterilen hidrotermal yöntem kullanılarak literatürdeki benzer çalı maların modifiye edilmesi ile elde edilmi tir (Xiong vd., 2012; Kaya, Sevindik ve Akyildiz, 2016). Kısaca, 20 mmol bakır (II) nitrat hemipentahydrate ve 20 mmol krom (III) nitrat nonahydrate ba langıç kimyasalları de-iyonize su içerisinde çözdürülmü tür. Aynı zamanda, belirli miktardaki sodyum hidroksit de-iyonize su içerisinde çözdürülerek karı makta olan ilk çözelti içerisinde aktarılmı tır. Toplamda 70 mL hacimde elde edilen koyu ye il renkteki çözelti yaklaşık 10 dk oda sıcaklı ında karı tırılmı ve homojen bir çözelti elde edilmi tir ( ekil 3.1b). Mevcut çözelti önce teflon içerisinde aktarılmı daha sonra ilgili teflon titanyum (Ti) çelik ala ımı hidrotermal ünite içerisinde ~220 °C sıcaklık ve ~2.15 MPa basınç altında 48 saat süre ile bekletilmi tir. Reaksiyon bitiminde hidrotermal ünite kapalı bir ekilde ve do al yollarla oda sıcaklı ına so utulmu ve sistem açılarak çökeltme ürünleri toplanmı tır. Toplanan nanoparçacıklar ka ıt filtre kullanılarak, hidroklorik asit ve etanol ile dörder kez temizlenmi ve son ürün 12 saat süre ile 90 °C sıcaklıktaki fırın ortamında kurumaya bırakılmı tır ( ekil 3.1c).

### **3.3. CFO Nanoparçacıkların Sentezi**

CFO nanoparçacıklar hidrotermal yöntem kullanılarak literatürdeki benzer çalı maların modifiye edilmesi ile elde edilmi tir (Dong vd., 2014; Xiong vd., 2015). Kısaca, 20 mmol bakır (II) nitrat hemipentahydrate ve 20 mmol demir (III) klorür hexahydrate ba langıç kimyasalları de-iyonize su içerisinde çözdürülmü tür. Aynı zamanda, belirli miktardaki sodyum hidroksit de-iyonize su içerisinde çözdürülerek karı makta olan ilk çözelti içerisinde aktarılmı tır. Toplamda 70 mL hacimde elde edilen kahverengi renkteki çözelti yaklaşık 10 dk oda sıcaklı ında karı tırılmı ve homojen bir çözelti elde edilmi tir ( ekil 3.1d). Mevcut çözelti önce teflon içerisinde aktarılmı daha sonra ilgili teflon hidrotermal ünite içerisinde ~130 °C sıcaklık ve ~1.35 MPa basınç altında 24 saat süre ile bekletilmi tir. Reaksiyon bitiminde hidrotermal ünite kapalı bir

ekilde ve do al yollarla oda sıcaklı na so utulmu ve sistem açılarak çökelme ürünleri toplanmı tır. Toplanan nanoparçacıklar ka ıt filtre kullanılarak, amonyak ve etanol ile dörder kez temizlenmi ve son ürün 12 saat süre ile 90 °C sıcaklıktaki fırın ortamında kurumaya bırakılmı tır ( ekil 3.1e).



**ekil 3.1.** CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile eldesi: (a) hidrotermal ünite, (b) CCO çözeltisi, (c) CCO tozu, (d) CFO çözeltisi, (e) CFO tozu

### 3.4. Hücre Üretimi

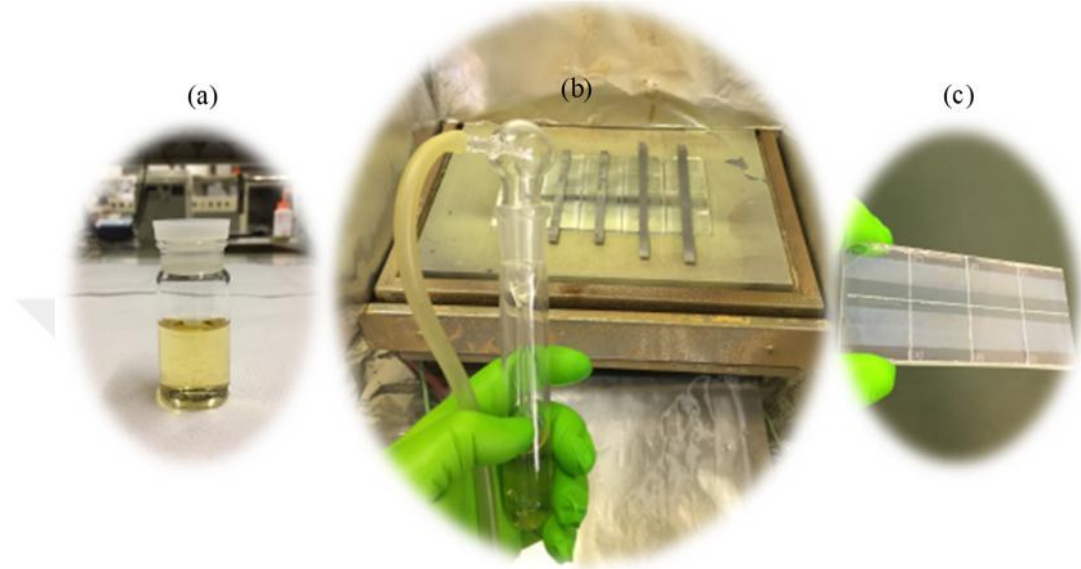
#### 3.4.1. Altta ların temizlenmesi

Hücre üretiminde altta olarak lazer ile a ndırılmı 1.5 cm x 2.5 cm boyutlarında ve ~10 ohm/sq dirence sahip FTO altta lar kullanılmı tır. Kullanım öncesinde altta lar öncelikle %2 Hellmanex çözeltisi içerisinde 20 dk süre ile ultrasonik olarak yıkanmı tır. De-iyonize su ile durulanan altta lar daha sonrasında etanol ve aseton içerisinde 10'ar dk süre ile ultrasonikasyon i lemine tabi tutulmu tur. Yıkama i lemi sonrasında hava ile kurutulan altta lar organik kalıntıların ve izlerin yüzeyden tamamen temizlenmesi amacı ile 15 dk UV-O<sub>3</sub> i lemine maruz bırakılmı tır.

#### 3.4.2. Kompakt TiO<sub>2</sub> tabakasının üretimi

Yakla ık 30-nm-kalınlıkta kompakt TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>) tabakası oksijen gazı aracılı ı ve spray pyrolysis (püskürtme) tekni i ile 450 °C sıcaklıkta temiz FTO altta ların yüzeyine kaplanmı tır ( ekil 3.2b). Ba langıç kimyasalı olarak kullanılan titanyum diizopropoksit bis(asetilasetonat) etanol içerisinde 1:9 oranında seyreltilerek hazırlanmı tır ( ekil 3.2a). Püskürtme i lemi için basit ticari bir püskürtme tabancası (nozzle) kullanılmı , püskürtme

basıncı, mesafesi ve açısı optimize edilerek en uygun parametreler belirlendikten sonra büyütmeleri yapılmıştır. Püskürtme işlemi sonrası yine 450 °C sıcaklıkta 15-20 dk süre ile tavlama işlemine bırakılan altta lar ( ekil 3.2c) oda sıcaklığına so utularak bir sonraki işlem için hazır hale getirilmiştir.

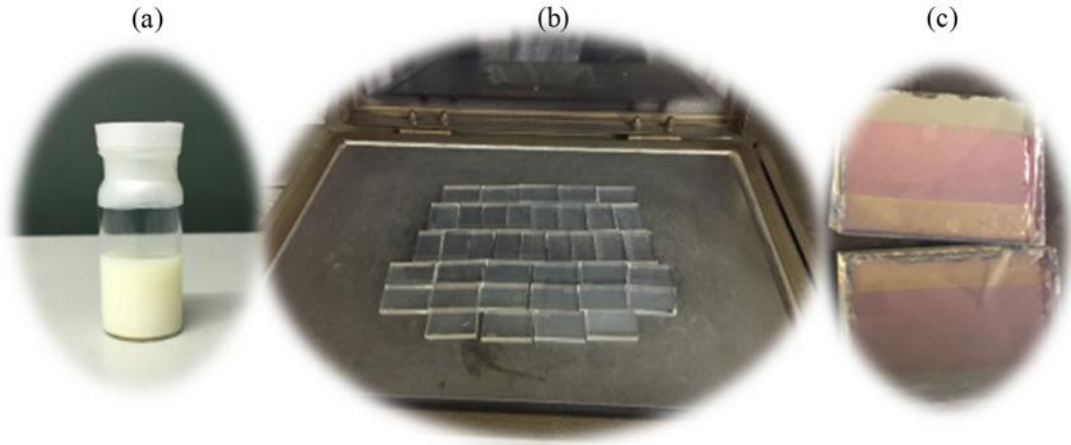


**ekil 3.2.** Kompakt  $TiO_2$  tabakasının kaplama işlemi: (a) kompakt  $TiO_2$  çözeltisi, (b) püskürtme ve tavlama işlemi, (c) tavlama sonrasında c- $TiO_2$  filmi

### 3.4.3. Mezoporoz $TiO_2$ tabakasının üretimi

Oda sıcaklığına so utulan c- $TiO_2$  tabakalı altta ların yüzeylerine döndürerek-kaplama (spin-coating) tekni ile mezoporoz  $TiO_2$  (mp- $TiO_2$ ) çözeltisi ( ekil 3.3a) kaplanmıştır ve 450 °C sıcaklıkta 30 dk süre ile yeniden tavlama işlemine maruz bırakılmıştır ( ekil 3.3b). Tavlama işlemi sonrasında perovskit tabakasının kaplanması için mp- $TiO_2$  kaplı altta lar ( ekil 3.3c) <math>2\%</math> neme sahip (çilenme noktası  $\sim -30$  °C) kuru-hava atmosferli glove-box (eldivenli kutu) içerisine transfer edilmiştir.

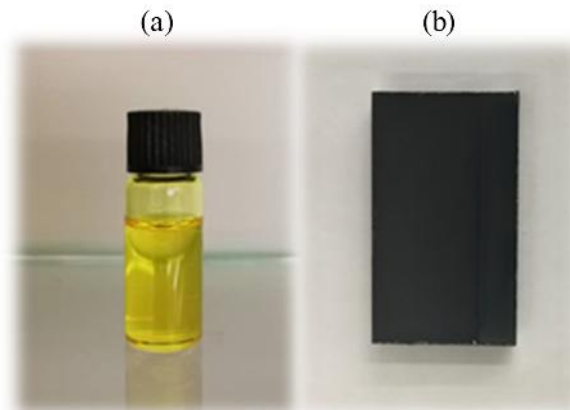




**ekil 3.3.** Mezoporoz  $TiO_2$  tabakasının kaplama i lemi: (a)  $TiO_2$  pasta çözeltisi, (b) tavlama sırasında (c) tavlama sonrasında mp- $TiO_2$  filmi

#### 3.4.4. Perovskit çözeltisinin sentezi ve film üretimi

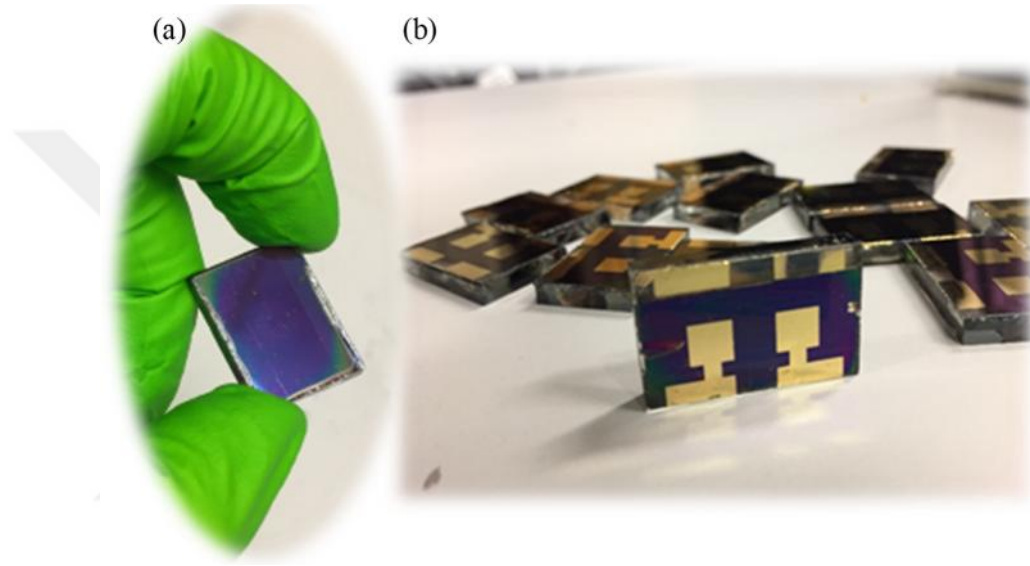
Ba langıç malzemesi olarak kullanılan 0.05 M CsI, 0.85 M FAI, 0.15 M MABr, 0.85 M  $PbI_2$  ve 0.15 M  $PbBr_2$  kimyasalları hacimce 4:1 oranında dimetilformamid / dimetil sülfoksit içerisinde çözdürülerek perovskit çözeltisi hazırlanmıştır ( ekil 3.4a). Perovskit büyütme i lemi de döndürerek-kaplama tekni i ile tek-adımlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama i lemi 10 sn 2000 rpm hızında ve 30 sn 6000 rpm hızında olacak şekilde iki adımda gerçekleştirilmiştir. Döndürme i leminin bitimine 10 sn kala, 100  $\mu$ l klorobenzen altta yüzeyine damlatılarak perovskit filmin hızlı bir şekilde kristallenmesi sağlanmıştır. Kaplama sonrası filmler 100 °C sıcaklıkta 45 dk boyunca tavlansız olarak siyah renkli perovskit filmin oluşumu tamamlanmıştır ( ekil 3.4b). Tavlama i lemi sonunda HTL filmlerin kaplanması için perovskit filmler soğumaya bırakılmıştır.



**ekil 3.4.** Perovskit filmin kaplama i lemi: (a) perovskit çözeltisi, (b) perovskit filmi

### 3.4.5. Spiro-OMeTAD çözeltisinin sentezi ve film üretimi

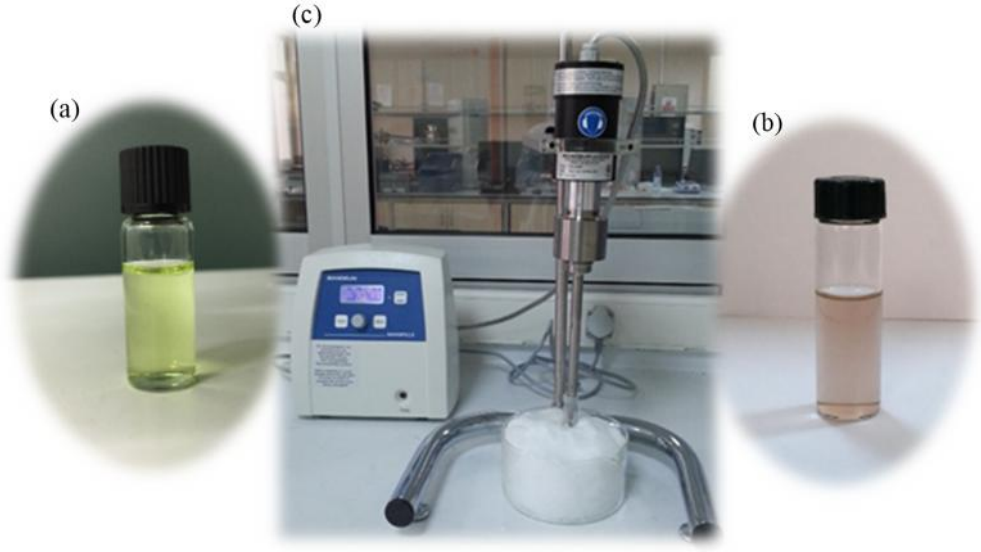
70 mM konsantrasyonlu spiro-OMeTAD çözeltisi klorobenzen içerisinde Li-TFSI (1 mL asetonitril içerisinde hazırlanan 520 mg Li-TFSI stok çözeltisinden) ve tBP katkı maddelerinin de eklenmesiyle hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD:Li-TFSI:tBP konsantrasyonu molar olarak 1.0:0.5:3.3 oranında hazırlanmıştır. Spiro-OMeTAD çözeltisi perovskit filmin üzerine döndürerek-kaplama tekni i ile büyütülmü tür ( ekil 3.5a). Kaplama i lemi 20 sn 4000 rpm olarak gerçekleştirilmiştir.



**ekil 3.5.** Elde edilen hücrelerin bir görüntüsü: (a) spiro-OMeTAD kaplı yüzey, (b) tez kapsamında üretilen hücrelerden bir kesit

### 3.4.6. CCO ve CFO HTL tabakalarının üretimi

CCO ve CFO nanoparçacıklar 2-propanol çözücüsünde farklı konsantrasyonlarda (1-5-10-20 mg/mL) dispers edilmiştir ( ekil 3.6a-b) ve döndürerek-kaplama tekni i ile perovskit filmin üzerine büyütülmü tür. Kaplama i lemi yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında CCO filmi için 30 sn 5000 rpm, CFO filmi için 30 sn 6000 rpm olarak dinamik modda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süspansiyonlar mevcut aglomerasyonların da ıtılması amacıyla önce 3 saat boyunca ultrasonikasyonda da ıtılmış sonra da 0.45 µm çaplı PTFE filtreden geçirilmiştir ( ekil 3.6c). Kaplama sonrası filmler 100 °C sıcaklıkta 15 dk boyunca tavlansak çözücünün ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.



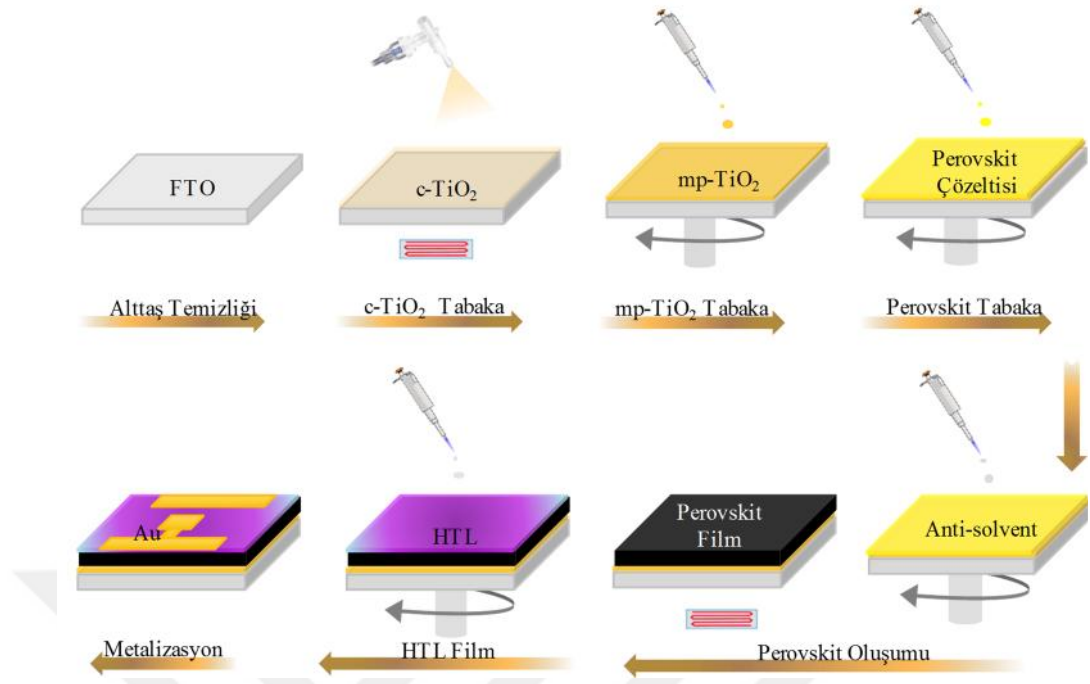
**ekil 3.6.** (a) CCO ve (b) CFO çözeltilerinin (c) ultrasonik homojenizatör sonrası görüntüleri

### 3.4.7. Au kontakların metalizasyonu

Son olarak metal kontakların kaplanması amacıyla filmler termal buharla tırma ünitesine alınmıştır. Uygun bir maske yardımıyla ~80 nm kalınlıkta Au üst kontaklar HTL malzemenin üstüne buharla tırılmıştır ( ekil 3.5b). Metalizasyon işlemi  $10^{-6}$  torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. Hücre üretiminin tüm amaçları ekil 3.7’de matize edilmiştir.

### 3.5. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında gerek hücreyi oluşturan tabakaların fiziksel ve morfolojik karakterizasyonlarında gerekse hücrenin fotovoltaik performansının belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon teknikleri anlatılmıştır. Öncelikle üretilen nanoparçacıkların ve elde edilen hücre tabakalarının kimyasal, morfolojik, spektroskopik ve yapısal karakterizasyonları, daha sonra ise üretilen hücrelerin fotovoltaik performans ölçümlerinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır.



ekil 3.7. Hücre üretimininematik gösterimi

### 3.5.1. Üretilen film ve nanoparçacıkların karakterizasyonu

#### 3.5.1.1. XPS analizleri

X-1 ını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri, 400  $\mu\text{m}$  ı in çaplı 24.8 W gücünde monokromatik bir Al-K X-1 ını kullanarak Thermo Scientific XPS mikroprobu ile yapılmı tır. Genel spektrum 1.0 eV, elemental spektrum ise 0.1 eV enerji basama ı boyutunda kaydedilmi tir. Tüm pikler, ba lanma enerjilerinin yük kaymasını düzeltmek için 284.6 eV de erindeki C 1s piki kullanılarak kalibre edilmi tir. Elemental analiz hesaplamaları ise PHI Multipak yazılımı kullanılarak yapılmı tır.

#### 3.5.1.2. Yüzey morfolojisi analizleri

Güne hücresine ait tüm tabakaların morfolojik analizleri (üstten görünüm ve kesit alan morfolojileri) Zeiss Merlin marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) cihazı ile farklı büyütme oranlarında alınmı tır. Farklı büyütme oranlarında görüntü alınmasıyla filmlerin yüzey morfolojilerinin detaylı bir ekilde incelenmesi amaçlanmı tır. Görüntü eldesinde in-lens dedektörle 3 kV'a kadar hızlandırılmı elektron ı ınları kullanılmı tır.

Bununla birlikte, CCO ve CFO nanoparçacıkların mikroyapısı ve kristal boyutları JEOL, 2100F model TEM cihazı kullanılarak aydınlık alan görüntülerinden belirlenmiştir.

Kullanılan HTL malzemesinin perovskit tabaka yüzeyine homojen ve uniform kaplanmasına etkiyen en önemli faktörlerden birisi yüzey pürüzlülüğüdür. Düşük pürüzlülük de genellikle iyi film kalitesine işaret etmektedir. Yüzey pürüzlülüğünü belirlemenin en basit yollarından biri de yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobu olan atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). CCO ve CFO filmlerin yüzey topografisi, Nanomagnetics marka AFM cihazı ile analiz edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü de AFM görüntüleri ise NMI viewer yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

### **3.5.1.3. Temas açısı analizleri**

Hücre kararlılığını etkileyen en önemli dış etkenlerden biri yüksek nem faktörüdür. Kullanılan HTL tabakası perovskit tabakasını dolaylı olarak dış etkenlerden koruma fonksiyonuna da sahiptir. Tercih edilen HTL malzemesinin su tutma kabiliyeti perovskit tabakasının ve böylece hücrenin kararlılığını da etkilemektedir. Zamanın bir fonksiyonu olarak perovskit/HTL yüzeylerinin hidrofilikliğini, ortam sıcaklığında damla ekleme analizörü (KRÜSS, DSA100) yardımıyla temas açısı ölçümü ile değerlendirilmiştir. Temas açısı, sıvı ile katı arasındaki ıslatma derecesinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır. Bir ırmığa yardımıyla sabit hacimde bir su damlası film yüzeyine damlatılmış ve damlanın görüntüsü sistemde bulunan yüksek çözünürlüklü bir kamera kullanılarak çekilmiştir. Temas açısı deyişim varsayılan cihaz yazılımı kullanılarak belirlenmiştir.

### **3.5.1.4. Absorpsiyon analizleri**

Soğurma, geçirme ve yansımaya gibi optik olaylar fotovoltaik aygıtların temel çalışma prensibidir. Perovskit tabakaların geniş bir dalga boyu aralığında yüksek soğurma yapması bunun en güzel örneklerinden biridir. Optik soğurma yöntemi, yarıiletkenlerin yasak enerji band aralıklarının belirlenmesinin yanı sıra band yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem perovskit filmlerin hem de HTL tabakalarının optik absorpsiyon spektrumları UV-vis-NIR spektrometresi (Varian CARY-500) ile 300-900 nm aralığında oda sıcaklığında incelenmiştir. Sistemin önce zemin düzeltilmesi yapılarak, geçen ışınım %100 olarak normalize edilmiştir.

### **3.5.1.5. XRD analizleri**

X-ışını difraksiyonu (XRD) bir numunede mevcut kristal fazları belirlemek ve tanecik büyüklüğü, tercihli yönelim gibi yapısal özellikleri incelemek için kullanılan bir tekniktir. Üretilen perovskit filmlerin ve hidrotermal yöntem ile elde edilen CCO ve CFO nanoparçacıkların kristal yapıları Bruker D8 Advance model difraktometre ile Cu K radyasyonu kullanılarak elde edilen kırınım desenleri yardımıyla analiz edilmiştir.

### **3.5.1.6. Fotoluminesans analizleri**

Perovskitlerin fotovoltaik ve LED gibi opto-elektronik teknolojisinde yaygın kullanımı, bu malzemelerin emisyon davranışının analizini önemli kılmıştır. Kararlı-hal (steady-state) PL ve TRPL spektrumları perovskit filmlerin ve perovskit tabanlı aygıtların kalitesini analiz etmek için kullanılan temel spektroskopik yöntemlerdendir. PL analizleri ilgili tez çalışmasında perovskit/HTL arayüzünde meydana gelen yük transferini ve rekombinasyon kinetiğini analiz etmek amacıyla kullanılmıştır. PL ve TRPL spektrumları perovskit ve perovskit/HTL filmleri için Fluorolog 322 model spektrofotometre ile kaydedilmiştir. PL analizi için filmler 460 nm dalga boyunda uyarılarak 650-850 nm aralığında emisyon taraması gerçekleştirilmiştir (pulse genişliği  $\sim 2$  ps, pompa akışı  $\sim 0.1 \mu\text{J cm}^{-2}$ , spot çapı  $\sim 0.1$  mm). Zamanla ilgili tek-foton sayma (time-correlated single-photon counting, TCSPC) modunda da çalışılan aynı spektrometre, fotoluminesans bozunum kinetiklerinin nano-saniye altı zaman çözünürlüğüne sahip ölçümleri için kullanılmıştır. Boşluk enjeksiyon incelemesi için numuneler üst taraftan uyarılmıştır (EPL-405, uyarıcı dalga boyu 405 nm, darbe genişliği 49 ps).

### **3.5.1.7. UPS analizleri**

HTL tabakası olarak kullanılacak CCO ve CFO nanoparçacıkların enerji seviyelerinin belirlenmesi için Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) yöntemi kullanılmıştır. UPS yöntemi vakum ortamındaki yüzeylere mor-ötesi enerjili fotonların düşürülerek numuneden elektron kopartılması esasına dayanır. UPS tarafından gönderilen fotonların enerjisi ve numune yüzeyinden kopan elektronların kinetik enerjisi arasındaki fark ile yüzeyin iş fonksiyonu hesaplanır. Bu tez çalışmasında, uyarıcı kaynağı olarak helyum lamba (He-I, 21.2 eV) ve Kratos AXIS Supra model UPS cihazı kullanılmıştır.

### 3.5.1.8. SCLC analizleri

Hücre performansını etkileyen etkenlerden biri de yük transfer yeteneğidir. Bir malzemenin yük transfer kinetiği mobilite ölçümlerinden analiz edilebilir. J-V eğrileri üzerinden elde edilen SCLC (space-charge-limited-current) modellemesi mobilite ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Ölçüm yapılacak mobilite türüne göre numunenin hazırlanması gerekir. Bölük mobilitesi ölçülecek bir HTL malzemesi FTO/HTL/Au yapısında hazırlanmalıdır. Elde edilen J-V eğrisinde genellikle düşük voltajlarda ( $m \sim 1$ ) J-V eğrisi omik davranış sebebiyle lineer olarak gözlemlenir. Yüksek voltajlara doğru gidildikçe ( $m \sim 2$ ) sistem içerisine enjekte edilen taşıyıcıların baskın olduğu, bir elektrottan diğerine sürüklenen yük taşıyıcılarının davranışını gözlenir. Bu tip durumlarda akım yoğunluğu Mott-Gurney eşitliği olarak bilinen aşağıdaki denklemi takip eder ve bu denklem üzerinden yük taşıyıcısı mobilitesi hesaplanabilir (Mihailtchi, Wildeman ve Blom, 2005).

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_h \frac{V^2}{L^3} \quad (3.1)$$

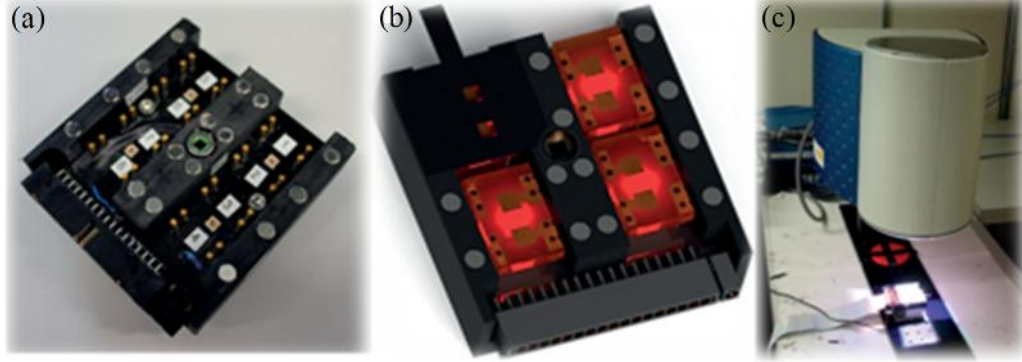
Burada;  $J_{SCLC}$  ölçülen akım yoğunluğu,  $V$  voltaj,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  sırasıyla vakum sabiti ve malzemenin dielektrik sabiti,  $L$  film kalınlığı,  $\mu_h$  bölük mobilitesidir.

### 3.5.2. Üretilen hücrelerin karakterizasyonu

#### 3.5.2.1. Akım-voltaj (I-V) karakteristikleri

Hücrelerin akım-voltaj (I-V) karakteristikleri oda sıcaklığında ve dış ortamda ölçülmüştür. Hücreler, kullanılan problemlerin metal kontak noktalarına zarar vermesini engellemek ve ölçüm sırasında meydana gelecek olası yer deşirmeleri önlemek amacıyla özel olarak dizayn edilmiş numune tutucular yardımıyla analiz edilmiştir (ekil 3.8a-b). Hücreye ışık altında herhangi bir ön-kullanılma olmaksızın bir dış gerilim uygulanırken, üretilen fotoakım Keithley 2400 model dijital bir sistem ile 20 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir. Işık kaynağı olarak 450 W gücünde Xenon lamba (Oriol) kullanılmıştır (ekil 3.8c). AM1.5G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk, bir Schott K113 Tempax filtresi (Präzisions Glas & Optik GmbH) ile kalibre edilmiştir. Net ışık yoğunluğu, her ölçümden önce bir kızılötesi kesme filtresi (KG-3, Schott) bulunan Si referans foto-diyot kullanılarak belirlenmiştir. Hücreler, yanlardan ışık saçılmasını önlemek ve aktif alanı belirlemek amacıyla açıklık alanı, 0.16 cm<sup>2</sup> olan ve

yansıtıcı olmayan siyah metal bir maske ile kapatılmı tır ( ekil 3.8b). Fotovoltaik parametreler Igor7 isimli yazılım ile ölçüm sonrasında otomatik olarak hesaplanmaktadır.



**ekil 3.8.** *I-V ölçümlerinde kullanılan numune tutucunun (a) boş ve (b) dolu model görüntüleri, (c) I-V ölçümlerinin gerçekleştirildiği çoklu-kanal potentiostat ve solar simulator ile komple ölçüm sisteminin görüntüsü*

### 3.5.2.2. Kuantum verimlilik spektrumları

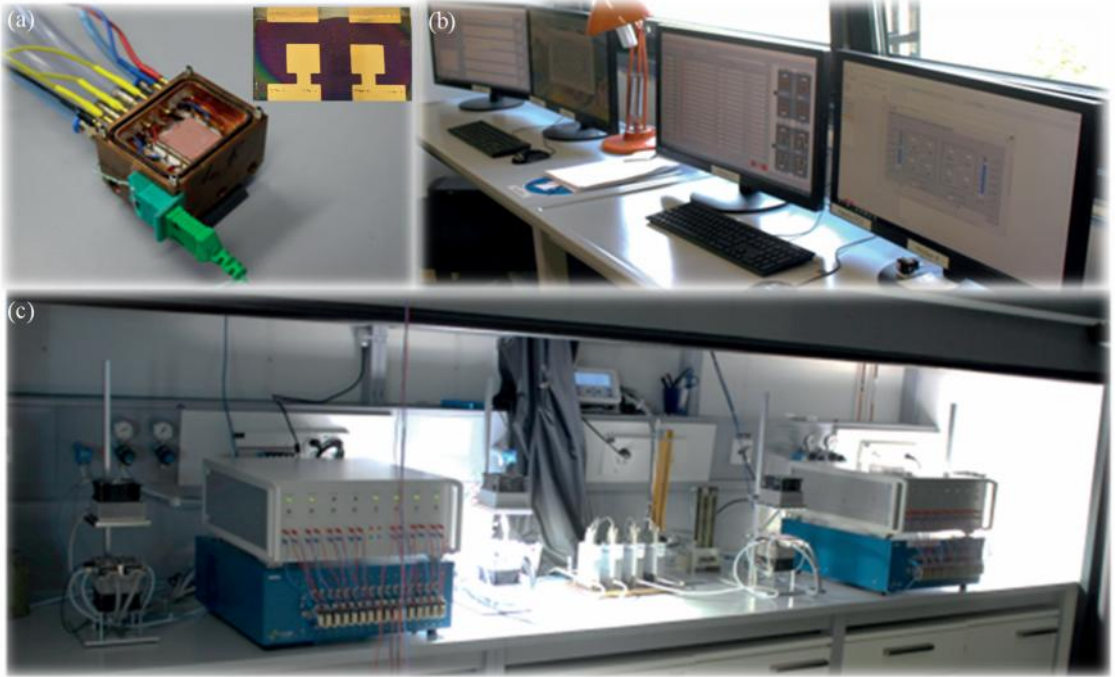
Güneş hücrelerinin fotovoltaik karakterizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem de gelen fotonların ne kadarının akıma dönüşümünün hesaplanmasını sağlayan (Incident photon to current efficiency, IPCE) kuantum verimlilik analizidir. Bu teknik dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak yük üretiminin nasıl değiştiğini göstermesi açısından oldukça önemlidir. Bir diğer ifadeyle monokromatik bir ışık kaynağından hücre yüzeyine belirli dalgaboylarında gönderilen foton sayısı ile hücre tarafından üretilen elektron-bölgü sayısı oranlanması prensibine dayanır. IPCE spektrumları, 300 W Xenon lambaya sahip bir cihaz (Aegeo-Ariadne, Cicci Research s.r.l) ile kaydedilmiştir. Ölçüm sırasında herhangi bir direnç gerilim uygulanmamış olup kısa-devre şartları kullanılmıştır.

### 3.5.2.3. Kararlılık testleri

Hücrelerin raf-ömrü kararlılık performansı hem kuru-hava ortamında hem de ~%40 bağıl neme sahip açık hava şartlarında gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda bekletilen hücreler belirli aralıklarla dış ortama alınmış ve fotovoltaik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin operasyonel kararlılık testleri ise Biologic MPG2 potansiyostatlı  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  ışık şiddetiyle donatılmış beyaz ışık yayan diyot (Loper vd.) lamba altında, özel olarak tasarlanmış numune tutucular yardımıyla ölçülmüştür ( ekil 3.9a). Hücreler bir



MPPT algoritması kullanılarak maksimum güç noktasında tutulurken; veriler ekil 3.9b’de arayüzü görülen yazılım aracılığıyla 5 dk aralıkla yaklaşık 500 saat boyunca otomatik olarak toplanmıştır. Hücre alanı  $0.16 \text{ cm}^2$  olacak şekilde maskelenmiştir. AM 1.5G ve güneş simülatörü arasındaki spektral uyumsuzluk Schott K113 Tempax filtresi tarafından kalibre edilirken, yaklaşık olarak bir silisyum foto-diyot ile kalibre edilmiştir. Operasyonel kararlılık testlerinin gerçekleştirildiği deneysel düzeninin genel bir görüntüsü ekil 3.9c’de verilmiştir.



**ekil 3.9.** (a) Kararlılık ölçüm sistemi hücre tutucu, (b) kararlılık ölçüm sistemi kontrol ünitesi, (c) operasyonel kararlılık ölçüm sisteminin genel bir görüntüsü

#### 3.5.2.4. Empedans ölçümleri

Hücre davranışı, Biologic SP300 model potentiostat kullanılarak, 500 kHz ila 1 Hz frekans aralığında aydınlık ( $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) ortamda elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) ile karakterize edilmiştir. Ölçüm için FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskit/HTL/Au mimarisine sahip hücreler kullanılmıştır. Hücre üzerine herhangi bir gerilim uygulanmamıştır. Elde edilen verilerin analizi EC-Lab yazılımı yardımıyla çizilen referans devre üzerinden gerçekleştirilmiştir.

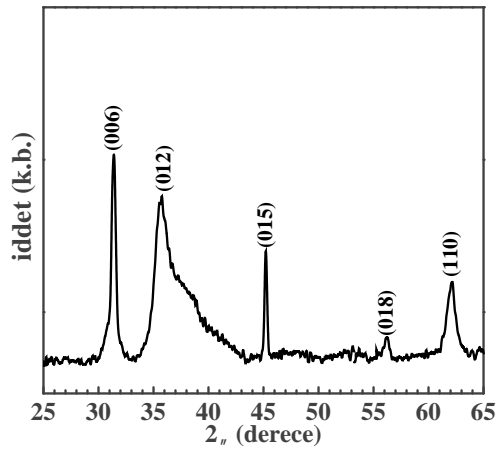
## 4. BULGULAR ve TARTI MA

### 4.1. Nanoparçacık ve Filmlere Ait Bulgular

Bu bölümde, CCO ve CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri sonucunda elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Ayrıca, üretilen güneş hücrelerine ait diğer katmanların karakterizasyon sonuçları ve HTL tabakalarının optimizasyon sonuçlarına dair bulgular da bu bölümde sunulmuştur ve tartışılmıştır.

#### 4.1.1. CCO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri

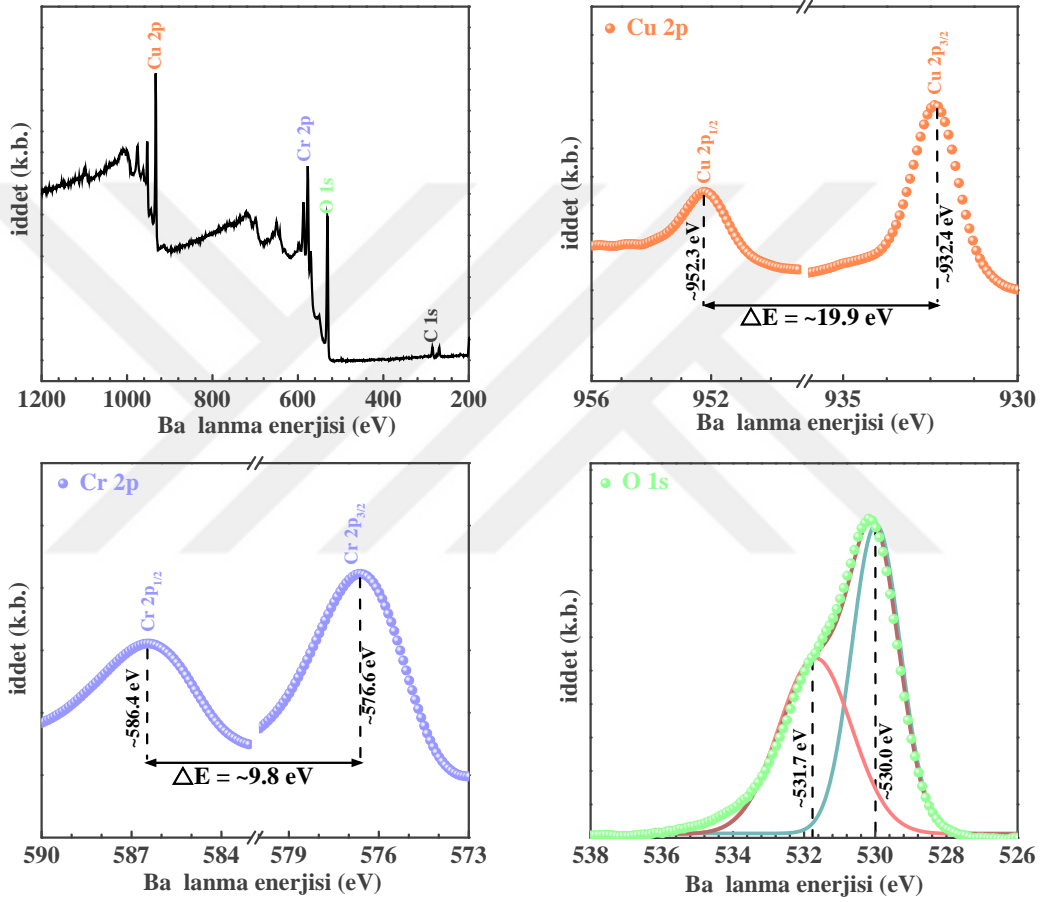
Üretilen CCO malzemelerinin yapısal özellikleri XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen CCO nanoparçacıklarına ait XRD desenleri ekil 4.1’de verilmiştir. (006), (012), (015), (018) ve (110) düzlemlerine ait piklerin rombohedral  $R\bar{3}m$  (JCPDS Kart No: 39-0247) kristal yapısına ait olduğu tespit edilmiştir. XRD desenlerinde  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$ , ve/veya  $CuCr_2O_4$  gibi istenmeyen ikincil fazlara rastlanmamış olup; düşük pik intensitesi ve yaygın pik eğilimi numuneye ait kristal boyutunun küçük olabileceğini işaret etmektedir. Nitekim, Scherrer denklemi yardımı ile (006) düzlemi üzerinden kristal boyutu yaklaşık 10.3 nm olarak hesaplanmıştır.



ekil 4.1. Hidrotermal yöntem ile üretilen CCO nanoparçacıklarına ait XRD deseni

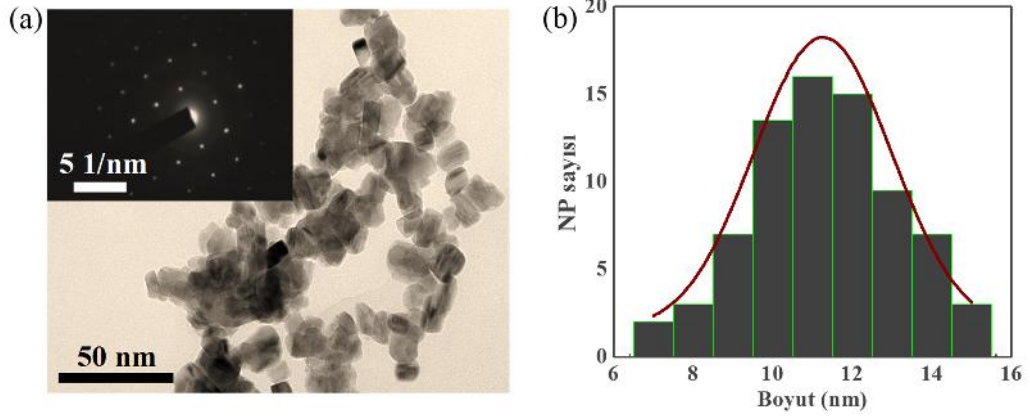
CCO nanoparçacıkların kimyasal kompozisyonları ve degerlik durumları XPS ölçümleri ile belirlenmiştir ve analiz sonuçları ekil 4.2’de sunulmuştur. 952.3 eV ve 932.4 eV bağlanma enerjilerinde görülen güçlü pikler sırası ile  $Cu 2p_{1/2}$  ve  $Cu 2p_{3/2}$  durumlarına aittir. Bu değerler CCO yapısındaki  $Cu$  iyonlarının +1 oksidasyon degerliğine sahip olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde  $Cr 2p_{1/2}$  ve  $Cr 2p_{3/2}$  durumları için 586.4 ve 576.6 eV bağlanma enerjilerinde pikler görülmekte olup bu pikler  $Cr$

iyonlarının oksidasyon de erinin +3 oldu unu ifade etmektedir. 530.0 eV ve 531.7 eV de erlerindeki O 1s piki ise sırasıyla CCO yapısındaki latis oksijenine ( $O^{-2}$ ) ve oksijen kusurlarına aittir (Han vd., 2012; Lei vd., 2014). Tüm bu de erler literatürde rapor edilmi olup rombohedral CCO yapısına aittir (Crepelliere vd., 2016). XPS yüzey analizlerinden ayrıca, Cu:Cr:O oranı 0.96:1.00:1.96 olarak hesaplanmı tır. Bu oran istenilen CCO stokiyo metrisine oldukça yakın bir yapı elde edildi ini göstermektedir.



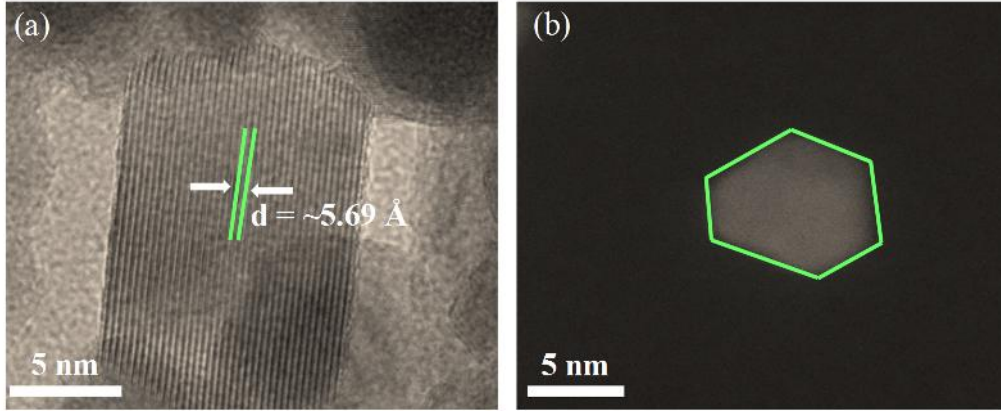
ekil 4.2. CCO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları

CCO nanoparçacıkların küçük tane boyutu, ekil 4.3a'da verilen aydınlık alan TEM görüntüsü ile de desteklenmektedir. Ayrıca, CCO nanoparçacıkların polikristal yapısı SAED analizi yardımı ile de do rulanmı tır ( ekil 4.3a, iç). Yakla ık 80 tane üzerinden yapılan ortalama kristal boyut da ılımı ekil 4.3b'de histogram olarak verilmi olup; boyut da ılımı 7-15 nm aralı nda, ortalama boyut ise 10.8 nm olarak hesaplanmı tır. Bu sonuç XRD ölçümleri ile de iyi bir uyum göstermektedir.



**ekil 4.3.** (a) CCO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü ve SAED analizi (iç), (b) ortalama kristal boyut da ulum histogramı

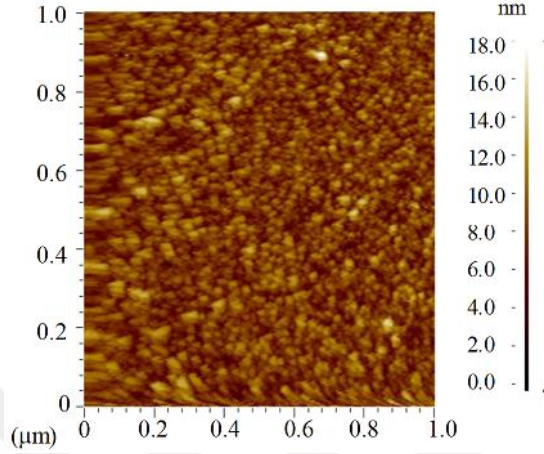
ekil 4.4a’da verilen yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) analizi ile de c-ekseni boyunca uzanan Cu düzlemlerinin düzlemlerarası mesafesi literatürde benzer yöntem ile elde edilen CCO nanoparçacıklar ile uyumlu olup;  $\sim 5.69 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 2018). ekil 4.4b’de verilen STEM görüntülerinden numunelerin yaklaşık olarak 10-12 nm boyutlarında olduğu ve hegzagonal morfolojide kristallendiği açık bir şekilde görülmektedir.



**ekil 4.4.** CCO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM ve (b) STEM görüntüleri

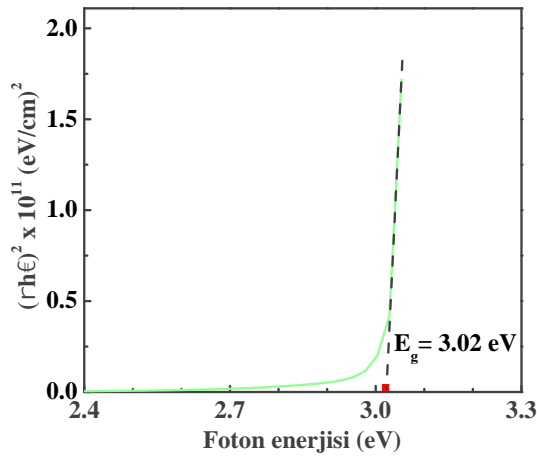
ekil 4.5’te mikroskop camı üzerine büyütülen CCO malzemesine ait AFM görüntüsü verilmiştir. Numunelerin altta yüzeyine pürüzsüz ve homojen bir büyüme gerçekleştiği gözlenen AFM görüntüsü yardımı ile hesaplanan ortalama kare kök pürüzlülük değeri (RMS) 2.04 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürde PGH’lerinde inorganik HTL olarak rapor edilen diğer inorganik tabanlı malzemelerin RMS

de erlerinin ço undan daha küçüktür (Zhang vd., 2017a; Dunlap-Shohl vd., 2018). Küçük RMS de eri CCO yapısının hidrokarbon içermemesine atfedilmi olup; homojen yüzey kaplaması ve dolayısıyla aygıt performansı açısından son derece önemlidir (Zhang vd., 2017a).



ekil 4.5. CCO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü

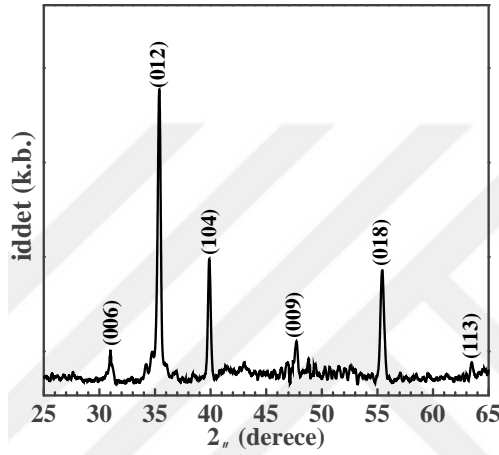
Kullanılan HTL malzemesinin so urum spektrumu yardımıyla elde edilen  $E_g$  de eri enerji seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir. ekil 4.6'da verilen Tauc e risi yardımıyla CCO malzemesinin  $E_g$  de eri  $\sim 3.02$  eV olarak elde edilmi tir. Bu de er hidrotermal yöntem ile üretilmi CCO malzemesi için literatürde rapor edilen de erler ile uyum içerisindedir (Kaya vd., 2018).



ekil 4.6. CCO filmine ait Tauc e risi

#### 4.1.2. CFO nanoparçacıkların/filmlerin fiziksel ve morfolojik analizleri

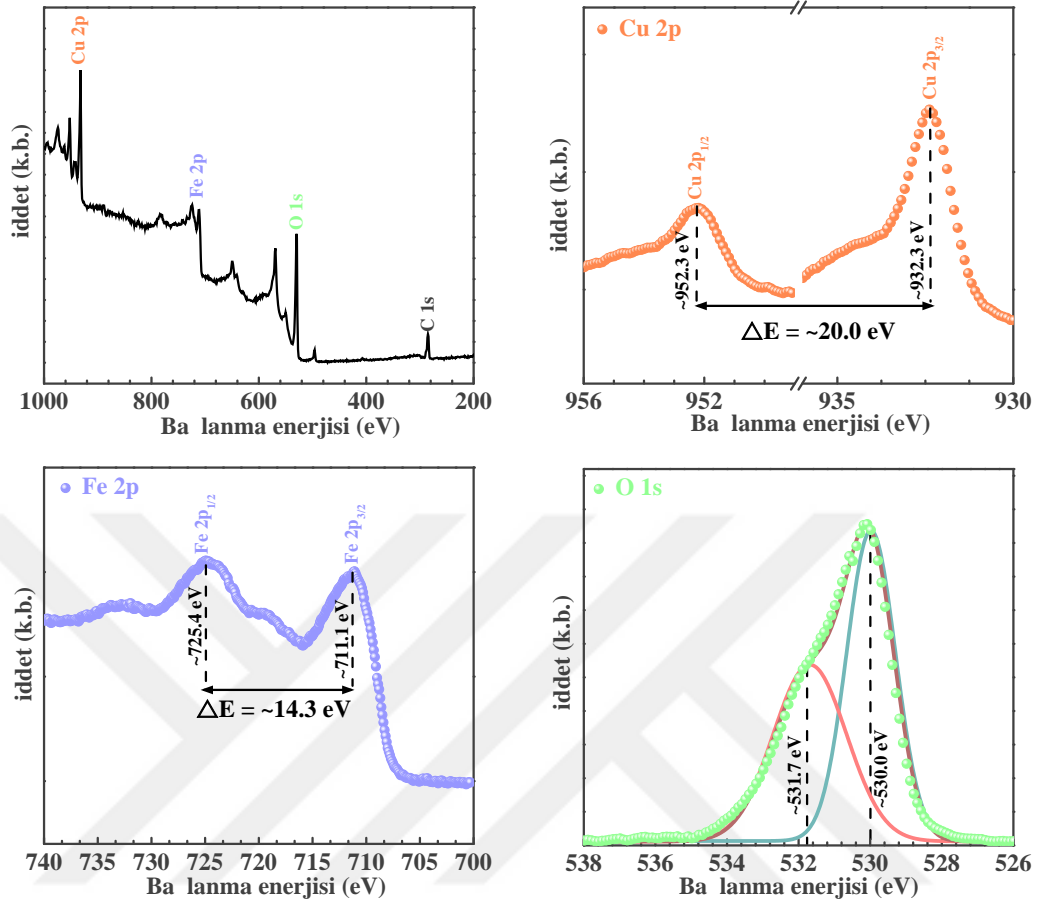
Hidrotermal yöntemle elde edilen CFO nanoparçacıklara ait XRD desenleri ekil 4.7’de sunulmuştur. (006), (012), (104), (009), (018) ve (113) düzlemlerine ait piklerin rombohedral  $R\bar{3}m$  (JCPDS Kart No: 12-0752) kristal yapısına ait olduğunu tespit edilmiştir; CuO, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi istenmeyen fazlara rastlanmamıştır. Elde edilen XRD deseni literatürde benzer yöntem ile elde edilmiş CFO malzemesine ait XRD deseni ile uyum içerisinde (Qiu vd., 2012; Dong vd., 2014; Xiong vd., 2015).



ekil 4.7. Hidrotermal yöntem ile üretilen CFO nanoparçacıklarına ait XRD deseni

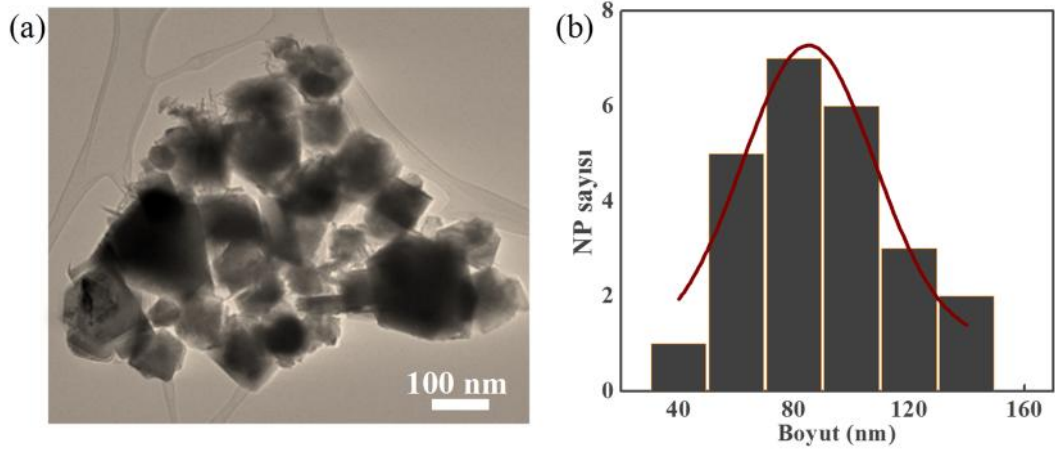
CFO nanoparçacıkların kimyasal kompozisyonları ve de erlik durumları XPS ölçümleri ile belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar ekil 4.8’de verilmiştir. 952.3 eV ve 932.3 eV bağ lanma enerjilerinde görülen pikler sırası ile Cu 2p<sub>1/2</sub> ve Cu 2p<sub>3/2</sub> spin-orbital bile enlerine aittir. Bu de erler CFO yapısındaki Cu iyonlarının +1 oksidasyon de erli ine sahip olduğunu ifade etmektedir. CCO yapısından farklı olarak, CFO yapısında ~934-935 eV civarında düşük iddetli satellite piki dikkati çekmektedir. Bu durum yapı içerisinde +2 de erlikli Cu iyonlarının olabilece ini i aret etmektedir ancak düşük pik iddetinden dolayı bunların ihmal edilebilir olduğunu söylenebilir. Benzer ekilde Fe 2p<sub>1/2</sub> ve Fe 2p<sub>3/2</sub> fotoelektron sinyalleri için 725.4 ve 711.1 eV bağ lanma enerjilerinde pikler görülmekte olup; bu pikler Fe iyonlarının oksidasyon de erinin +3 olduğunu ifade etmektedir. 530.0 eV ve 531.7 eV de erlerindeki O 1s piki ise sırasıyla CFO yapısındaki latis oksijenine (O<sup>2-</sup>) ve oksijen kusurlarına aittir (Han vd., 2012; Lei vd., 2014). Benzer de erler literatürde rapor edilmiş olup rombohedral CFO yapısı ile uyum içerisinde (Han vd., 2012; Lei vd., 2014).





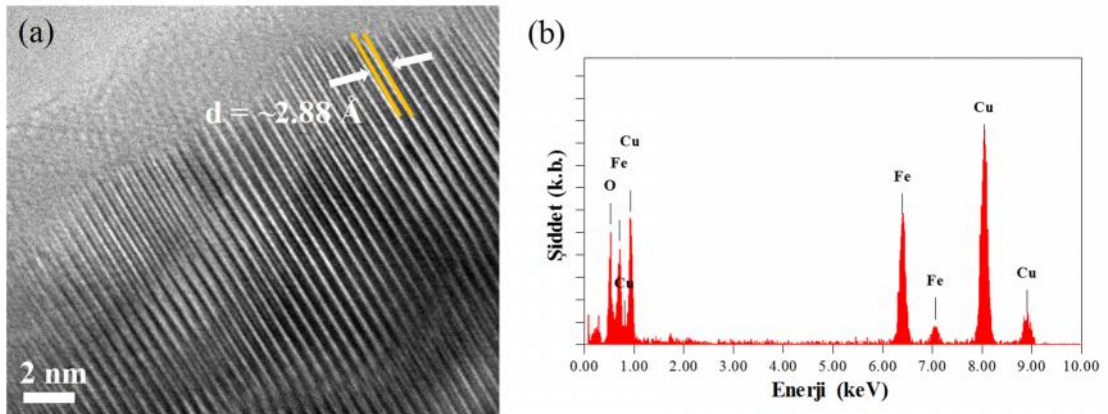
ekil 4.8. CFO nanoparçacıkların genel ve elemental XPS spektrumları

CFO nanoparçacıkların aydınlık alan TEM görüntüsü ekil 4.9a'da verilmiştir. CFO nanoparçacıkların CCO nanoparçacıklardan farklı olarak daha büyük çapta ve nanoplate yapıda kristallendiği görülmektedir. Nanoplate yapısı hem CFO malzemesi hem de diğer birçok delafosit malzeme için oldukça sık karşılaşılan bir kristal formdur (Yu, Draskovic ve Wu, 2014). ekil 4.9b'de verilen boyut dağılımı histogramından da görüldüğü gibi kristal boyut dağılımı 40-150 nm aralığında oldukça geniştir; ortalama boyut ise 85 nm olarak hesaplanmıştır.



**ekil 4.9.** (a) CFO nanoparçacıklarına ait TEM görüntüsü, (b) ortalama kristal boyut dağılım histogramı

ekil 4.10a'da verilen HR-TEM analizi ile düzlemlerarası mesafe literatürde benzer yöntem ile elde edilen CFO nanoparçacıklar ile uyumlu olup; (006) düzlemi için  $\sim 2.88 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 2018). ekil 4.10b'de verilen EDAX grafiğinden numunelerin Cu, Fe ve O elementlerinden oluştuğu, yapı içerisinde herhangi bir safsızlık olmadığı açık bir şekilde görülmektedir.

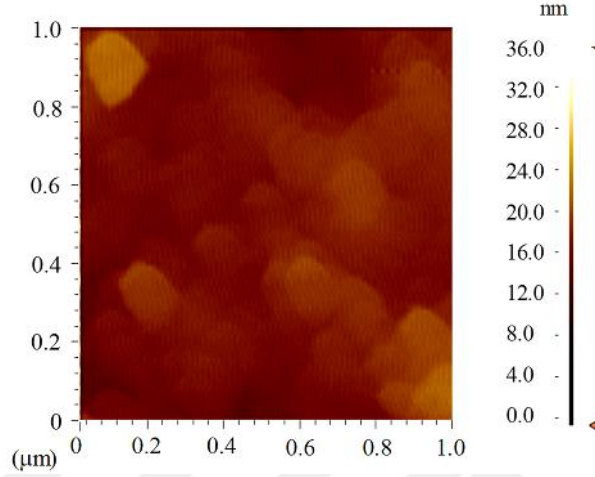


**ekil 4.10.** CFO nanoparçacıklarına ait (a) HR-TEM görüntüsü ve (b) EDAX grafiği

ekil 4.11'de mikroskop camı üzerine büyütülen CFO malzemesine ait AFM görüntüsü verilmiştir. Nanoplate formunda oluşan film yüzeyinde tane boyutlarının 100-200 nm aralığında olduğu görülmektedir. Numunelerin alt yüzeyine homojen bir büyüme gerçekleştiği gözlenen AFM görüntüsü yardımı ile hesaplanan RMS değeri 18.59 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürde PGH'lerinde inorganik HTL olarak rapor edilen delafosit  $\text{CuGaO}_2$  nanoplate yapısı için rapor edilen değerlere oldukça yakın bir

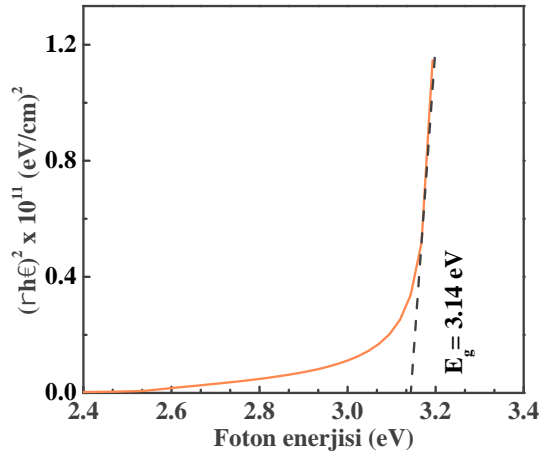


de er oldu u gör÷lmektedir (Zhang vd., 2017a). Ancak, tez çalı ması kapsamında üretilen CCO filmde elde edilen yüzey pürüzlülü ü ile kıyaslandı nda bu de erin perovskit tabaka üzerinde homojen bir film olu umu için bir dezavantaj olu turabilece i söylenebilir.



**ekil 4.11.** CFO nanoparçacıklarına ait AFM görüntüsü

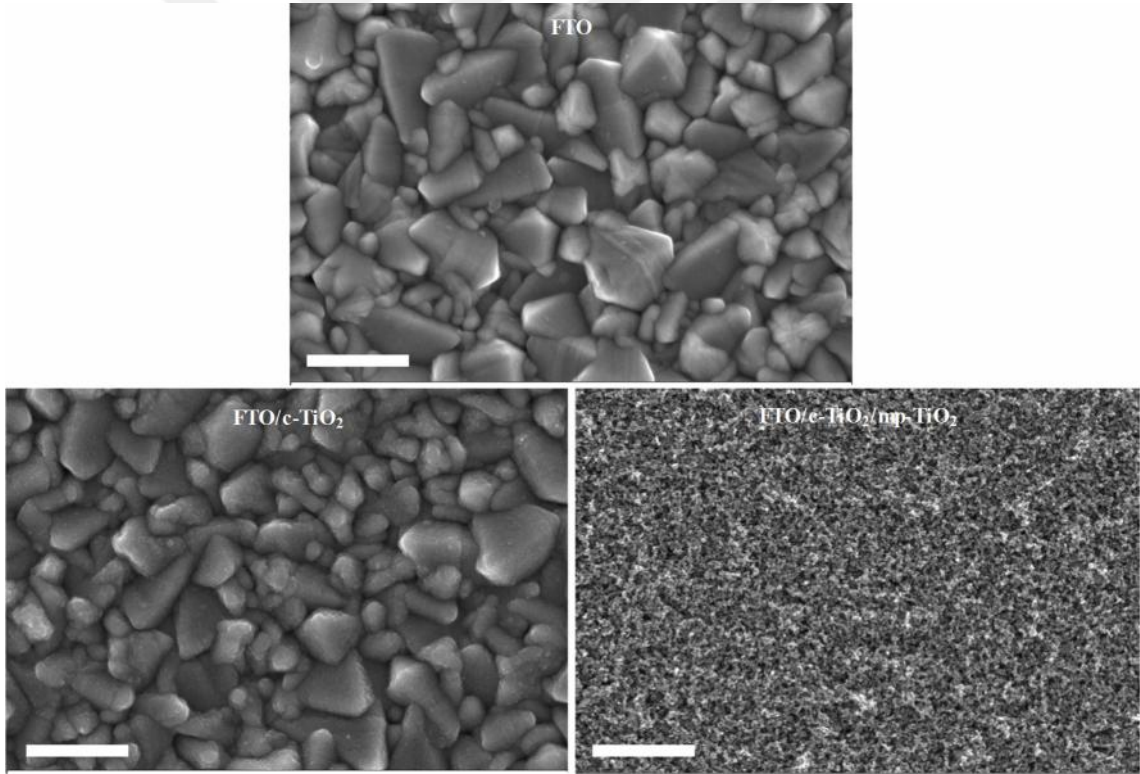
Malzemenin LUMO enerji seviyesinin belirlenmesinde kullanılan  $E_g$  de eri so urum spektrumu yardımıyla  $\sim 3.14$  eV olarak hesaplanmı ve ilgili Tauc e risi ekil 4.12’de verilmi tir. Bu de er hidrotermal yöntem ile üretilmi CFO malzemesi için literatürde rapor edilen de erler ile uyum içerisindedir (3.10 - 3.38 eV) (Chen ve Wu, 2012; Deng vd., 2013).



**ekil 4.12.** CFO filmine ait Tauc e risi

#### 4.1.3. FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> filmlerin yapısal ve morfolojik analizleri

Hücre üretiminde altta olarak kullanılan FTO ve FTO/ETL yüzeylerine ait FE-SEM görüntüleri ekil 4.13'te verilmiştir. Keskin hatlara sahip FTO kristallerinin yüzeylerine c-TiO<sub>2</sub> kaplanmasıyla kısmen beyazımsı bir renk oluştuğu (flula tı ı) FE-SEM görüntülerinden net bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 30 nm kalınlıkta kaplanan bu engelleyici c-TiO<sub>2</sub> tabakasının FTO yüzeyine homojen olarak kaplandığı ve film genelinde uniform bir film oluştuğu söylenebilir. Benzer şekilde, mp-TiO<sub>2</sub> yüzeyine ait FE-SEM görüntülerinden FTO altta in yüksek yüzey pürüzlülüğü nedeniyle iyi bir şekilde kaplanmayan bölgelerinin de kaplanarak i ne-deli i içermeyen homojen bir kaplamanın elde edildiği görülmektedir. Bu durum mezoskopik hücre mimarisinin düzlemsel hücre mimarisinden performans açısından neden daha üstün olduğunu göstermektedir.

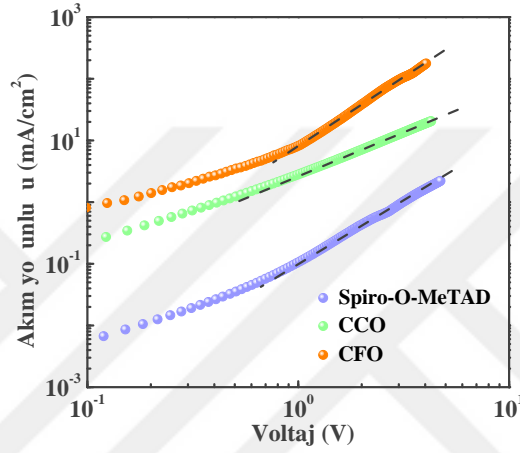


ekil 4.13. FTO, FTO/c-TiO<sub>2</sub> ve FTO-c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> yapılarına ait yüzey FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

#### 4.1.4. HTL malzemelerinin elektriksel özellikleri

CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL malzemelerinin mobilite değerlerinin belirlenmesinde SCLC yöntemi kullanılmıştır. SCLC analizi için FTO/CCO/Au,

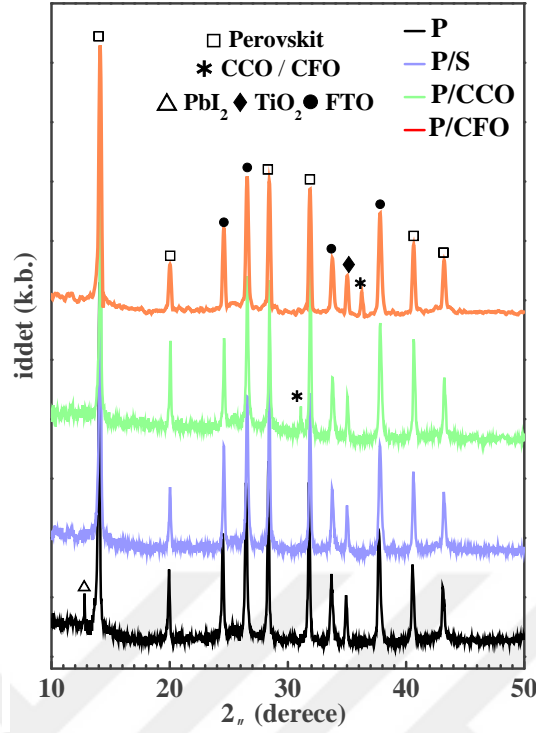
FTO/CFO/Au ve FTO/spiro-OMeTAD/Au mimarisinde üretilen (hole-only) hücrelerin karanlık ortam I-V ölçümleri alınmış ve sonuçlar ekil 4.14'te paylaşılmıştır. Her iki malzeme de omik bölgede lineer bir davranış sergilerken SCLC bölgesinde ( $J \propto V^2$ ) Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanan mobilite değerleri CCO, CFO ve spiro-OMeTAD için sırasıyla  $4.7 \times 10^{-1}$ ,  $5.9 \times 10^{-1}$  ve  $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Bu değerler hücre mimarisinde HTL olarak kullanılacak CCO ve CFO malzemeleri için iyi bir potansiyel göstergesidir.



ekil 4.14. FTO/HTL/Au mimarisinde üretilen hücrelerin SCLC eğrileri

#### 4.1.5. Perovskit/HTL filmlerin yapısal analizleri

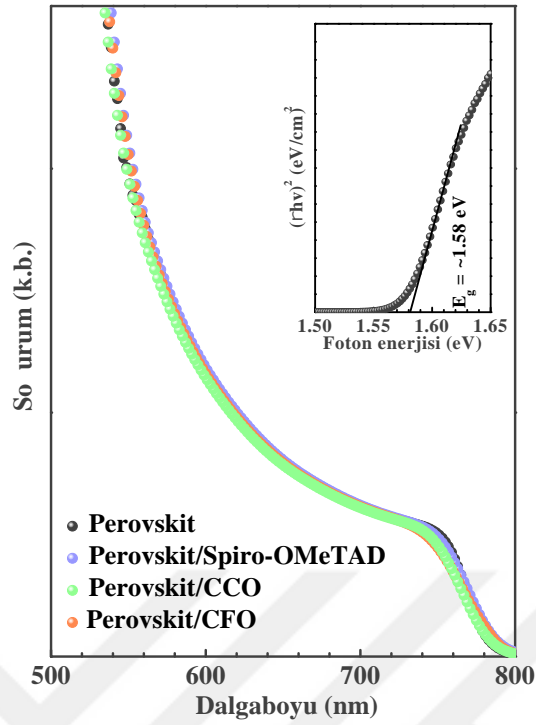
Üretilen perovskit filmlerin kristal kalitelerini analiz etmek amacıyla FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskit ve FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskit/HTL yapıları için XRD desenleri ekil 4.15'te verilmiştir. HTL içermeyen perovskit filmin XRD deseni incelendiğinde tüm piklerin üçlü katyon perovskit için literatürde rapor edilen pik değerleriyle örtüşmesi ve iyi bir kristallenmenin olduğu görülmektedir (Saliba vd., 2016b). Tüm numunelerde altta tanınan FTO ve TiO<sub>2</sub> piklerinin yanısıra HTL içermeyen filmin XRD deseninde yaklaşık 12.8° civarında görülen PbI<sub>2</sub> pikinin yapı içerisinde kullanılan PbI<sub>2</sub> fazlalığından ya da film oluşumundan ölçüm alınmasına kadar geçen süreçte perovskit filmin bozunumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. HTL kaplı perovskit filmlerde ilgili PbI<sub>2</sub> piki görülmezken kristal yönelimlerde de herhangi bir belirginlik olmamıştır.



**ekil 4.15.** Tek-adımlı solüsyon yöntemi ile üretilen HTL içeren/içermeyen perovskit filmlerine ait XRD desenleri

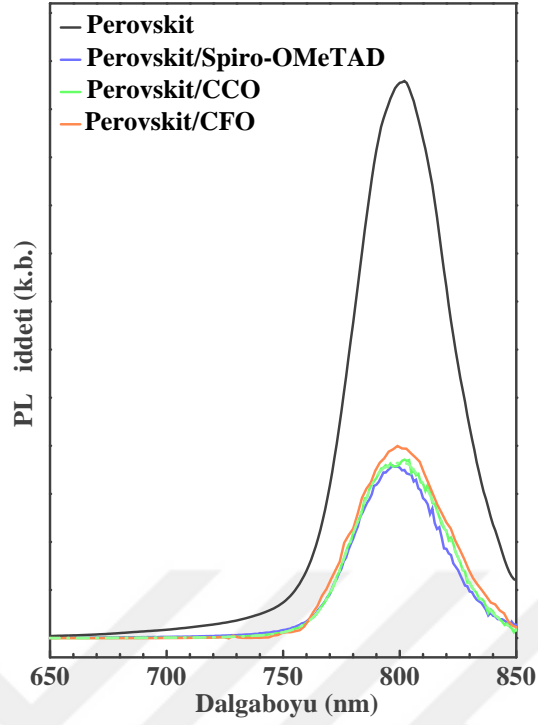
#### 4.1.6. Perovskit/HTL filmlerin spektroskopik analizleri

Hücre mimarisinde so urucu tabaka olarak kullanılan perovskit tabakasının so urum karakteristi i hücre verimlili i açısından son derece önemlidir. ekil 4.16'da verilen so urum grafi i dikkate alındı ında perovskit tabakasının güne 111 spektrumunun geni bir bölgesini iyi derecede so urdu u ve so urum kenarının yakla ık 790 nm (1.58 eV) oldu u görülmektedir. Bu sonuç mevcut so urum tabakaları kullanılarak üretilecek olan güne hücrelerinin fotovoltaiik performansı açısından ümit verici bir sonuçtur. Bu durum literatürde prestijli çalı malardaki so urum tabakaları ile benzer ve kıyaslanabilir (Saliba vd., 2016b). Perovskit üzerine HTL malzemelerinin kaplanması ile elde edilen perovskit/HTL filmlerin so urum e rilerinden ilgili HTL tabakalarının so urum kenarında önemli bir de i ime neden olmadı ıda görülmektedir. Bu da HTL malzemelerinin geni yasak enerji band aralı ından (> 3 eV) dolayı perovskit tabakası ile so urum konusunda herhangi bir çeki me ya amamasına atfedilebilir (Qin vd., 2014a).



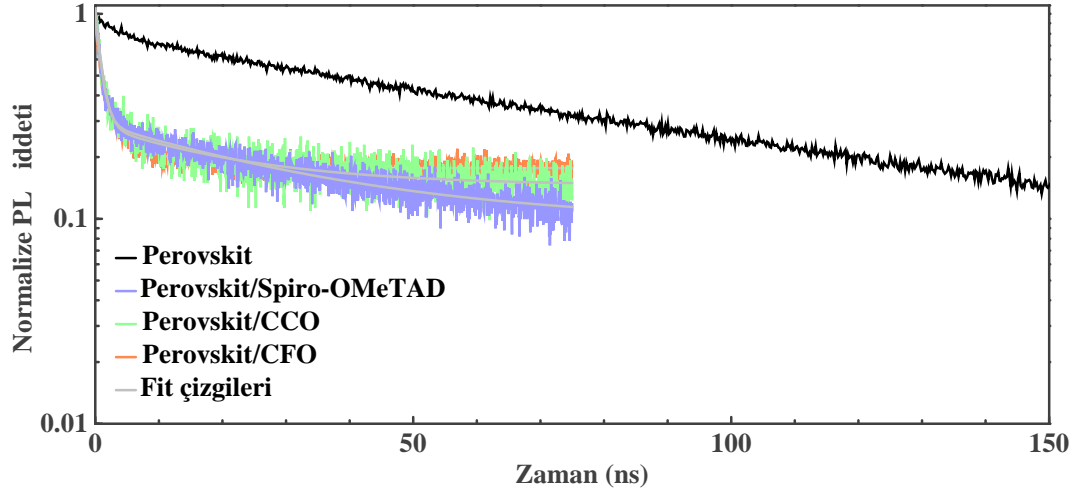
**ekil 4.16.** HTL içeren/içermeyen perovskit filmlere ait so urum grafikleri ve perovskit filmin yasak enerji band aralı ı (iç ekil)

Di er taraftan ekil 4.17’de verilen PL analizi dikkate alındı ında HTL içermeyen perovskit filmin 790 nm civarında bir pik verdi i bunun da mevcut so urum spektrumu ile uyum içerisinde oldu u görülmektedir. Yüksek pik iddeti ise perovskit filmin kaliteli yüzey özelliklerine sahip oldu unu göstermektedir. Perovskit film üzerine CCO, CFO ve spiro-OMeTAD kaplandı ında ise PL iddetinin belirgin ekilde bastırıldı ı görülmektedir. Bu durum arayüzey boyunca meydana gelen ta ıyııcı ekstraksiyonuna atfedilebilir (Arora vd., 2017; Akin vd., 2018b). HTL içermeyen perovskit film ile kıyaslandı ında PL iddetindeki dü ü CCO, CFO ve spiro-OMeTAD kaplı perovskit filmler için sırasıyla %75, %71 ve %76 olarak hesaplanmı tır. Bu veriler ı ında, CCO ve CFO kaplı perovskit filmler arasında ihmal edilebilir fark ise iki malzeme arasındaki tane boyutu, pürüzlülük gibi yüzey parametrelerindeki farklılıklar ile açıklanabilir. Sonuç olarak, CCO ve CFO HTL malzemelerinin spiro-OMeTAD ile kıyaslanabilir bir bo luk ekstraksiyonu sa ladı ı söylenebilir.



**ekil 4.17.** Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin kararlı-hal PL analizleri

Ayrıca, perovskit malzemesinde foto-uyarılmalı bozukluk dinamikleri hakkında fikir edinmek için TRPL ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. PL bozunum süreleri ekil 4.18'de gösterilmektedir. HTL içermeyen perovskit film için yüksek eksitonik kaliteyi gösteren ortalama rekombinasyon yaşam ömrü ( $\tau_{av}$ ) deneysel diferansiyel oran yasasına göre 89 ns olarak elde edilmiştir (Bilindi vd., 2018). Bilindiği gibi, uzun bozunum süresi, perovskit yapısında uzun bir yaşam-ömrü, iyi bir eksiton difüzyon uzunluğu ve düşük kusurlu yüzey alanı üretmektedir. Diğer yandan, perovskit yüzeyinde HTL malzemelerinin kullanılması arayüzde meydana gelen yük transferinden dolayı PL bozunumunu önemli ölçüde hızlandırmaktadır. Spiro-OMeTAD için  $\tau_{av}$  değeri  $\sim 17$  ns'ye düşerken, CCO ve CFO HTL için sırasıyla  $\sim 22$  ve  $\sim 23$  ns olarak elde edilmiştir. Bu özellik, perovskit/spiro-OMeTAD arayüzündeki bozukluk transferinin perovskit/CCO ve perovskit/CFO arayüzlerinden daha hızlı olduğunu ifade etmektedir. Üstün taşıyıcı mobilitesine rağmen CCO ve CFO HTL malzemelerinin bu davranışı, ekil 4.17 ile de desteklenmektedir gibi arayüz tuzakları içermesi ile açıklanabilir (Jin vd., 2017).

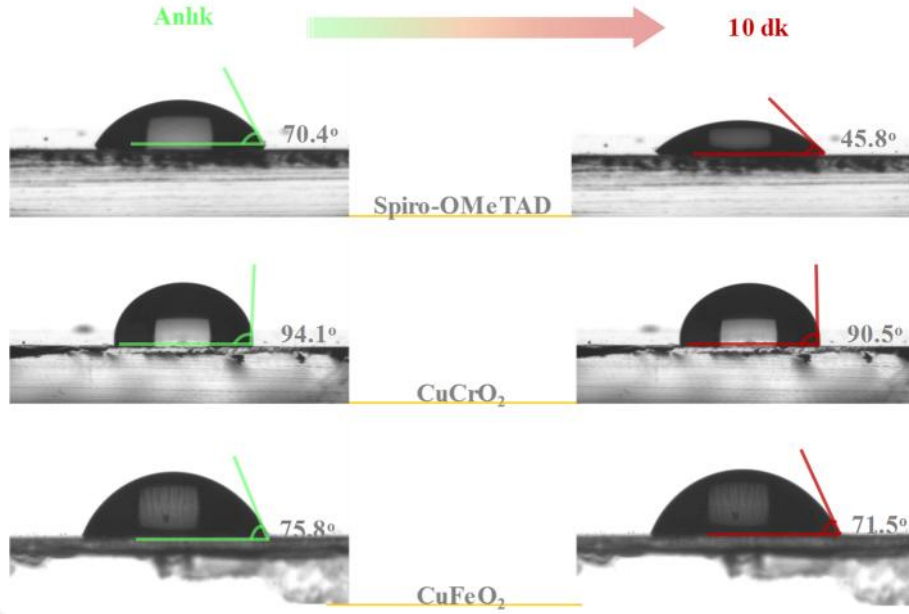


ekil 4.18. Perovskit ve perovskit/HTL filmlerin TRPL analizleri

#### 4.1.7. Perovskit/HTL filmlerin temas açısı analizleri

Üretilen inorganik nanoparçacıkların HTL malzemesi olarak kullanımındaki beklenen en önemli etkilerden biri de nem önleyici etkisi ile uzun dönem aygıt kararlılığını iyileştirmesidir. HTL malzemesi perovskit tabakasının üstünde olması bakımından bu luk transferine katkısının yanısıra dolaylı olarak bir koruyucu tabaka görevi de görmektedir. CCO ve CFO nanoparçacıkların hidrofobitesi temas açısı ölçümleri ile zamanın bir fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait temas açısı ölçümleri ekil 4.19’da verilmiştir. Perovskit/CCO ve perovskit/CFO filmleri ba langıçta sırasıyla  $94.1^\circ$  ( $90.5^\circ$ ; 10 dakika sonra) ve  $75.8^\circ$  ( $71.5^\circ$ ; 10 dakika sonra) temas açısı verirken; perovskit/spiro-OMeTAD filmine ait temas açısı de eri içerisindeki higroskopik (neme duyarlı) katkılar sebebiyle  $70.4^\circ$  ( $45.8^\circ$ ; 10 dakika sonra) olarak tespit edilmiştir. CCO ve CFO yapısı zamana ba lı olarak kararlı bir nem hassasiyeti sergilerken spiro-OMeTAD kısa sürede yüzeydeki su ile etkileşime girmiştir.

Inorganik nanoparçacıkların hidrofilik davranışını sergilediği bilirse de inorganik tabanlı filmlerin hidrofobitesi ço unlukla yüzey enerjisi ve porozite ile de ilişkilidir. Poroz yapılar malzemelerin hidrofobitesini dü üren hem iç porlara hem de tanecikler arasında sınır bö luklarına sahiptir. Perovskit/CCO filmin hidrofobik davranışını non-poroz ve yo un yapısı ile açıklanabilir. Tüm bu veriler ışığında CCO ve CFO nanoparçacıkların  $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.15}\text{FA}_{0.85})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$  yapıları PGH’lerinde inorganik HTL malzemesi olarak oldukça ümit vaadeden malzemeler olduğu söylenebilir.

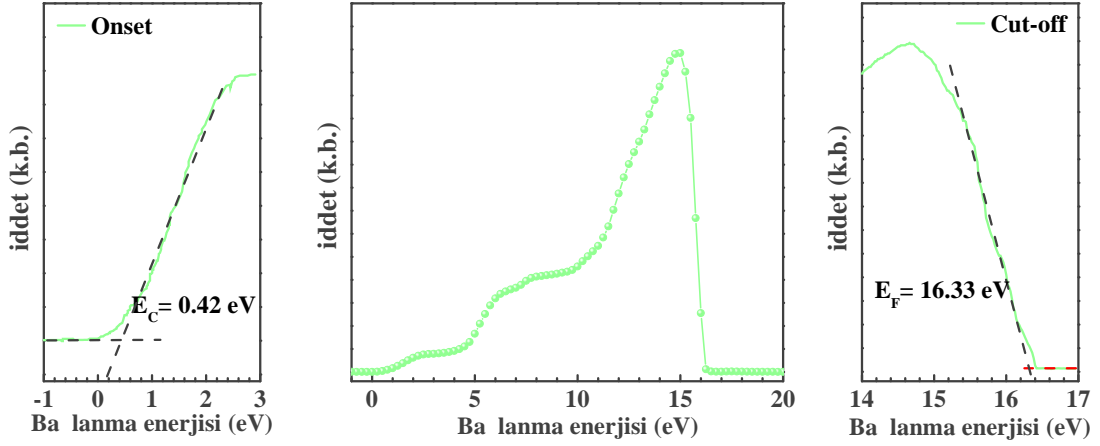


**ekil 4.19.** Perovskit/CCO, perovskit/CFO ve perovskit/spiro-OMeTAD filmlerine ait zamana ba lı su temas açısı testleri

#### 4.1.8. HTL malzemelerin UPS analizleri ve enerji seviyeleri

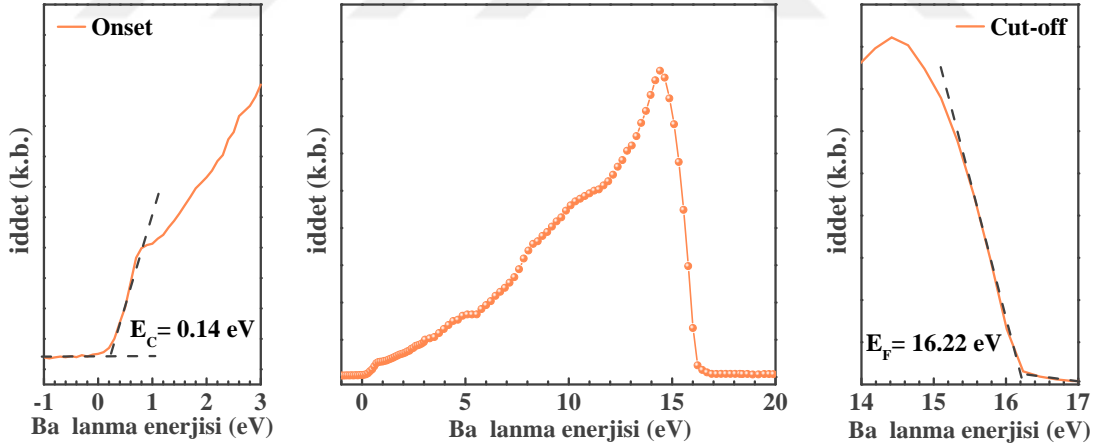
HTL malzemesi olarak önerilen malzemelerin yüksek bo luk mobilitesi, dü ük pürüzlülük ve hidrofobik davranı gibi tatmin edici bireysel özelliklerinin yanı sıra, bu malzemelerin hücre mimarisindeki di er tabakalarla uyumu da oldukça önemlidir. Opto-elektronik bir aygıtta tabakalar arası uyumu belirlemenin en temel yolu ise enerji seviyelerinin belirlenmesidir. Tez çalı ması kapsamında üretilen CCO ve CFO nanoparçacıkların enerji seviyeleri UPS ölçümleriyle incelenmi tir. ekil 4.20'de açık bir ekilde görüldü ü gibi, CCO malzemesi için HOMO de eri  $\sim -5.3$  eV olarak belirlenirken, yasak enerji band aralı ndan (3.02 eV) hesaplanan iletim band minimumu  $\sim -2.3$  eV olarak elde edilmi tir. Elde edilen sonuçlar literatürde CCO malzemesi için rapor edilen sonuçlarla uyum içindedir (Jeong, Seo ve Shin, 2018).





ekil 4.20. CCO nanoparçacıkların UPS analizi

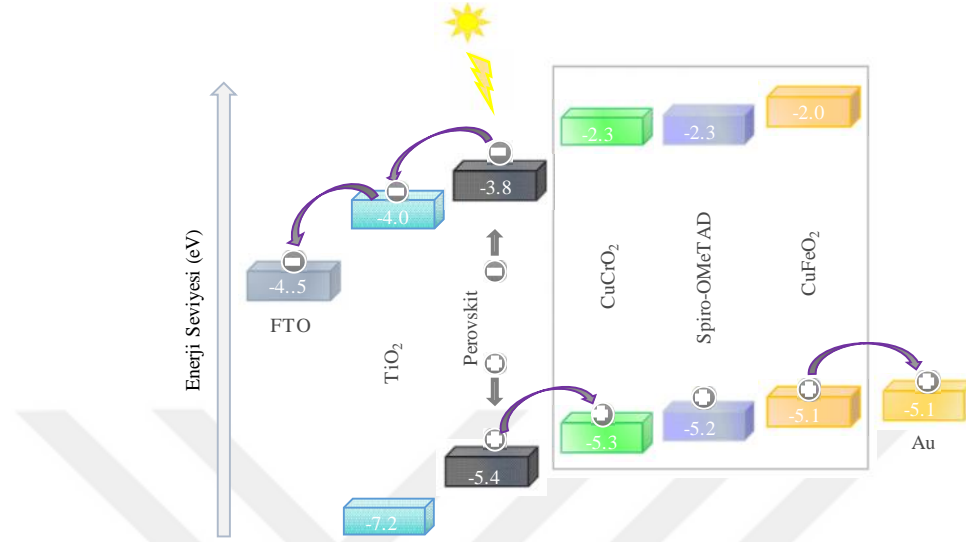
Benzer ekilde CFO malzemesi için ekil 4.21’de gösterildi i gibi, HOMO de eri  $\sim$ -5.1 eV olarak belirlenirken, yasak enerji band aralı ndan (3.14 eV) hesaplanan iletim band minimumu  $\sim$ -2.0 eV olarak elde edilmi tir. Elde edilen sonuçlar literatürde CFO malzemesi için rapor edilen sonuçlarla uyum içindedir (Sivula ve Van de Krol, 2016).



ekil 4.21. CFO nanoparçacıkların UPS analizi

Hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ekil 4.22’de ematik olarak verilmi tir. Perovskit tabakasından kısmen yüksek bir LUMO seviyesi elektronların HTL tabakasına geçi ini engellerken, perovskitin HOMO seviyesinden ( $\sim$ 5.4 eV) daha yüksek bir HOMO seviyesi ise bo lukların etkin bir ekilde perovskit/HTL arayüzeyinden aktarımına imkan tanımaktadır. Metal üst kontak olarak kullanılan Au ile de uyumlu olan HTL HOMO

seviyesi hem CCO/Au hem de CFO/Au arayüzlerinden boşlukların etkin bir şekilde kontaklarına taşınmasına da imkan sunmaktadır.



ekil 4.22. Farklı HTL tabanlı hücre mimarisine ait enerji seviyeleri ve yük transfer mekanizması

#### 4.1.9. CCO HTL tabakasının optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen CCO nanoparçacıkların hücre verimi üzerindeki etki derecesini belirlemek amacıyla çeşitli optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunlardan ilki özellikle n-i-p konfigürasyonlu PGH'lerinde inorganik HTL malzemelerinin kullanımını sınırlayan en önemli etkenlerden de biri olan uygun çözücünün belirlenmesidir. CCO nanoparçacıkların hem homojen olarak çözücü içerisinde dağıtılması hem de perovskit tabakanın kullanılan çözücünden etkilenmemesi amacıyla uygun çözücünün belirlenmesi kritik bir öneme sahiptir. Spiro-OMeTAD, PTAA gibi organik tabanlı HTL malzemelerinde çözücü olarak genellikle toluene, klorobenzen gibi apolar çözücüler tercih edilmektedir. Ancak bu tür çözücüler inorganik nanoparçacıkların çözülmesinde ya da dispers edilmesinde yeterli etkiye sahip olmadıklarından dolayı tercih edilememektedir. inorganik malzemeler için genellikle etanol, metanol, 2-propanol gibi yüksek polarite indeksli çözücüler kullanılmaktadır (Jin vd., 2017; Zhang vd., 2017a). Tez çalışması kapsamında üretilen nanoparçacıklar ilgili üç çözücü ile de 20 mg/mL sabit konsantrasyonda hazırlanmış ve hücrenin fotovoltaik performansı üzerindeki etkileri test edilmiştir. Kaplama işlemi 4000 rpm dönme hızında 30 sn süre ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturulmalarını

sa lamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir çözelti için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek elde edilen verim değerleri Tablo 4.1’de paylaşılmıştır.

**Tablo 4.1.** Farklı çözücüler ile hazırlanan CCO malzemelerinin fotovoltaik parametreler üzerindeki etkisi

Çözücü/Hücre No	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	
Etanol	#1	0.87	20.06	0.52	9.08
	#2	0.88	19.46	0.56	9.59
	#3	0.92	19.96	0.56	10.28
	#4	0.91	20.19	0.49	9.00
	<b>Ortalama</b>	<b>0.90</b>	<b>19.92</b>	<b>0.53</b>	<b>9.49</b>
Metanol	#1	0.78	19.55	0.49	7.47
	#2	0.84	19.69	0.49	8.10
	#3	0.83	19.40	0.52	8.37
	#4	0.80	20.09	0.54	8.68
	<b>Ortalama</b>	<b>0.81</b>	<b>19.68</b>	<b>0.51</b>	<b>8.16</b>
2-propanol	#1	0.98	20.10	0.59	11.62
	#2	1.00	20.26	0.62	12.56
	#3	0.99	20.25	0.62	12.43
	#4	1.02	20.59	0.60	12.60
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>20.30</b>	<b>0.61</b>	<b>12.30</b>

Ortalama hücre verimleri değerlendirildiğinde, etanol (%9.49) ve metanol (%8.16) çözücülerini ile hazırlanan HTL tabanlı hücrelerin 2-propanole (%12.30) göre daha düşük verim sunduğu görülmektedir. Bu durum etanol ve metanolün hem yüksek polarite indeksi sebebiyle perovskit yüzeyi ile etkileşim derinliğine hem de yüksek buharlaşma sıcaklığına atfedilebilir (Parsch ve Engels, 2002). Çözücü optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin 2-propanol ile hazırlanmasına karar verilmiştir.

HTL çözücüsü-perovskit etkileşim derinliğini azaltmak amacıyla düşük polariteli çözücüler ile döndürerek-kaplama işleminde dinamik mod tercih edilmektedir. Dinamik modda film kalınlığının kontrol edilmesi hücre verimi ve tekrarlanabilirliği açısından son derece önemlidir. Kısa devre durumlarından kaçınmak için HTL tabakasının yeterli bir kalınlıkta olması gereklidir; ancak, kalınlık artışı ile seri direnç değerinde de bir miktar artışı gözlenmektedir. Bu nedenle, seri direnci azaltmak ve aynı zamanda etkili bir boyut

ekstraksiyonu elde etmek için istenen iletkenlik ve boşluk mobilitesini sağlayan optimum bir HTL kalınlığı elde etmek esastır (Ameen vd., 2016). Döndürerek-kaplama tekniğinde film kalınlığını optimize etmenin en temel yolları ise dönme hızı, tabaka sayısı ve konsantrasyon optimizasyonudur. 2-propanol çözücüsünde hazırlanan HTL filminde de umunda kullanılan döndürerek-kaplama tekniği 30 sn sabit dönme süresinde farklı hızlar (3000-4000-5000-6000 rpm) ile optimize edilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturulmalarını sağlamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir dönme hızı için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek ölçülen verim değerleri Tablo 4.2’de paylaşılmıştır. 4000 rpm dönme hızına ait veriler Tablo 4.1’den alınmıştır.

**Tablo 4.2.** Farklı dönme hızları ile hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Dönme Hızı/Hücre No		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
3000 rpm	#1	0.95	19.96	0.52	9.86
	#2	0.92	20.50	0.49	9.24
	#3	0.91	20.63	0.52	9.76
	#4	0.89	20.00	0.54	9.61
	<b>Ortalama</b>	<b>0.92</b>	<b>20.27</b>	<b>0.52</b>	<b>9.62</b>
4000 rpm	#1	0.98	20.10	0.59	11.62
	#2	1.00	20.26	0.62	12.56
	#3	0.99	20.25	0.62	12.43
	#4	1.02	20.59	0.60	12.60
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>20.30</b>	<b>0.61</b>	<b>12.30</b>
5000 rpm	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	<b>Ortalama</b>	<b>1.01</b>	<b>20.97</b>	<b>0.65</b>	<b>13.76</b>
6000 rpm	#1	0.98	20.12	0.63	12.42
	#2	0.98	20.27	0.63	12.51
	#3	1.00	20.71	0.62	12.84
	#4	0.97	20.21	0.61	12.96
	<b>Ortalama</b>	<b>0.98</b>	<b>20.33</b>	<b>0.62</b>	<b>12.43</b>

Ortalama hücre verimleri de erlendirildi inde, dü ük hızlarda çözücü-perovskit etkile iminin uzun sürmesinden dolayı film kalitesi dü mü ve buna ba lı olarak hücrelerin FF de erlerinde çok ciddi bir dü ü ya anmı tır. Öte yandan 6000 rpm hızında kısmen iyi bir verim de eri elde edilse de muhtemel ince film kalınlı ının perovskit yüzeyinde yer yer bo luklara neden olarak akım kaçaklarına neden oldu u ve böylece fotovoltaiik parametrelerin kötüle mesine yol açtı ı dü ünülmektedir. Döndürerek-kaplama tekni i dönme hızı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalı masında CCO HTL malzemelerinin 5000 rpm dönme hızında kaplanmasına karar verilmi tir.

Kalınlık optimizasyonu kapsamında yapılan optimizasyon çalı malarından bir di eri de tabaka sayısının belirlenmesidir. Bu kapsamda 20 mg/mL sabit konsantrasyonda 2-propanol içerisinde hazırlanan HTL çözeltileri bir, iki ve üç katlı olarak perovskit yüzeyinde büyütülerek hücrelerin fotovoltaiik karakterizasyonları analiz edilmi tir (Tablo 4.3). Her kaplama i lemi sonunda yine 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama i lemi gerçekleştirilmi , filmler oda sıcaklı ına so utulduktan sonra bir sonraki HTL tabakası kaplanmı tır. Benzer hızlarda Tablo 4.1’den alınan tek katlı HTL tabanlı hücre verimleri ile kıyaslandı ında artan kat sayısının fotovoltaiik parametreler üzerinde olumsuz bir etkisinin oldu u tespit edilmi tir.

**Tablo 4.3.** Farklı katlarda hazırlanan CCO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Kat Sayısı/Hücre No	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	
1-Kat	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	<b>Ortalama</b>	<b>1.01</b>	<b>20.97</b>	<b>0.65</b>	<b>13.76</b>
2-Kat	#1	0.98	21.09	0.62	12.82
	#2	0.96	21.09	0.62	12.55
	#3	0.98	20.24	0.63	12.50
	#4	0.97	20.95	0.62	12.60
	<b>Ortalama</b>	<b>0.97</b>	<b>20.84</b>	<b>0.62</b>	<b>12.62</b>
3-Kat	#1	0.92	19.86	0.56	10.23
	#2	0.94	19.67	0.57	10.54
	#3	0.94	20.21	0.57	10.83
	#4	0.90	20.14	0.55	13.37
	<b>Ortalama</b>	<b>0.93</b>	<b>19.98</b>	<b>0.56</b>	<b>10.40</b>

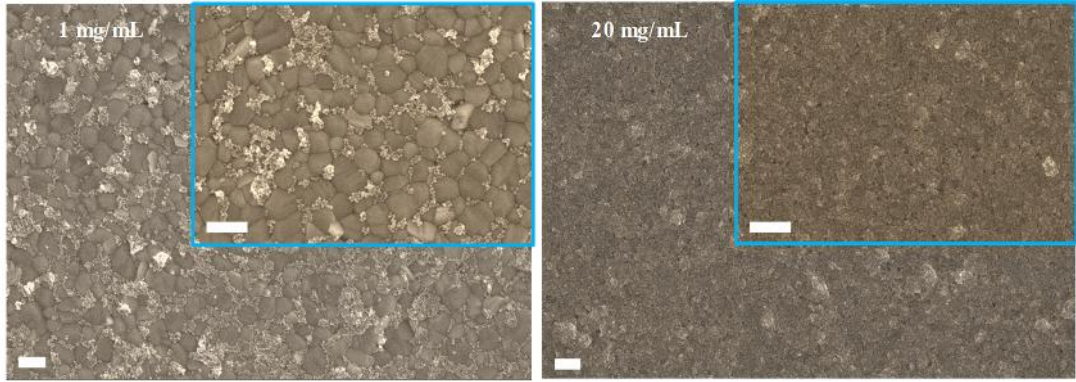
Bu durum artan tabaka sayısı ile birlikte oluşan arayüzey durumlarına ve perovskit tabakanın uzun süre termal işlem maruz kalması ile açıklanabilir. Özellikle  $V_{oc}$  ve FF parametrelerinde gözlenen düşük arayüzeylerde meydana gelen olası tuzak durumlarından dolayı artan rekombinasyon oranına ve artan seri direnç de erişilebilir (Zhang vd., 2017a; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Tabaka sayısı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin tek kat olarak kaplanmasına karar verilmiştir.

HTL filmin yüzey morfolojisinin hücre verimi üzerine etkisinin testi için bir dizi optimizasyon çalışması da HTL malzemesinin konsantrasyonudur. Bu kapsamda 1, 5, 10 ve 20 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan HTL çözümleri perovskit film yüzeyine yukarıda belirlenen parametreler ile büyütülmüş ve hücrelerin fotovoltaik performansları test edilmiştir.

**Tablo 4.4.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CCO HTL malzemelerinin fotovoltaik parametreler üzerindeki etkisi

Konsantrasyon/Hücre No		$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
1 mg/mL	#1	0.88	19.83	0.46	8.08
	#2	0.90	17.63	0.41	6.50
	#3	0.91	18.99	0.45	7.78
	#4	0.86	18.26	0.44	6.91
	<b>Ortalama</b>	<b>0.89</b>	<b>18.68</b>	<b>0.44</b>	<b>7.30</b>
5 mg/mL	#1	1.00	22.22	0.54	12.00
	#2	1.00	21.19	0.54	11.44
	#3	1.00	21.88	0.58	12.69
	#4	0.99	21.59	0.60	12.82
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>21.72</b>	<b>0.57</b>	<b>12.24</b>
10 mg/mL	#1	1.04	22.79	0.69	16.34
	#2	1.01	23.02	0.69	16.05
	#3	1.03	23.19	0.67	15.97
	#4	1.03	23.04	0.68	16.14
	<b>Ortalama</b>	<b>1.03</b>	<b>23.01</b>	<b>0.68</b>	<b>16.13</b>
20 mg/mL	#1	1.00	20.46	0.62	12.53
	#2	1.01	21.09	0.67	14.22
	#3	1.00	21.10	0.66	13.91
	#4	1.01	21.22	0.66	13.67
	<b>Ortalama</b>	<b>1.01</b>	<b>20.97</b>	<b>0.65</b>	<b>13.76</b>

Tablo 4.4'te açık bir şekilde görüldüğü gibi en iyi performans değerlerine 10 mg/mL konsantrasyonunda ulaşılmış ve ilgili tez çalışmasında CCO HTL malzemelerinin bu konsantrasyon değerinde hazırlanmasına karar verilmiştir. Düşük ve yüksek konsantrasyonlarda fotovoltaiik parametrelerdeki değişim şekli 4.23'te verilen FE-SEM yüzey görüntüleri ile desteklenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda perovskit film üzerindeki homojen olmayan (sadece perovskit tane sınırlarında biriken) zayıf HTL kaplaması perovskit/metal üst elektrot arasındaki doğrudan teması neden olurken; yüksek konsantrasyonlarda bazı bölgelerde ısı ile birlikte aglomerasyonların oluşması metal üst elektrot ve perovskit ile iyi (stacked) bir arayüzey oluşumunu engellemektedir. Bu durum da hücre içerisindeki elektriksel ve optik özelliklerde bozulmaya neden olarak fotovoltaiik performansı olumsuz etkilemektedir.



**ekil 4.23.** *FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/perovskit* altta yüzeyine biriktirilmiş 1 ve 20 mg/mL konsantrasyonlu CCO filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

#### 4.1.10. CFO HTL tabakasının optimizasyonu

CCO HTL tabakası için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarının bir kısmı CFO HTL malzemesi için de gerçekleştirilmiştir. CCO malzemesi ile kıyaslandığında tane boyut farklılığı dikkati çektiğinden ve tane boyutunun film kaplama hızında döndürme hızı ve konsantrasyonuna bağlı olarak hücre performansını da önemli derecede etkileyeceğinden ilgili optimizasyon çalışmaları CFO malzemesi için de ayrıca denenmiştir. Gerekçeli optimizasyonu gerekirse farklı katlı yapıları benzer karakterdeki CFO malzemesi için de ayrıca denenmemiştir; CCO malzemesi için belirlenen optimum koşullar (2-propanol çözücüsünde, 1 kat kaplama) CFO HTL malzemesi için de aynen uygulanmıştır.

2-propanol çözücüsünde 10 mg/mL olarak hazırlanan CFO nanoparçacıklar için film oluşturmada kullanılan döndürerek-kaplama tekni için 30 sn sabit dönme süresinde farklı hızlar (3000-4000-5000-6000 rpm) ile optimize edilmiştir. Kaplama işlemi sonunda yüzeyde kalan çözücülerin buharlaşması ve nanoparçacıkların perovskit yüzeyinde uniform bir film oluşturulmasını sağlamak amacıyla 15 dk süre ile 100 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir dönme hızı için 2 adet hücre (4 piksel) üretilerek ölçülen verim değerleri Tablo 4.5’te paylaşılmıştır.

**Tablo 4.5.** Farklı dönme hızları ile hazırlanan CFO HTL filmlerin fotovoltaiik parametreler üzerindeki etkisi

Dönme Hızı/Hücre No	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)	
3000 rpm	#1	0.87	20.58	0.46	8.24
	#2	0.85	20.62	0.49	8.59
	#3	0.87	19.98	0.50	8.69
	#4	0.87	20.21	0.50	8.79
	<b>Ortalama</b>	<b>0.87</b>	<b>20.35</b>	<b>0.49</b>	<b>8.58</b>
4000 rpm	#1	0.94	21.16	0.59	11.74
	#2	0.94	21.22	0.59	11.77
	#3	0.92	21.63	0.58	11.54
	#4	0.93	21.82	0.57	11.57
	<b>Ortalama</b>	<b>0.93</b>	<b>21.46</b>	<b>0.58</b>	<b>11.65</b>
5000 rpm	#1	0.97	22.96	0.64	14.25
	#2	0.96	23.29	0.65	14.53
	#3	0.97	23.23	0.65	14.65
	#4	0.97	22.82	0.66	14.61
	<b>Ortalama</b>	<b>0.97</b>	<b>23.08</b>	<b>0.65</b>	<b>14.51</b>
6000 rpm	#1	1.00	23.10	0.64	14.78
	#2	0.99	23.39	0.64	14.82
	#3	1.00	22.89	0.65	14.88
	#4	0.99	23.30	0.65	14.99
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>23.17</b>	<b>0.65</b>	<b>14.87</b>

CCO filmin optimizasyonunda elde edilen sonuçta benzer olarak ortalama hücre verim değerlerinin 3000-4000 rpm gibi düşük dönme hızlarında %8.6-%11.7 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum çözücü-perovskit etkileşiminin uzun sürmesinden dolayı film kalitesinin düşmesine ve FF değerlerinde çok ciddi bir düşüş yaşanması ile



açıklanabilir. Ayrıca CFO tane boyutunun büyük olması düşük dönme hızlarında altta yüzeyinde biriken büyük parçacıkların yüzeyden atılmasını engelleyecek şekilde altta yüzeyinde bir birikme de söz konusu olabilir. Öte yandan; 5000 rpm hızında kabul edilebilir bir verim de elde edilse de 6000 rpm dönme hızında muhtemel aglomerasyonların azlığından dolayı kısmen daha iyi bir verim elde edilmiştir. Özellikle  $V_{oc}$  parametresinin yaklaşık 30 mV gibi bir artışın meydana gelmesi azalan HTL film kalınlığı ile olası rekombinasyon oranının azalmasına atfedilebilir (Zhang vd., 2017a; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Döndürerek-kaplama tekniği dönme hızı optimizasyonu sonucunda ilgili tez çalışmasında CFO HTL malzemelerinin 6000 rpm dönme hızında kaplanmasına karar verilmiştir.

CFO HTL filmin yüzey morfolojisinin hücre verimi üzerine etkisinin test edildiği bir diğer optimizasyon çalışması da çözeltinin konsantrasyonudur. CCO malzemesi için optimize edilen çözücü ve tabaka sayısı gibi parametreler CCO, CFO gibi benzer karakteristik özelliklere sahip delafosit malzemeler için tane boyutunun bir fonksiyonu olmasa da, çözelti konsantrasyonu tane boyutuna oldukça bağlı olup film kalitesini etkileme potansiyeli yüksektir. Bu kapsamda; 1, 5, 10 ve 20 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan HTL çözücülerini perovskit film yüzeyine yukarıda belirlenen parametreler ile büyütülmüş ve hücrelerin fotovoltaik performansları test edilmiştir. 10 mg/mL konsantrasyon değerine ait veriler Tablo 4.5'ten alınmıştır.

Tablo 4.6'da açık bir şekilde görüldüğü gibi en iyi performans değerlerine 5 mg/mL konsantrasyonunda ulaşılmıştır ve ilgili tez çalışmasında CFO HTL malzemelerinin bu konsantrasyon değerinde hazırlanmasına karar verilmiştir. 1 mg/mL gibi düşük bir konsantrasyonda perovskit film yüzeyinde homojen olmayan bir film kaplaması perovskit ile metal elektrot arasında doğrudan bir temas neden olurken; 10-20 mg/mL gibi yüksek konsantrasyonlarda elde edilen düşük verim de özellikle tane boyutunun kısmen büyük olduğu CFO malzemesinin bazı bölgelerde aglomerasyonlara neden olarak hem yüzey pürüzlülüğünü arttırmasına hem de metal üst elektrot ve perovskit ile iyi bir arayüz oluşturumunu engellemesine atfedilebilir (Zhu vd., 2016; Teimouri ve Mohammadpour, 2018). Ayrıca konsantrasyona bağlı olarak artan HTL film kalınlığı da yüksek rekombinasyon oranını arttırarak özellikle  $V_{oc}$  parametresinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durum da hücre içerisindeki elektriksel ve optik özelliklerde bozulmaya neden olarak fotovoltaik performansı olumsuz etkilese de yüksek konsantrasyonlarda (5-10-20 mg/ml) hücre verimindeki değişim miktarı düşük konsantrasyonlardakinden çok

daha azdır. Bu durum da perovskit tabaka yüzeyindeki bo luklu bir HTL yapısının aglomera olmu bir HTL yapısından çok daha olumsuz etkileri oldu unu göstermektedir.

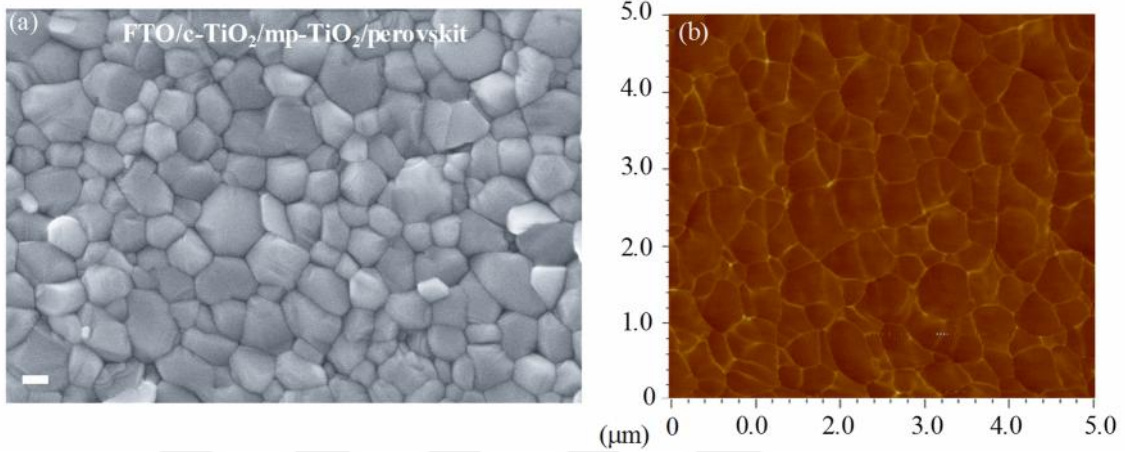
**Tablo 4.6.** Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CFO HTL malzemelerinin fotovoltaik parametreler üzerindeki etkisi

Konsantrasyon/Hücre No		V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
1 mg/mL	#1	0.83	20.81	0.42	7.25
	#2	0.89	20.40	0.41	7.44
	#3	0.84	18.36	0.45	6.94
	#4	0.86	19.86	0.46	7.86
	<b>Ortalama</b>	<b>0.86</b>	<b>19.86</b>	<b>0.44</b>	<b>7.37</b>
5 mg/mL	#1	1.00	23.61	0.65	15.35
	#2	1.01	23.41	0.64	15.13
	#3	1.01	23.60	0.65	15.49
	#4	0.99	23.55	0.65	15.15
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>23.54</b>	<b>0.65</b>	<b>15.28</b>
10 mg/mL	#1	1.00	23.10	0.64	14.78
	#2	0.99	23.39	0.64	14.82
	#3	1.00	22.89	0.65	14.88
	#4	0.99	23.30	0.65	14.99
	<b>Ortalama</b>	<b>1.00</b>	<b>23.17</b>	<b>0.65</b>	<b>14.87</b>
20 mg/mL	#1	0.98	22.76	0.62	13.83
	#2	0.96	22.99	0.62	13.68
	#3	0.95	21.90	0.62	12.90
	#4	0.96	22.68	0.60	13.06
	<b>Ortalama</b>	<b>0.96</b>	<b>22.58</b>	<b>0.62</b>	<b>13.37</b>

#### 4.1.11. Optimizasyon sonrası perovskit/HTL yüzeylerin morfolojik özellikleri

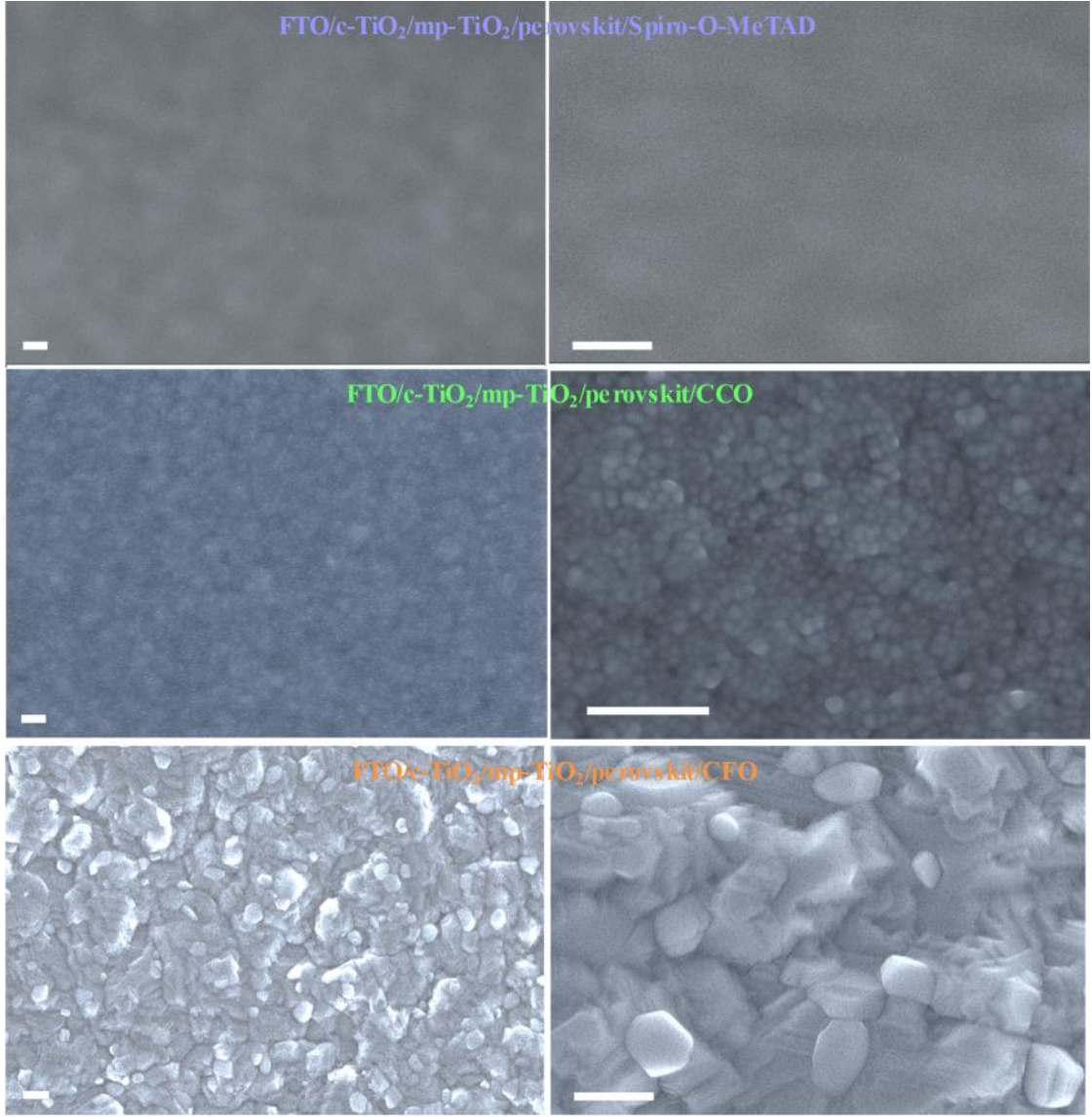
Perovskit filmin yüzey kalitesi fotovoltaik performans açısından son derece önemlidir. Tane sınırlarında olu an çatlaklar ya da bo luklar hem rekombinasyona hem de akım kaçaklarına neden olaca ndan mümkün oldukça sıkı ve dü ük pürüzlülü e sahip bir film eldesi tercih edilmektedir. Tez çalı ması kapsamında üretilen üç katyonlu perovskit filme ait FE-SEM ve AFM görüntüleri ekil 4.24'te verilmi tir. HTL içermeyen perovskit filmin uniform bir ekilde büyüdü ü ve tane sınırlarında i ne-delikleri bulunmayıp iyi morfolojik kalitede olu tu u söylenebilir. Ortalama tane boyutunun 300-500 nm aralı nda de i ti i görüntünün kaliteli bir HTL kaplaması için uygun bir

pürüzlülü e sahip oldu u da görülmektedir. Yüzey görüntülerinden elde edilen bilgiler do rultusunda perovskit tabakanın üretimi için hazırlanan çözeltinin, büyütme i leminin ve ortam ko ullarının yeterli derecede iyi oldu u; deneysel süreçlerde herhangi bir problem olmadı ı söylenebilir.



**ekil 4.24.** *FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> altta yüzeyine biriktirilmiş perovskit filmin (a) üstten FE-SEM (bar uzunlu u 200 nm) ve (b) AFM görüntüleri*

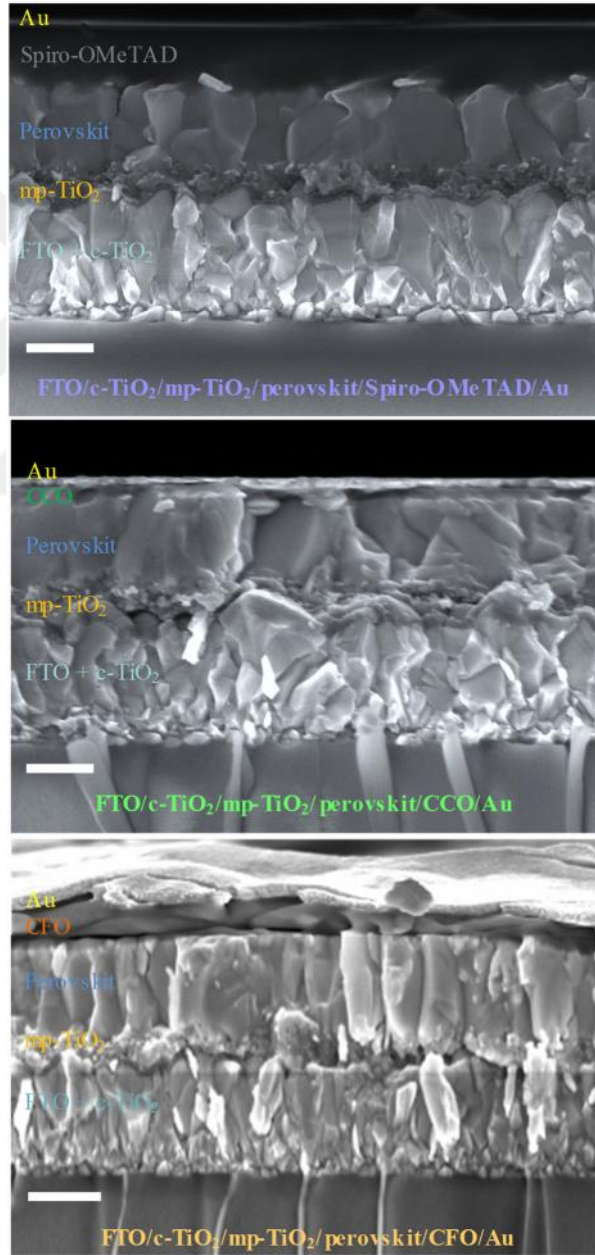
ekil 4.25'te optimum ko ullarda hazırlanan HTL filmlerin üç katyonlu perovskit tabaka üzerindeki FE-SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında verilmiştir. Perovskit/spiro-OMeTAD yüzey görüntüsü incelendi inde spiro-OMeTAD'ın perovskit yüzeyinde homojen ve i ne-deli i içermeyen bir ekilde kaplandı ı görülmektedir. Polimerik yapısından dolayı net bir görüntü elde edilemese de perovskit tabakanın tamamen kaplandı ı açık bir ekilde görülmektedir. Mevcut görüntü perovskit/spiro-OMeTAD için literatürde rapor edilen görüntüler ile benzer bir morfoloji sunmaktadır (Zhang vd., 2017b). 10 mg/mL konsantrasyonda hazırlanan CCO çözeltisinin de perovskit yüzeyinde homojen da ılımlı uniform bir film olu turdu u söylenebilir. Bu durum CCO nanoparçacıkların dü ük yüzey pürüzlülü ü ve tane boyutu ile açıklanabilir. Öte yandan CCO ile kıyaslandı nda daha büyük tane boyutu ve pürüzlülük de erine sahip CFO filmin perovskit tabaka yüzeyinde uniform bir film olu turdu u ancak daha pürüzlü oldu u görülmektedir. Büyük tane boyutunun yük ta nımında bir avantaj sa laması beklenirken pürüzlü yüzey morfolojisinin metal üst kontak ve perovskit arayüzeyler ile temas noktalarında sorun ya anması da beklenmektedir.



**ekil 4.25.** *FTO/c-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub> altta yüzeyine biriktirilmiş perovskit/HTL filmlerinin üstten FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 200 nm)*

Hem spiro-OMeTAD hem de inorganik HTL tabanlı hücrelerin tüm katmanlarına ait kesit alan FE-SEM görüntüleri ekil 4.26'da verilmiştir. Kesit alan FE-SEM görüntülerinden spiro-OMeTAD ve CCO HTL tabanlı hücrelerin tüm katmanlarının iyi bir arayüz ile birbirine bağlandığı anlaşılmaktadır. Her iki hücre için de spiro-OMeTAD malzemesinin polimerik doğasının, CCO malzemesinin ise küçük tane boyutunun perovskit yüzey pürüzlülüğünün ve tane sınırlarının doldurulmasında aktif bir rol oynadığı söylenebilir. CFO HTL tabanlı hücrenin kesit alan FE-SEM görüntüsü incelendiğinde ise pürüzlü yüzey morfolojisinin beklenildiği gibi hem perovskit hem de Au üst elektrot ile

bazı bölgelerde bazı problemleri yaşadığı görülmektedir. Bu durum Au elektrotun yüzey morfolojisindeki dalgalanmalardan da net bir şekilde belli olmaktadır. Arayüzeyde meydana gelen boşlukların yük taşımasında ve iletiminde sınırlayıcı bir rol oynaması olasıdır. Tüm hücrelerde c-TiO<sub>2</sub>, mp-TiO<sub>2</sub>, perovskit ve altın tabakalarının kalınlıklarının sırasıyla ~30, ~150, ~500 ve ~80 nm olduğu tespit edilmiştir. İlgili hücrelerdeki HTL film kalınlıkları ise spiro-OMeTAD, CCO ve CFO için sırasıyla ~240, ~70 ve ~170 nm olarak belirlenmiştir.



**ekil 4.26.** Spiro-OMeTAD ve inorganik HTL katmanlı hücrelerin kesit alan FE-SEM görüntüleri (bar uzunluğu 500 nm)

## 4.2. Hücrelerin Fotovoltaik Performans Analizleri

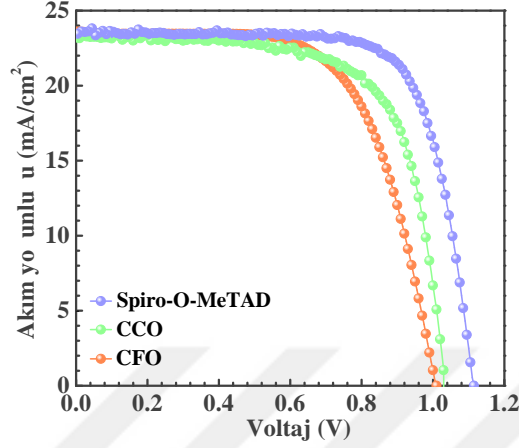
Bu bölümde, spiro-OMeTAD ve inorganik HTL tabanlı hücrelerin aynı artlar altında ölçülen fotovoltaik analizler sonucunda elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Ayrıca, üretilen güneş hücrelerinin arayüzey durumları hakkında bilgi sunan empedans analizleri ile kararlılık test sonuçlarına dair bulgular da bu bölümde sunulmuş ve tartışılmıştır.

### 4.2.1. Üretilen hücrelerin fotovoltaik analizleri

Gerekli optimizasyon çalışmaları sonrasında CCO ve CFO HTL malzemelerinin hücre mimarisine bağlı bir şekilde entegrasyonundan sonra ilgili hücrelerin fotovoltaik özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında üretilen CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı güneş hücrelerinden en yüksek verime sahip hücrelerin J-V eğrileri Şekil 4.27’de verilmiş olup; ortalama aygıt performans değerleri Tablo 4.8’de sunulmuştur. Üretilen 20 piksel içinde en iyi fotovoltaik performansa sahip CCO HTL tabanlı hücre için  $V_{oc}$  değeri 1.04 V,  $J_{sc}$  değeri 23.20 mA/cm<sup>2</sup> ve FF değeri 0.69 olarak ölçülmüş ve %16.68 verim değeri elde edilmiştir. Benzer şekilde CFO HTL tabanlı en iyi performansa sahip hücre için bu değerler  $V_{oc} = 1.01$  V,  $J_{sc} = 23.61$  mA/cm<sup>2</sup> ve  $FF = 0.65$  olarak ölçülmüş ve %15.52 verim değeri elde edilmiştir. Benzer artlar altında gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarından en iyi performansa sahip kontrol hücresinin verim değeri ise %19.36 olarak tespit edilmiştir. Tablo 4.8 incelendiğinde benzer  $J_{sc}$  değerinin yanı sıra; CCO HTL tabanlı hücrenin özellikle  $V_{oc}$  ve FF parametrelerinin spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreden daha düşük olduğu dikkati çekmektedir. Yüksek mobilite ve uyumlu enerji seviyeleri dikkate alındığında küçük tane boyutuna sahip CCO nanoparçacıkların birim alanda daha fazla tane sınırı içermesinden dolayı, yüklerin taşınmasında daha yüksek dirençle karşılaşmaları ve bu nedenle daha düşük hücre performansına neden olduğu sonucuna varılmıştır (Li vd., 2016; Maciejczyk, Ivaturi ve Robertson, 2016; Chu vd., 2017). Ayrıca, kristal doğasından dolayı CCO HTL malzemesinin gerek perovskit/CCO gerekse CCO/Au arayüzeylerinde yük tuzaklarına neden olması da düşük  $V_{oc}$  ve FF değerlerinin nedenleri arasında olabilir. CFO HTL tabanlı hücrenin ise CCO HTL tabanlı hücreden kısmen daha iyi bir  $J_{sc}$  değeri sunduğu görülmektedir. Bu durum büyük tane boyutundan (daha az tane sınırı) dolayı CFO HTL filmin yükleri Au elektrota daha etkin bir şekilde iletilmesine atfedilebilir (Bi vd., 2015; Jeon vd., 2018). Ancak, yüzey ve kesit alan FE-SEM görüntülerinden de net bir şekilde görüldüğü gibi arayüzeyde meydana gelen tuzak

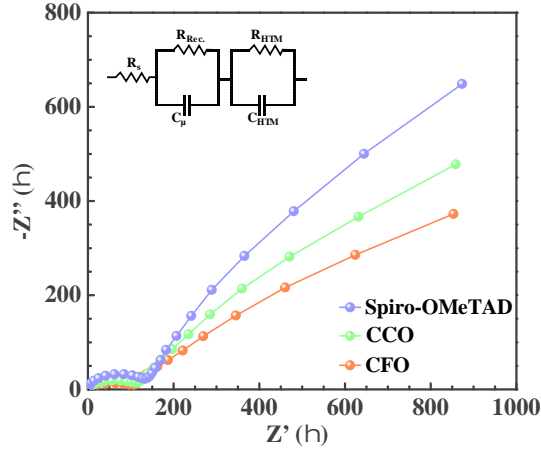


durumlarının hücre içerisindeki rekombinasyon olasılığını artırması ve arayüzeyde bir direnç sebebiyle daha düşük  $V_{oc}$  ve FF değerleri elde edilmiştir. Bu durum ekil 4.18’de verilen TRPL analizleri ile de desteklenmektedir.



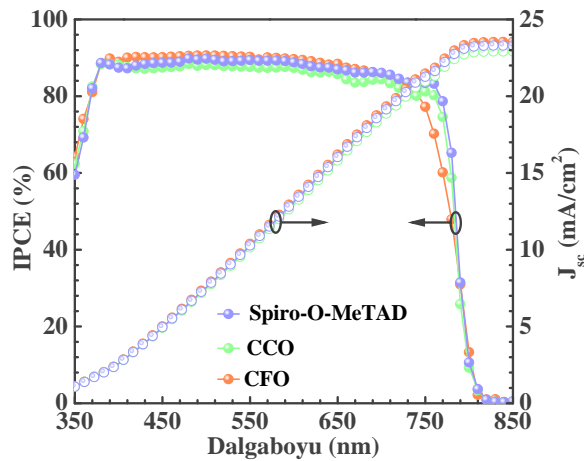
ekil 4.27. Farklı HTL tabakalara sahip en yüksek verimli hücrelerin J-V eğrileri

Perovskit/HTL arayüzeyindeki rekombinasyon ve yük difüzyon kinetiğini daha iyi anlamak amacıyla, hücre içindeki yük taşıma özellikleri empedans analizleri (EIS) yardımıyla incelenmiştir ( ekil 4.28). Açık devre koşullarında (0 mV beslem ve 100 mW/cm<sup>2</sup> ışık yoğunluğu altında) gerçekleştirilen ölçüm sonucunda elde edilen Nyquist eğrisinde görülen yüksek frekans aralığı HTL boyunca boşluk difüzyonuna atfedilmekte ve  $R_{HTL}$  (HTL direnci) olarak ifade edilmektedir. CCO (0.12 k $\Omega$ ) ve CFO (0.11 k $\Omega$ ) HTL tabanlı hücrelerin spiro-OMeTAD (0.14 k $\Omega$ ) ile kıyaslandığında kısmen daha düşük bir  $R_{HTL}$  direncine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum perovskit tabakadan ekstrakte edilen boşlukların Au metal elektrota etkin bir şekilde iletildiğini ifade etmektedir. Öte yandan, rekombinasyon direnci ( $R_{rec}$ ) olarak adlandırılan ve perovskit/HTL arayüzeyindeki rekombinasyona karşı gösterilen direncin bir ölçüsü olan düşük frekans aralığında CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrelerin direnç değerleri sırasıyla 1.84 k $\Omega$ , 1.59 k $\Omega$  ve 2.31 k $\Omega$  olarak hesaplanmıştır. ekil 4.28’de verilen eşdeğer devre modeli kullanılarak elde edilen bu sonuç, CCO tabanlı hücrede düşük  $V_{oc}$  değerinin arayüzeydeki rekombinasyon olabileceğini desteklemektedir. Bu sonuç ekil 4.17 ve 4.18’de verilen TRPL analizleri ile de örtüşmektedir.



**ekil 4.28.** Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin Nyquist grafikleri ( $V_{app} = 0$  mV),  $\chi$  ekil analiz için kullanılan e de er devre modelini göstermektedir

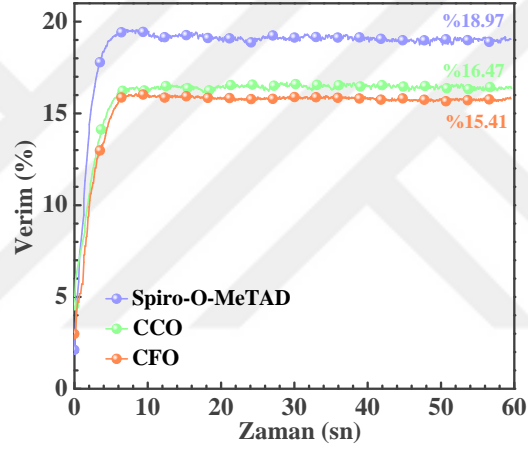
ekil 4.29'da verilen IPCE spektrumlarından tüm hücrelerin geni bir dalgaboyu aralı nda iyi bir elektron dönü üm verimlili i sundu u görülmektedir. IPCE spektrumunda yakla ık 800 nm civarında görülen on-set de eri de hem so urum hem de PL analizleri ile uyum içindedir. Integre  $J_{sc}$  ölçümlerinden ( ekil 4.29) CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreler için sırasıyla 23.01, 23.39 ve 23.26  $\text{mA}/\text{cm}^2$   $J_{sc}$  de eri elde edilmi olup bu de erler J-V e rilerinden elde edilen  $J_{sc}$  de erlerini desteklemektedir. Farklı ık kaynakları ile elde edilen  $J_{sc}$  de erleri ık kaynaklarından kaynaklanabilecek olası iddet ve dalgaboyu kayması hatalarının ilgili hücreler için söz konusu olmadı nı göstermektedir.



**ekil 4.29.** Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin IPCE spektrumları ve integre  $J_{sc}$  de erleri

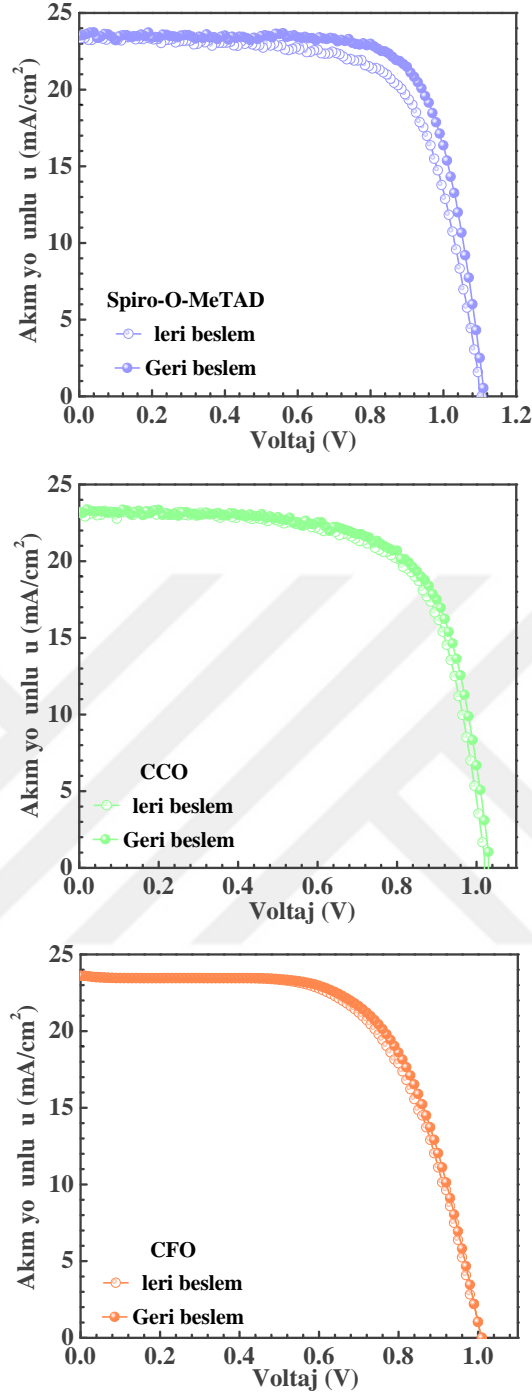


Bir fotovoltaik aygıtın ticarilemesi amacıyla amaçta anlık veriminin yanında zamana bağlı olarak kararlı bir verim sunması da önemli bir kriterdir. MPP noktasında 60 sn süre ile ölçülen kararlı güç dönüştürme verimi CCO, CFO ve spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücreler için sırasıyla %16.5, %15.4 ve %19.0 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.30). Verim kararlılıklarını kıyaslandığında CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler ölçüm boyunca kararlı bir değer gösterirken spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin ölçümün ilk saniyelerinde küçük bir bozunma verdi ve verimin kısmen düşerek kararlı kaldığı görülmektedir. Bu durum spiro-OMeTAD ve katkılı bir çok HTL malzemesi için bilinen bir karakteristik davranış olup hücre içerisindeki yük dengesizliğinden ve iyon göçünden kaynaklandığı bilinmektedir (Seo vd., 2018).



**Şekil 4.30.** Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin 60 sn süre ile MPP noktasında ölçülen kararlı verimleri

Yüksek verimliliğine karşın spiro-OMeTAD HTL tabakasının önemli sorunlarından biri de içeriğindeki katkılardan dolayı iyon akümülyasyonuna ve iyon göçüne karşı gösterdiği düşük dirençtir. Histeresis etkisi olarak da tanımlanan bu etkileri besleme ve geri besleme J-V ölçüm sonuçlarındaki farklılıklardan belirlenebilmektedir. Şekil 4.31'de açık bir şekilde görüldüğü gibi histeresis etkisi CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler için ihmal edilirderecede küçükken (her iki hücre için de ~%0.4); spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücre için yaklaşık ~%1.1 verim farkına sebep olmaktadır (Tablo 4.7).



**ekil 4.31.** Farklı HTL tabakalara sahip hücrelerin ileri beslem ve geri beslem J-V karakteristikleri

Elde edilen sonuçlar ekil 4.30'da verilen MPP tarama sonuçları ile de uyum içindedir. Bu durum CCO ve CFO malzemelerinin yüksek boşluk mobilitesinden dolayı arayüzeyde yük birikimine mücadele etmemesine ve katkı iyonu içermemesine atfedilebilir (Nejand vd., 2016; Jin vd., 2017).

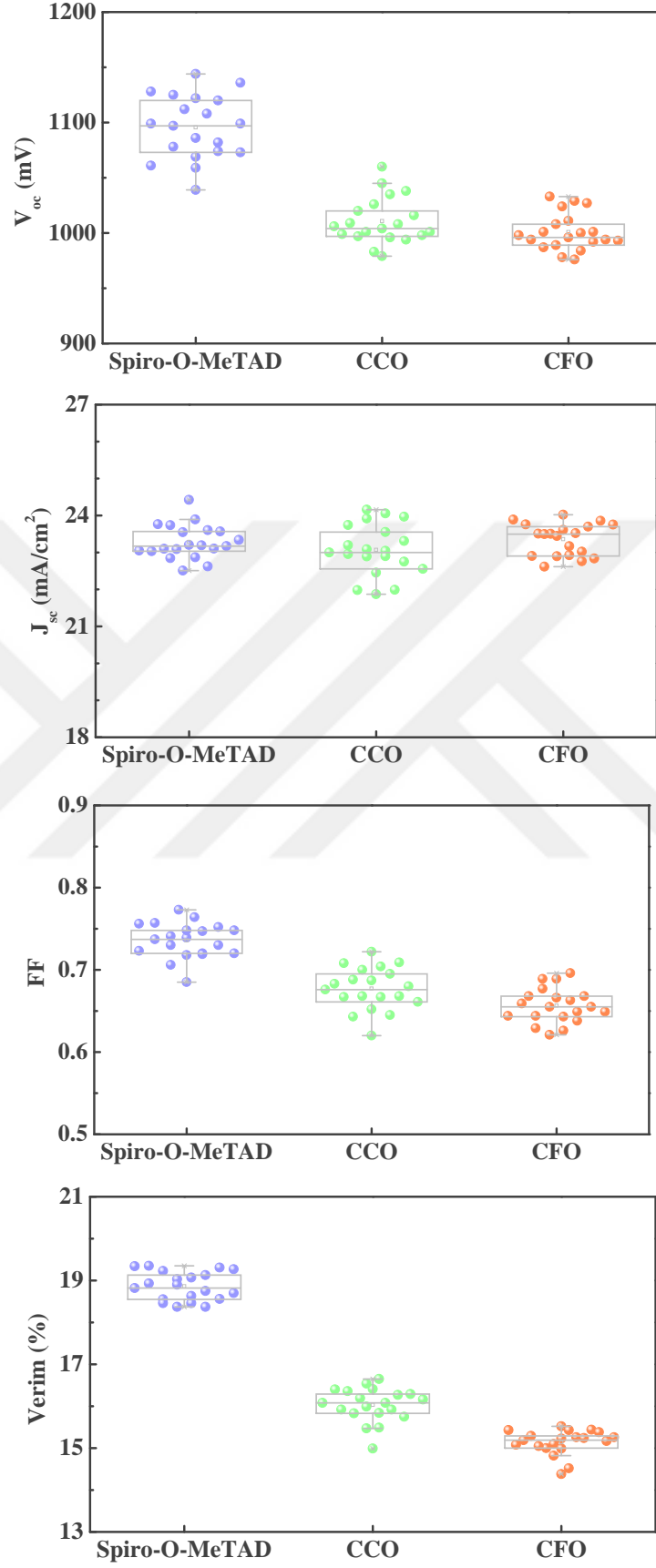
**Tablo 4.7.** Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ileri beslem ve geri beslem fotovoltik performans değerleri

Hücre		$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Spiro-OMeTAD	İleri Beslem	1.10	23.36	0.71	18.24
	Geri Beslem	1.11	23.52	0.74	19.31
CCO	İleri Beslem	1.02	23.16	0.67	15.84
	Geri Beslem	1.03	23.19	0.68	16.24
CFO	İleri Beslem	1.00	23.58	0.64	15.09
	Geri Beslem	1.01	23.57	0.65	15.47

hmal edilebilir hysteresis ve MPP noktasında ölçülen kararlı verime ek olarak, tekrarlanabilirlik de PGH'lerinin ticarile mesi yolunda önemli faktörlerden biridir. Tüm hücre türlerinde fotovoltik metriklerin dar bir istatistiksel dağılımına sahip mükemmel tekrarlanabilirlik, ekil 4.32 ve Tablo 4.8'de görülmektedir.  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  ve FF parametreleri için tüm hücreler benzer bir güvenilirlik dağılımı gösterirken bunun bir sonucu olarak verim değerleri  $\pm 0.3$  ile  $\pm 0.4$  arasında dar bir aralıkta elde edilmiştir. Tüm bu özellikler, kararlı ve sürdürülebilir PGH'leri için inorganik CCO ve CFO malzemelerini umut verici HTL malzemeleri olarak ön plana çıkarmaktadır.

**Tablo 4.8.** Farklı HTL tabanlı hücrelere ait ampilyon ve ortalama (20 piksel) fotovoltik performans değerleri

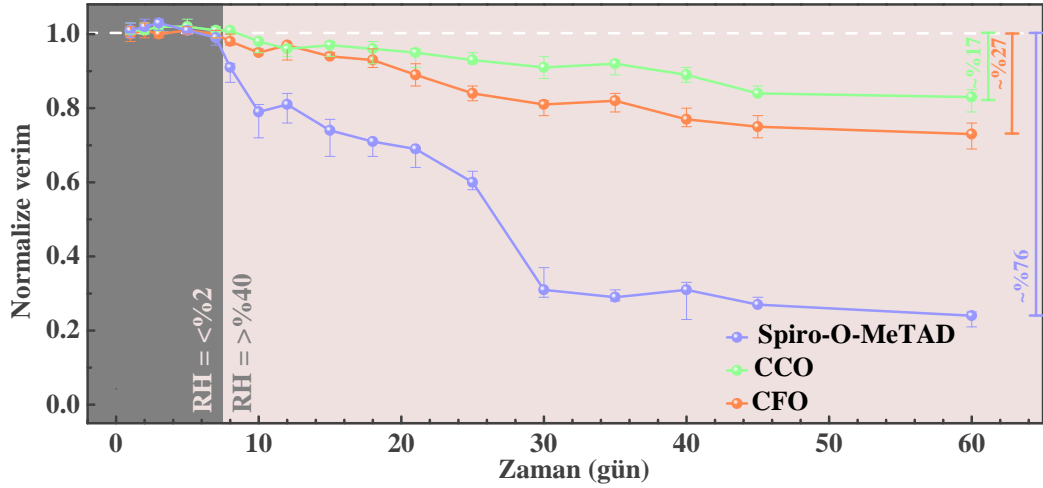
Hücre		$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Spiro-OMeTAD	ampilyon	1.11	23.48	0.74	19.36
	Ortalama	1.10 $\pm$ 0.03	23.28 $\pm$ 0.46	0.74 $\pm$ 0.02	18.87 $\pm$ 0.34
CCO	ampilyon	1.04	23.20	0.69	16.68
	Ortalama	1.01 $\pm$ 0.02	23.07 $\pm$ 0.69	0.68 $\pm$ 0.03	16.04 $\pm$ 0.40
CFO	ampilyon	1.01	23.61	0.65	15.52
	Ortalama	0.99 $\pm$ 0.02	23.36 $\pm$ 0.43	0.66 $\pm$ 0.02	15.12 $\pm$ 0.28



**ekil 4.32.** Spiro-OMeTAD (20 piksel), CCO (20 piksel) ve CFO (20 piksel) HTL tabanlı hücrelerin PV metrikleri

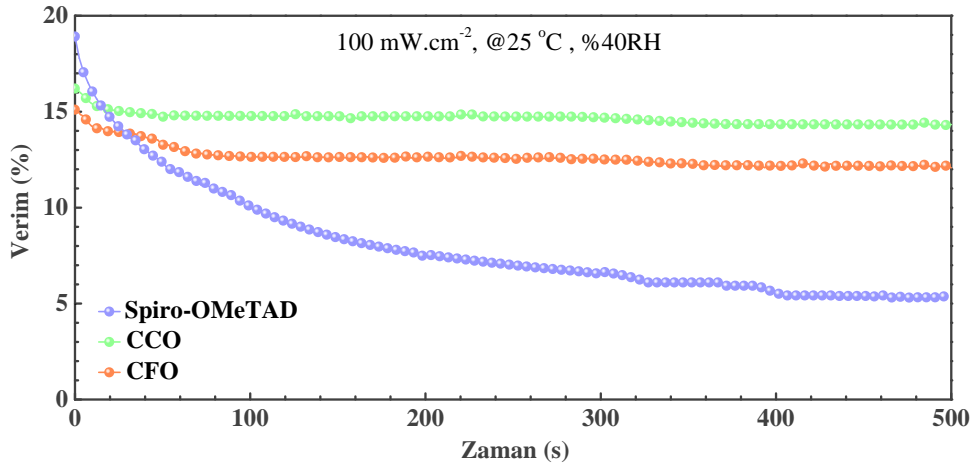
#### 4.2.2. Üretilen hücrelerin kararlılık testleri

PGH'lerinin ticarile mesinin önündeki en büyük engellerden biri üphesiz kararlılıktır. İlgili tez çalışması kapsamında üretilen hücrelerin kararlılık testleri hem kuru-hava (<%2 nem) ve dış ortam (>%40 nem) koşullarında raf-ömrü kararlılığı hem de sürekli çalıştırılma altında operasyonel kararlılık olmak üzere farklı ekillerde gerçekleştirilmiştir. Her HTL tabanlı hücreden 4 piksel üretilerek raf-ömrü testleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.33'te sunulmuştur. Hücreler ilk 7 gün süre ile kuru-hava içerisinde ve karanlık bir ortamda bekletilerek belli zaman aralıklarında J-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 7 günlük verim çizelgesi dikkate alındığında tüm hücre türlerinin benzer bir karakteristik davranış sergilediği ve kuru-hava ortamında ilgili süre boyunca kararlı bir verim sunduğu görülmektedir. Daha sonra, tüm hücreler ~%40-50 bağıl neme sahip karanlık bir ortamda 53 gün boyunca bekletilmeye devam etmiştir. Belli zaman aralıklarında J-V ölçümleri alınan hücrelerin verim çizelgesine bakıldığında spiro-OMeTAD tabanlı hücrenin çok kısa bir sürede nemden ve oksijenden hızla etkilenerek bozulmaya başladığı dikkati çekmektedir. Bu durum spiro-OMeTAD HTL tabakası içerisinde bulunan higroskopik karakterli Li ve tBP iyonlarına atfedilebilir. Öyle ki; yüksek mobilite değerine sahip Li iyonlarının perovskit yapısına hatta ETL tabakasına kadar penetre olarak aygıt performansını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Seo vd., 2018; Wang vd., 2018). Öte yandan, CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin 60 gün sonunda bağıl nem verim değerlerine göre sırasıyla %83 ve %74'ünü koruduğu tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 4.19'da verilen temas açısı ölçümlerinden de görüldüğü gibi katkı maddesi içermeyen CCO ve CFO malzemelerinin perovskit tabakası üzerinde nem ve oksijene karşı engelleyici bir tabaka gibi davranışına ve hidrofobik doğasına atfedilebilir (Yadav vd., 2017).



ekil 4.33. Farklı HTL tabakalı hücrelerin uzun dönem raf kararlılıkları

Raf-ömrü kararlılık testlerinin yanında operasyonel kararlılık testleri de oldukça önemlidir. Elde edilen hücrelerin operasyonel kararlılık testleri MPP koullarında  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  1 mm altında ve ~%40 nemli azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında herhangi bir termal işlem uygulanmamış hücreler peltier yardımıyla oda sıcaklığında tutulmuştur. CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler, başlangıç verimlerinin yaklaşık %88'ini 500 saate kadar koruyarak olağanüstü bir foto-kararlılık göstermiştir (ekil 4.34). Buna karşılık, spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin verimi ilk saatlerde hızlı bir bozunum eğrisi gösterirken bozunum hızı daha sonra yavaşlayarak devam etmiştir. İlk saatlerde meydana gelen hızlı bozunum spiro-OMeTAD HTL tabanlı PGH'lerinde 1 mm-maruziyeti (light-exposure) etkisi olarak bilinmektedir. Spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücrenin verimi ise 500 saat sonunda %70 oranında azalmıştır. Kararlılık sorunu, esasen spiro-OMeTAD'deki perovskit tabakaya nüfuz etmesi nedeniyle oluşan çok hareketli Li iyonlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, amorf spiro-OMeTAD malzemesinin uzun operasyonel koşullarda artan sıcaklığa bağlı olarak kristallenmeye başlaması ve buna bağlı olarak film kalitesindeki yavaş yavaş kötüleşme de kararlılık problemini tetikleyen etkenlerdendir. Tez kapsamında üretilen CCO ve CFO HTL tabanlı hücrelerin yüksek operasyonel kararlılık göstermesi PGH'lerinde inorganik HTL malzemelerinin kullanımının ne kadar önemli bir yaklaşımdır olduğunu göstermektedir.



ekil 4.34. Farklı HTL tabakalı hücrelerin uzun dönem operasyonel kararlılıkları

### 4.3. Üretilen hücrelerin maliyet analizi

Kararlılık ek olarak, maliyet de PGH'lerinin ticarilemesi yolunda önemli faktörlerden biridir. Özellikle hücre üretim maliyetinin büyük bir kısmının spiro-OMeTAD HTL filminden kaynakladığı düşünülmüşse alternatif malzemelerin maliyet avantajına sahip olup olmadığı sorusu da önemli bir araştırma konusu olmaktadır. Tez çalışması kapsamında üretilen inorganik HTL tabanlı hücrelerin spiro-OMeTAD tabanlı hücre ile kıyaslanabilir verim ve üstün kararlılık performanslarına ek olarak maliyet avantajını vurgulamak amacıyla yaklaşık maliyet analizi de yapılmıştır (Tablo 4.9). Benzer bazı diğer malzemeleri ve üretim koşulları sebebiyle yalnızca CCO içeren çözeltinin spiro-OMeTAD HTL çözeltisi ile kıyaslanması yapılmıştır. Bu maliyet karşılaştırması için güç maliyeti, enerji tüketimi v.b. gibi diğer harcamalar göz önüne alınmadan yapılmış olup kullanılan kimyasal malzemeler için Sigma-Aldrich firması referans alınmıştır.

Tez çalışmasının deneysel kısmında detaylı olarak verildiği gibi ilgili HTL çözeltilerini elde etmek için kullanılan bazı diğer malzemelerinin miktarları Tablo 4.9'da paylaşılmıştır. 90 mg spiro-O-MeTAD tozunun 1 mL klorobenzen çözücüsünde çözülmesiyle elde edilen spiro-O-MeTAD çözeltisi ile yaklaşık olarak 25 adet hücre üretilmektedir. Bu da hücre başına spiro-O-MeTAD HTL maliyetinin yaklaşık 1.4 € civarında olduğunu ifade etmektedir. Öte yandan, yaklaşık 1.8 g CCO tozunu elde etmek için bazı diğer malzemeleri ve geri yıkama süreçleri dahil toplamda 17.34 € değerinde bir maliyet gereklidir. CCO çözeltisinin 10 mg/mL optimum konsantrasyonda hazırlandığı göz önünde bulundurulduğunda elde edilen toz miktarı ile 180 mL çözelti

hazırlanabilmekte ve yaklaşık 4500 adet hücre üretilebilmektedir. Bu da CCO HTL malzemesi için hücre başına maliyetin yaklaşık 0.004 € civarında yani yaklaşık 350 kat daha ucuz olduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak PGH'lerinin üretim maliyeti Si tabanlı hücreler ile kıyaslandığında hücre/modül başında kat be kat ucuz olsa da; kendi içerisinde üretim maliyetinin çok ciddi bir kısmını spiro-O-MeTAD tabakası oluşturmaktadır. Ancak hem bu tez çalışmasında hem de literatürde inorganik HTL tabanlı malzemeler için rapor edilen maliyet oranları göz önünde bulundurulduğunda uygun bir inorganik HTL malzemesinin zaten avantajlı olan PGH'lerini ticari olarak üretme yolunda çok daha cazip kılacaktır.

**Tablo 4.9.** Spiro-OMeTAD ve CCO HTL malzemeleri için yaklaşık maliyet karşılaştırması

HTL	Malzemeler	Kullanılan Miktar	Maliyet (€)	Çözelti Miktarı	Hücre Sayısı (adet)	Hücre Başına Maliyet (€)
Spiro-O-MeTAD	Spiro-O-MeTAD	90 mg	34.15	1 ml	25	1.39
	CB	1 ml	0.24			
	Li-TFSI (ACN)	20.6 µl	0.09			
	tBP	35.6 µl	0.12			
	Toplam			34.60 €		
CCO	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.75 g	2.41	1.8 g	4500	0.004
	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.08 g	8.65			
	NaOH	8 g	0.33			
	DIW	100 ml	0.20			
	HCl	50 ml	1.92			
	Etanol	50 ml	3.83			
	Toplam					



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu bölümde tez çalışması kapsamında elde edilen bulguların genel bir de erlendirmesinin yapıldığı sonuçlar ve bu alanda çalışan bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine çeşitli önerilerin paylaşıldığı öneriler bölümleri yer almaktadır.

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında perovskit hücre mimarisinde HTL olarak kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinin yüksek maliyet, kararlılık problemi gibi olumsuz yönlerini bertaraf etmek amacıyla ile hidrotermal yöntemle elde edilen inorganik delafosit malzemelerin n-i-p konfügurasyonlu hücre mimarisinde HTL olarak kullanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda üretilen CCO ve CFO malzemelerinin HTL malzemesi olarak kullanılabilirliğini test etmek amacıyla enerji seviyelerinin belirlenmesi, su temas açısı ölçümleri, pürüzlülük değerleri ve mobilite ölçümleri gibi çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Çeşitli optimizasyon çalışmaları neticesinde delafosit malzemeler kullanılarak elde edilen güneş hücrelerinin fotovoltaiik karakterizasyonları da tamamlanmış ve kabul edilebilir derecede iyi verim değerleri elde edilmiştir. CCO ve CFO HTL tabanlı hücreler için sırasıyla %16.7 ve %15.5 olarak ölçülen verim değerlerinin gerek tez çalışması kapsamında üretilen spiro-OMeTAD HTL tabanlı hücre (%19.4) ile gerekse literatürde rapor edilen inorganik HTL tabanlı çalışmaların büyük bir çoğunluğu ile kıyaslanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Optimizasyon sonuçları değerlendirildiğinde HTL filmin yüzey kalitesinin hücre performansı üzerinde çok önemli etkileri olduğu ve çözelti konsantrasyonu, dönme hızı, kat sayısı, tane boyutu ve kullanılan çözücü türü gibi parametrelerin iyi verimlilik sunan hücre elde etmek için göz önünde bulundurulması gerektiği; tüm bu parametrelerin arayüzey durumları, rekombinasyon oranı ve yük iletim kinetiği üzerinde önemli etkileri olduğu sonucuna varılmıştır.

Elde edilen verim değerlerinin yanısıra inorganik HTL tabanlı hücrelerin raf-ömrü ve operasyonel artılar altında ölçülen kararlılık testlerinin beklenildiği gibi spiro-OMeTAD'a göre çok daha iyi sonuçlar vermesi zamana ve çeşitli faktörlere (nem, ılk, ortam gibi) bağlı olarak delafosit malzemelerinin perovskit hücrelerin ticarilemesi

yolunda önemli bir engel olan kararlılık problemine çözüm getirecek malzemeler olabileceği sonucuna varılmıştır.

Yine bu hücre türünün ticarilemesi yolunda önemli engellerden biri olan spiro-OMeTAD malzemesinin maliyet probleminin yaklaşık 350 kat daha ucuza elde edilebilme potansiyeli sunan ilgili delafosit malzemeler ile çözülebileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, inorganik delafosit malzemelerin, üretim süreçlerinin geliştirilmesiyle ticarilemesi yolundaki birçok engeli ortadan kaldıracak bir potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

## 5.2. Öneriler

Son yıllarda kolay üretim süreci, ayarlanabilir opto-elektronik özellikler ve yüksek performansları ile fotovoltaik hücreler arasında dikkate değer gelişmelerin rapor edildiği perovskit hücrelerin ticarilemesinin önündeki en büyük engellerden biri kullanılan spiro-OMeTAD malzemesinden kaynaklı kararlılık ve maliyet problemleridir. Bu noktada katkı maddesi içermeyen inorganik karakterli alternatif HTL malzemelerinin geliştirilmesi ve hücre mimarisine uygulanarak mevcut problemlerin çözülmesi, perovskit hücrelerin ticarileme potansiyelinin pratik dönüşmesi açısından oldukça önemlidir.

Bu tez çalışması ülkemizde perovskit güneş hücreleri alanında yayımlanan ilk doktora tezlerinden biri olması bakımından büyük önem taşımakta olup, rapor edilen tüm bulguların bu alanda çalışan/çalışacak bilim insanlarına/lisansüstü öğrencilerine bir nebze de olsa ışık tutması temenni edilmektedir. Bu kapsamda elde edilen bulgulara ek olarak aşağıda verilen önerilerin de dikkate alınmasının yeni projelerin oluşumuna öncülük edeceği ve mevcut projelerin de gelişimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen bulgularda da net bir şekilde görüldüğü gibi inorganik karakterli HTL malzemelerinin gerek tane boyutu ve kristal yapısı gerekse üretim süreçlerine bağlı olarak arayüzey problemlerine sebep olduğu görülmektedir. Bu ve benzeri sorunlardan kaçınmak amacıyla önerilen HTL malzemelerinin perovskit yüzeyine büyütülmesinde atomik tabaka biriktirme (ALD), fiziksel buhar depolama (PVD) gibi vakum teknolojilerinin kullanılması ile arayüzey problemlerinin minimize edilmesi mümkündür.

Çe itli katkıları ile elektriksel özelliklerin iyile tirilmesi ya da çe itli ba layıcılar ile yüzey sorunlarının minimize edilmesi de mevcut problemlerin çözümünde ve yüksek performanslı hücrelerin elde edilmesinde katkı sa layacak yollardan sayılabilir.

Kuru-hava / dı ortam raf-ömrü ve/veya operasyonel kararlılık testlerine ek olarak önerilen HTL malzemelerinin ısıl kararlılıklarının da test edilmesi rapor edilen çalı manın kalitesi açısından önemli bir parametre olarak sayılabilir.

Kararlılık probleminin çözümünde kullanılabilecek bir di er yöntem de mühürleme (encapsulation) yöntemidir. Üretilen hücrelerin uygun mühürleme malzemeleri ile mühürlenerek uzun dönem aygıt kararlılı ına katkı sa lanması olasıdır. Mühürleme alanında geli tirilecek yeni yöntemlerin/malzemelerin perovskit hücre alanında önemli bir eksik oldu undan bu konuda yeni yöntemlerin/malzemelerin geli tirilmesi önerilmektedir.

Hem tez çalı masında sunulan malzemeler hem de alternatif inorganik malzemelerin perovskit-HTL çözücü etkile iminden olumsuz etkilenmesini önlemek amacıyla önerilen malzemelerin p-i-n yapılı ters (inverted) güne hücresi mimarisinde de denenerek yüksek hücre performansına sahip kararlı hücrelerin elde edilmesi olasıdır.

## KAYNAKÇA

- Abdi-Jalebi, M., Pazoki, M., Philippe, B., Dar, M. I., Alsari, M., Sadhanala, A., Dityitini, G., Imani, R., Lilliu, S., Kullgren, J., Rensmo, H., Gratzel, M., Friend, R. H. (2018). Doping of lead halide perovskites incorporating monovalent cations. *Acs Nano*, 12, (7), 7301-7311.
- Akin, S., Gulen, M., Sayin, S., Azak, H., Yildiz, H. B., Sonmezoglu, S. (2016). Modification of photoelectrode with thiol-functionalized calix[4]arenes as interface energy barrier for high efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 307, 796-805.
- Akin, S., Erol, E. ve Sonmezoglu, S. (2017). Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping. *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.
- Akin, S., Liu, Y., Dar, M. I., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Turan, S., Sonmezoglu, S. (2018a). Hydrothermally processed CuCrO<sub>2</sub> nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (41), 20327-20337.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2018). *Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer in third generation solar cells*, Amsterdam: Elsevier.
- Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J. H., Sonmezoglu, S. (2018b). Insight into interface engineering at TiO<sub>2</sub>/dye through molecularly functionalized Caf1 biopolymer. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, (2), 1825-1836.
- Ameen, S., Rub, M. A., Kosa, S. A., Alamry, K. A., Akhtar, M. S., Shin, H. S., Seo, H. K., Asiri, A. M., Nazeeruddin, M. K. (2016). Perovskite solar cells: Influence of hole transporting materials on power conversion efficiency. *Chemsuschem*, 9, (1), 10-27.
- Annual Energy Outlook. (2017). *Annual Energy Outlook 2017 with projections to 2050*. AEO2017, Washington: U.S. Energy Information Administration.
- Aristidou, N., Sanchez-Molina, I., Chotchuangchutchaval, T., Brown, M., Martinez, L., Rath, T., Haque, S. A. (2015). The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angewandte Chemie-International Edition*, 54, (28), 8208-8212.

- Arora, N., Dar, M. I., Hinderhofer, A., Pellet, N., Schreiber, F., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2017). Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. *Science*, 358, (6364), 768-771.
- Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Terzi, B., Mutlu, S., Sonmezoglu, S. (2016). An effective approach for high-efficiency photoelectrochemical solar cells by using bifunctional DNA molecules modified photoanode. *Advanced Functional Materials*, 26, (47), 8776-8783.
- Bashi, A., Shukla, S., Lew, J. H., Shukla, S., Bruno, A., Gupta, D., Baikie, T., Patidar, R., Akhter, Z., Priyadarshi, A., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G. (2018). Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials for efficient and stable large area carbon-based printed perovskite solar cells. *Nanoscale*, 10, (5), 2341-2350.
- Beilsten-Edmands, J., Eperon, G. E., Johnson, R. D., Snaith, H. J., Radaelli, P. G. (2015). Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite-based photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 106, (17), 173502.
- Bergmann, V. W., Weber, S. A. L., Ramos, F. J., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Li, D., Domanski, A. L., Lieberwirth, I., Ahmad, S., Berger, R. (2014). Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nature Communications*, 5, 5001.
- Bi, C., Wang, Q., Shao, Y. C., Yuan, Y. B., Xiao, Z. G., Huang, J. S. (2015). Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6, 7747.
- Bi, D. Q., Moon, S. J., Haggman, L., Boschloo, G., Yang, L., Johansson, E. M. J., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Hagfeldt, A. (2013). Using a two-step deposition technique to prepare perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) for thin film solar cells based on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> mesostructures. *Rsc Advances*, 3, (41), 18762-18766.
- Bi, D. Q., Li, X., Milic, J. V., Kubicki, D. J., Pellet, N., Luo, J. S., Lagrange, T., Mettraux, P., Emsley, L., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2018). Multifunctional molecular modulators for perovskite solar cells with over 20% efficiency and high operational stability. *Nature Communications*, 9, (1), 4482.
- Cao, Y. M., Saygili, Y., Ummadisingu, A., Teuscher, J., Luo, J. S., Pellet, N., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Freitag, M., Hagfeldt, A., Gratzel, M. (2017).

- 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials. *Nature Communications*, 8, 15390.
- Chang, C. Y., Tsai, B. C., Hsiao, Y. C., Lin, M. Z., Meng, H. F. (2019). Solution-processed conductive interconnecting layer for highly-efficient and long-term stable monolithic perovskite tandem solar cells. *Nano Energy*, 55, 354-367.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. ve Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25, (5), 676-677.
- Chen, H. Y. ve Wu, J. H. (2012). Transparent conductive CuFeO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel processing. *Applied Surface Science*, 258, (11), 4844-4847.
- Christians, J. A., Fung, R. C. M. ve Kamat, P. V. (2014). An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (2), 758-764.
- Chu, Z. D., Yang, M. J., Schulz, P., Wu, D., Ma, X., Seifert, E., Sun, L. Y., Li, X. Q., Zhu, K., Lai, K. J. (2017). Impact of grain boundaries on efficiency and stability of organic-inorganic trihalide perovskites. *Nature Communications*, 8, 2230.
- Coyle, E. D. ve Simmons, R. A. (2014). *Understanding the global energy crisis*, Indiana: Purdue University Press.
- Crepelliere, J., Popa, P. L., Bahlawane, N., Leturcq, R., Werner, F., Siebentritt, S., Lenoble, D. (2016). Transparent conductive CuCrO<sub>2</sub> thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: Up-scalable process technology for an improved transparency/conductivity trade-off. *Journal of Materials Chemistry C*, 4, (19), 4278-4287.
- Deng, Z. H., Fang, X. D., Wu, S. Z., Zhao, Y. P., Dong, W. W., Shao, J. Z., Wang, S. M. (2013). Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 658-662.
- Dong, Y. C., Cao, C. W., Chui, Y. S., Zapien, J. A. (2014). Facile hydrothermal synthesis of CuFeO<sub>2</sub> hexagonal platelets/rings and graphene composites as anode materials for lithium ion batteries. *Chemical Communications*, 50, (70), 10151-10154.
- Dunlap-Shohl, W. A., Daunis, T. B., Wang, X. M., Wang, J., Zhang, B. Y., Barrera, D., Yan, Y. F., Hsu, J. W. P., Mitzi, D. B. (2018). Room-temperature fabrication of a delafossite CuCrO<sub>2</sub> hole transport layer for perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (2), 469-477.

- Eames, C., Frost, J. M., Barnes, P. R. F., O'Regan, B. C., Walsh, A., Islam, M. S. (2015). Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 6, 7497.
- Elseman, A. M., Sharmoukh, W., Sajid, S., Cui, P., Ji, J., Dou, S. Y., Wei, D., Huang, H., Xi, W. K., Chu, L. H., Li, Y. F., Jiang, B., Li, M. C. (2018). Superior stability and efficiency over 20% perovskite solar cells achieved by a novel molecularly engineered rutin-AgNPs/thiophene copolymer. *Advanced Science*, 5, (11), 1800568.
- Ge, Q. Q., Shao, J. Y., Ding, J., Deng, L. Y., Zhou, W. K., Chen, Y. X., Ma, J. Y., Wan, L. J., Yao, J. N., Hu, J. S., Zhong, Y. W. (2018). A two-dimensional hole-transporting material for high-performance perovskite solar cells with 20% average efficiency. *Angewandte Chemie-International Edition*, 57, (34), 10959-10965.
- Grancini, G., Kandada, A. R. S., Frost, J. M., Barker, A. J., De Bastiani, M., Gandini, M., Marras, S., Lanzani, G., Walsh, A., Petrozza, A. (2015). Role of microstructure in the electron-hole interaction of hybrid lead halide perovskites. *Nature Photonics*, 9, (10), 695-701.
- Grancini, G., Roldan-Carmona, C., Zimmermann, I., Mosconi, E., Lee, X., Martineau, D., Narbey, S., Oswald, F., De Angelis, F., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2017). One-year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering. *Nature Communications*, 8, 15684.
- Green, M. A. ve Ho-Baillie, A. (2017). Perovskite solar cells: The birth of a new era in photovoltaics. *Acs Energy Letters*, 2, (4), 822-830.
- Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J., Snaith, H. J. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14, (10), 5561-5568.
- Han, M. J., Jiang, K., Zhang, J. Z., Yu, W. L., Li, Y. W., Hu, Z. G., Chu, J. H. (2012). Structural, electronic band transition and optoelectronic properties of delafossite  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) solid solution films grown by the sol-gel method. *Journal of Materials Chemistry*, 22, (35), 18463-18470.
- Ito, S., Tanaka, S., Vahlman, H., Nishino, H., Manabe, K., Lund, P. (2014). Carbon-double-bond-free printed solar cells from  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$ : Structural control and photoaging effects. *Chemphyschem*, 15, (6), 1194-1200.

- Jeon, N. J., Lee, J., Noh, J. H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M., Seok, S. I. (2013). Efficient inorganic organic hybrid perovskite solar cells based on pyrene arylamine derivatives as hole-transporting materials. *Journal of the American Chemical Society*, 135, (51), 19087-19090.
- Jeon, N. J., Na, H., Jung, E. H., Yang, T. Y., Lee, Y. G., Kim, G., Shin, H. W., Seok, S. I., Lee, J., Seo, J. (2018). A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nature Energy*, 3, (8), 682-689.
- Jeong, S., Seo, S. ve Shin, H. (2018). P-type  $\text{CuCrO}_2$  particulate films as the hole transporting layer for  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 8, (49), 27956-27962.
- Jiang, T. F., Bujoli-Doeuff, M., Farre, Y., Blart, E., Pellegrin, Y., Gautron, E., Boujtita, M., Cario, L., Odobel, F., Jobic, S. (2016). Copper borate as a photocathode in p-type dye sensitized solar cells. *Rsc Advances*, 6, (2), 1549-1553.
- Jiang, X. Q., Yu, Z., Zhang, Y. C., Lai, J. B., Li, J. J., Gurzadyan, G. G., Yang, X. C., Sun, L. C. (2017). High-performance regular perovskite solar cells employing low-cost poly(ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting material. *Scientific Reports*, 7, 42564.
- Jin, X., Lei, X. Y., Wu, C. Y., Jiang, G. S., Liu, W. F., Zeng, H. L., Chen, T., Zhu, C. F. (2017).  $\text{Cu}_{2-x}\text{GeS}_3$ : A new hole transporting material for stable and efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, (37), 19884-19891.
- Kaya, I. C., Sevindik, M. A. ve Akyildiz, H. (2016). Characteristics of Fe- and Mg-doped  $\text{CuCrO}_2$  nanocrystals prepared by hydrothermal synthesis. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 27, (3), 2404-2411.
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. (2018). Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized  $\text{CuCrO}_2$  delafossite oxide as photocathode. *Solar Energy*, 169, 196-205.
- Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131, (17), 6050-6051.
- Krishnamoorthy, T., Fu, K. W., Boix, P. P., Li, H. R., Koh, T. M., Leong, W. L., Powar, S., Grimsdale, A., Gratzel, M., Mathews, N., Mhaisalkar, S. G. (2014). A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (18), 6305-6309.



- Kwon, Y. S., Lim, J., Yun, H. J., Kim, Y. H., Park, T. (2014). A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy & Environmental Science*, 7, (4), 1454-1460.
- La-o-vorakiat, C., Salim, T., Kadro, J., Khuc, M. T., Haselsberger, R., Cheng, L., Xia, H. X., Gurzadyan, G. G., Su, H. B., Lam, Y. M., Marcus, R. A., Michel-Beyerle, M. E., Chia, E. E. M. (2015). Elucidating the role of disorder and free-carrier recombination kinetics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite films. *Nature Communications*, 6, 7903.
- Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338, (6107), 643-647.
- Lei, F. C., Sun, Y. F., Liu, K. T., Gao, S., Liang, L., Pan, B. C., Xie, Y. (2014). Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (19), 6826-6829.
- Li, M. H., Hsu, C. W., Shen, P. S., Cheng, H. M., Chi, Y., Chen, P., Guo, T. F. (2015a). Novel spiro-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 51, (85), 15518-15521.
- Li, Y., Zhu, J., Huang, Y., Wei, J. F., Liu, F., Shao, Z. P., Hu, L. H., Chen, S. H., Yang, S. F., Tang, J. W., Yao, J. X., Dai, S. Y. (2015b). Efficient inorganic solid solar cells composed of perovskite and PbS quantum dots. *Nanoscale*, 7, (21), 9902-9907.
- Li, Y., Xu, Z., Zhao, S. L., Qiao, B., Huang, D., Zhao, L., Zhao, J., Wang, P., Zhu, Y. Q., Li, X. G., Liu, X. C., Xu, X. R. (2016). Highly efficient p-i-n perovskite solar cells utilizing novel low-temperature solution-processed hole transport materials with linear pi-conjugated structure. *Small*, 12, (35), 4902-4908.
- Liu, J., Wu, Y. Z., Qin, C. J., Yang, X. D., Yasuda, T., Islam, A., Zhang, K., Peng, W. Q., Chen, W., Han, L. Y. (2014). A dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7, (9), 2963-2967.

- Liu, N., Zong, X. P., Wang, Z. H., Cui, T. Q., Liang, M., Zhang, Y., Xue, S. (2019). LiTFSI/TBP-free hole transport materials with nonlinear pi-conjugation for efficient inverted perovskite solar cells. *Electrochimica Acta*, 296, 283-293.
- Liu, Z. H., Zhang, M., Xu, X. B., Bu, L. L., Zhang, W. J., Li, W. H., Zhao, Z. X., Wang, M. K., Cheng, Y. B., He, H. S. (2015). P-type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells. *Dalton Transactions*, 44, (9), 3967-3973.
- Loper, P., Moon, S. J., de Nicolas, S. M., Niesen, B., Ledinsky, M., Nicolay, S., Bailat, J., Yum, J. H., De Wolf, S., Ballif, C. (2015). Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, (3), 1619-1629.
- Luo, D. Y., Yang, W. Q., Wang, Z. P., Sadhanala, A., Hu, Q., Su, R., Shivanna, R., Trindade, G. F., Watts, J. F., Xu, Z. J., Liu, T. H., Chen, K., Ye, F. J., Wu, P., Zhao, L. C., Wu, J., Tu, Y. G., Zhang, Y. F., Yang, X. Y., Zhang, W., Friend, R. H., Gong, Q. H., Snaith, H. J., Zhu, R. (2018). Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Science*, 360, (6396), 1442-1446.
- Luo, Y. Q., Gamliel, S., Nijem, S., Aharon, S., Holt, M., Stripe, B., Rose, V., Bertoni, M. I., Etgar, L., Fenning, D. P. (2016). Spatially heterogeneous chlorine incorporation in organic-inorganic perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*, 28, (18), 6536-6543.
- Luque, A. ve Hegedus, S. (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Ma, L., Hao, F., Stoumpos, C. C., Phelan, B. T., Wasielewski, M. R., Kanatzidis, M. G. (2016). Carrier diffusion lengths of over 500 nm in lead-free perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> films. *Journal of the American Chemical Society*, 138, (44), 14750-14755.
- Maciejczyk, M., Ivaturi, A. ve Robertson, N. (2016). SFX as a low-cost 'spiro' hole-transport material for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, (13), 4855-4863.
- Marchioro, A., Teuscher, J., Friedrich, D., Kunst, M., Van de Krol, R., Moehl, T., Gratzel, M., Moser, J. E. (2014). Unravelling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8, (3), 250-255.

- Marronnier, A., Roma, G., Boyer-Richard, S., Pedesseau, L., Jancu, J. M., Bonnassieux, Y., Katan, C., Stoumpos, C. C., Kanatzidis, M. G., Even, J. (2018). Anharmonicity and disorder in the black phases of cesium lead iodide used for stable inorganic perovskite solar cells. *Acs Nano*, 12, (4), 3477-3486.
- Matteocci, F., Razza, S., Di Giacomo, F., Casaluci, S., Mincuzzi, G., Brown, T. M., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Di Carlo, A. (2014). Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: A route towards the up-scaling process. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (9), 3918-3923.
- McGee, C. W. ve Wilson, R. G. (1989). *Secondary ion mass spectrometry: A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis*, New York: Wiley.
- Mihailetchi, V. D., Wildeman, J. ve Blom, P. W. M. (2005). Space-charge limited photocurrent. *Physical Review Letters*, 94, (12), 126602.
- Miyata, A., Mitioglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J. T. W., Stranks, S. D., Snaith, H. J., Nicholas, R. J. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11, (7), 582-594.
- Nattestad, A., Zhang, X. L., Bach, U., Cheng, Y. B. (2011). Dye-sensitized CuAlO<sub>2</sub> photocathodes for tandem solar cell applications. *Journal of Photonics for Energy*, 1, (1), 011103.
- Nejand, B. A., Ahmadi, V., Gharibzadeh, S., Shahverdi, H. R. (2016). Cuprous oxide as a potential low-cost hole-transport material for stable perovskite solar cells. *Chemsuschem*, 9, (3), 302-313.
- Niu, G. D., Guo, X. D. ve Wang, L. D. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (17), 8970-8980.
- Nuclear Energy Series, I. (2017). *Industrial applications of nuclear energy*. NP-T-4.3, Vienna: IAEA Publishing.
- Oregan, B. ve Gratzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, (6346), 737-740.
- Parsch, J. ve Engels, J. W. (2002). C-F center dot center dot center dot H-C hydrogen bonds in ribonucleic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 124, (20), 5664-5672.

- Pazoki, M., Jacobsson, T. J., Cruz, S. H. T., Johansson, M. B., Imani, R., Kullgren, J., Hagfeldt, A., Johansson, E. M. J., Edvinsson, T., Boschloo, G. (2017). Photon energy-dependent hysteresis effects in lead halide perovskite materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 121, (47), 26180-26187.
- Pham, H. D., Do, T. T., Kim, J., Charbonneau, C., Manzhos, S., Feron, K., Tsoi, W. C., Durrant, J. R., Jain, S. M., Sonar, P. (2018). Molecular engineering using an anthanthrone dye for low-cost hole transport materials: A strategy for dopant-free, high-efficiency, and stable perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 8, (16), 1703007.
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352, (6283), 307-316.
- Prentiss, M. (2015). *Energy revolution: The physics and the promise of efficient technology*, Harvard: Belknap Press.
- Qin, P., Kast, H., Nazeeruddin, M. K., Zakeeruddin, S. M., Mishra, A., Bauerle, P., Gratzel, M. (2014a). Low band gap S,N-heteroacene-based oligothiophenes as hole-transporting and light absorbing materials for efficient perovskite-based solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7, (9), 2981-2985.
- Qin, P., Paek, S., Dar, M. I., Pellet, N., Ko, J., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K. (2014b). Perovskite solar cells with 12.8% efficiency by using conjugated quinolinoacridine based hole transporting material. *Journal of the American Chemical Society*, 136, (24), 8516-8519.
- Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. (2014c). Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature Communications*, 5, 3834.
- Qiu, X. Q., Liu, M., Sunada, K., Miyauchi, M., Hashimoto, K. (2012). A facile one-step hydrothermal synthesis of rhombohedral CuFeO<sub>2</sub> crystals with antivirus property. *Chemical Communications*, 48, (59), 7365-7367.
- Rao, H. X., Sun, W. H., Ye, S. Y., Yan, W. B., Li, Y. L., Peng, H. T., Liu, Z. W., Bian, Z. Q., Huang, C. H. (2016). Solution-processed CuS NPs as an inorganic hole-selective contact material for inverted planar perovskite solar cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8, (12), 7800-7805.

- Roose, B., Johansen, C. M., Dupraz, K., Jaouen, T., Aebi, P., Steiner, U., Abate, A. (2018). A Ga-doped SnO<sub>2</sub> mesoporous contact for UV stable highly efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, (4), 1850-1857.
- Saliba, M., Matsui, T., Domanski, K., Seo, J. Y., Ummadisingu, A., Zakeeruddin, S. M., Correa-Baena, J. P., Tress, W. R., Abate, A., Hagfeldt, A., Gratzel, M. (2016a). Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, 354, (6309), 206-209.
- 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., Gratzel, M. (2016b). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 9, (6), 1989-1997.
- Seo, J. Y., Kim, H. S., Akin, S., Stojanovic, M., Simon, E., Fleischer, M., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2018). Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, (10), 2985-2992.
- Shockley, W. ve Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510-519.
- Sivula, K. ve Van de Krol, R. (2016). Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 1, (2), 15010.
- Stranks, S. D., Eperon, G. E., Grancini, G., Menelaou, C., Alcocer, M. J. P., Leijtens, T., Herz, L. M., Petrozza, A., Snaith, H. J. (2013). Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 342, (6156), 341-344.
- Sum, T. C. ve Mathews, N. (2014). Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 7, (8), 2518-2534.
- Sundstrom, V. (2010). Nanostructured materials for solar energy conversion: The primary steps for light to charge. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 240, 1-2.
- Teimouri, R. ve Mohammadpour, R. (2018). Potential application of CuSbS<sub>2</sub> as the hole transport material in perovskite solar cell: A simulation study. *Superlattices and Microstructures*, 118, 116-122.

- Turren-Cruz, S. H., Hagfeldt, A. ve Saliba, M. (2018). Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*, 362, (6413), 449-453.
- Wagner, L., Chacko, S., Mathiazhagan, G., Mastroianni, S., Hinsch, A. (2018). High photovoltage of 1 V on a steady-state certified hole transport layer-free perovskite solar cell by a molten-salt approach. *Acs Energy Letters*, 3, (5), 1122-1127.
- Wang, M. H., Jiang, X. Q., Bian, J. M., Feng, Y. L., Wang, C., Huang, Y., Zhang, Y. D., Shi, Y. T. (2019). High-performance and stable mesoporous perovskite solar cells via well-crystallized  $\text{FA}_{(0.85)}\text{MA}_{(0.15)}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_{(3)}$ . *Acs Applied Materials & Interfaces*, 11, (3), 2989-2996.
- Wang, Q., Bi, C. ve Huang, J. S. (2015). Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells. *Nano Energy*, 15, 275-280.
- Wang, S., Huang, Z. H., Wang, X. F., Li, Y. M., Gunther, M., Valenzuela, S., Parikh, P., Cabrerros, A., Xiong, W., Meng, Y. S. (2018). Unveiling the role of tBP-LiTFSI complexes in perovskite solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 140, (48), 16720-16730.
- Wu, C. G., Chiang, C. H., Tseng, Z. L., Nazeeruddin, M. K., Hagfeldt, A., Gratzel, M. (2015a). High efficiency stable inverted perovskite solar cells without current hysteresis. *Energy & Environmental Science*, 8, (9), 2725-2733.
- Wu, Q. L., Xue, C., Li, Y., Zhou, P. C., Liu, W. F., Zhu, J., Dai, S. Y., Zhu, C. F., Yang, S. F. (2015b). Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a low-cost inorganic hole-transporting material for high-efficiency perovskite solar cells. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7, (51), 28466-28473.
- Wurfel, P. (1982). The chemical-potential of radiation. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 15, (18), 3967-3985.
- Xiao, J. Y., Han, L. Y., Zhu, L. F., Lv, S. T., Shi, J. J., Wei, H. Y., Xu, Y. Z., Dong, J., Xu, X., Xiao, Y., Li, D. M., Wang, S. R., Luo, Y. H., Li, X. G., Meng, Q. B. (2014). A thin pristine non-triarylamine hole-transporting material layer for efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 4, (62), 32918-32923.
- Xing, G. C., Mathews, N., Sun, S. Y., Lim, S. S., Lam, Y. M., Gratzel, M., Mhaisalkar, S., 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, D. H., Xu, Z., Zeng, X. W., Zhang, W. J., Chen, W., Xu, X. B., Wang, M. K., Cheng, Y. B. (2012). Hydrothermal synthesis of ultrasmall CuCrO<sub>2</sub> nanocrystal alternatives to NiO nanoparticles in efficient p-type dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22, (47), 24760-24768.
- Xiong, D. H., Qi, Y. K., Li, X. W., Liu, X. X., Tao, H. Z., Chen, W., Zhao, X. J. (2015). Hydrothermal synthesis of delafossite CuFeO<sub>2</sub> crystals at 100 degrees C. *Rsc Advances*, 5, (61), 49280-49286.
- Xiong, L. B., Qin, M. C., Chen, C., Wen, J., Yang, G., Guo, Y. X., Ma, J. J., Zhang, Q., Qin, P. L., Li, S. Z., Fang, G. J. (2018). Fully high-temperature-processed SnO<sub>2</sub> as blocking layer and scaffold for efficient, stable, and hysteresis-free mesoporous perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 28, (10), 1706276.
- Xu, B., Bi, D. Q., Hua, Y., Liu, P., Cheng, M., Gratzel, M., Kloo, L., Hagfeldt, A., Sun, L. C. (2016). A low-cost spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based hole transport material for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9, (3), 873-877.
- Xu, X. B., Cui, J., Han, J. B., Zhang, J. P., Zhang, Y. B., Luan, L., Alemu, G., Wang, Z., Shen, Y., Xiong, D. H., Chen, W., Wei, Z. H., Yang, S. H., Hu, B., Cheng, Y. B., Wang, M. K. (2014). Near field enhanced photocurrent generation in p-type dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*, 4, 3961.
- Yadav, P., Dar, M. I., Arora, N., Alharbi, E. A., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M. (2017). The role of rubidium in multiple-cation-based high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 29, (40), 1701077.
- Yan, J. F. ve Saunders, B. R. (2014). Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer: Fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 4, (82), 43286-43314.
- Yang, L. Y., Cai, F. L., Yan, Y., Li, J. H., Liu, D., Pearson, A. J., Wang, T. (2017). Conjugated small molecule for efficient hole transport in high-performance p-i-n type perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 27, (31), 1702613.
- Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348, (6240), 1234-1237.
- You, J. B., Meng, L., Song, T. B., Guo, T. F., Yang, Y., Chang, W. H., Hong, Z. R., Chen, H. J., Zhou, H. P., Chen, Q., Liu, Y. S., De Marco, N., Yang, Y. (2016). Improved

- air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology*, 11, (1), 75-81.
- Yu, M. Z., Draskovic, T. I. ve Wu, Y. Y. (2014). Understanding the crystallization mechanism of delafossite  $\text{CuGaO}_2$  for controlled hydrothermal synthesis of nanoparticles and nanoplates. *Inorganic Chemistry*, 53, (11), 5845-5851.
- Yu, W. L., Li, F., Wang, H., Alarousu, E., Chen, Y., Lin, B., Wang, L. F., Hedhili, M. N., Li, Y. Y., Wu, K. W., Wang, X. B., Mohammed, O. F., Wu, T. (2016). Ultrathin  $\text{Cu}_2\text{O}$  as an efficient inorganic hole transporting material for perovskite solar cells. *Nanoscale*, 8, (11), 6173-6179.
- Zang, H. (2012). *Magnetic, optical and dielectric effects on photovoltaic processes in organic solar cells*. Doktora Tezi. Knoxville: The University of Tennessee.
- Zhang, H., Wang, H., Chen, W., Jen, A. K. Y. (2017a).  $\text{CuGaO}_2$ : A promising inorganic hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 29, (8), 1604984.
- Zhang, J. B., Xu, B., Yang, L., Ruan, C. Q., Wang, L. Q., Liu, P., Zhang, W., Vlachopoulos, N., Kloo, L., Boschloo, G., Sun, L. C., Hagfeldt, A., Johansson, E. M. J. (2018). The importance of pendant groups on triphenylamine-based hole transport materials for obtaining perovskite solar cells with over 20% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 8, (2), 1701209.
- Zhang, L. (2017). *Device physics of perovskite solar cells*. Doktora Tezi. Iowa: Iowa State University.
- Zhang, W., Liu, P., Sadollahkhani, A., Li, Y. Y., Zhang, B. A. B. A., Zhang, F. G., Safdari, M., Hao, Y., Hua, Y., Kloo, L. (2017b). Investigation of triphenylamine (TPA)-based metal complexes and their application in perovskite solar cells. *Acs Omega*, 2, (12), 9231-9240.
- Zhao, Y. X. ve Zhu, K. (2014). Optical bleaching of perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  through room-temperature phase transformation induced by ammonia. *Chemical Communications*, 50, (13), 1605-1607.
- Zheng, L. L., Chung, Y. H., Ma, Y. Z., Zhang, L. P., Xiao, L. X., Chen, Z. J., Wang, S. F., Qu, B., Gong, Q. H. (2014). A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chemical Communications*, 50, (76), 11196-11199.



- Zhou, H. P., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B., Duan, H. S., Hong, Z. R., You, J. B., Liu, Y. S., Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345, (6196), 542-546.
- Zhu, T., Deng, Z. H., Fang, X. D., Huo, Z. P., Wang, S. M., Dong, W. W., Shao, J. Z., Tao, R. H., Song, C., Wang, L. (2016). High photovoltages of CuFeO<sub>2</sub> based p-type dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 836-840.
- Zhu, Z. L., Bai, Y., Zhang, T., Liu, Z. K., Long, X., Wei, Z. H., Wang, Z. L., Zhang, L. X., Wang, J. N., Yan, F., Yang, S. H. (2014). High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells. *Angewandte Chemie-International Edition*, 53, (46), 12571-12575.
- [http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E3T7swmuRpzP3hrmOOK&search\\_mode=GeneralSearch&prID=c7a7a8b2-ede1-4b6b-9c5b-def2d5cf760](http://apps.webofknowledge.com/Search.do?product=WOS&SID=E3T7swmuRpzP3hrmOOK&search_mode=GeneralSearch&prID=c7a7a8b2-ede1-4b6b-9c5b-def2d5cf760) (Eri im Tarihi: 15.01.2019).
- <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.201812171.pdf> (Eri im Tarihi: 25.12.2018).

## ÖZGEÇM

Adı Soyadı : Seçkin Akın  
Yabancı Dil : İngilizce  
Doğum Yeri ve Yılı : Tokat-Zile / 1986  
E-Posta : seckinakin@kmu.edu.tr

### **Eğitim Geçmişi:**

- 2004-2009, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü (Lisans)
- 2009-2012, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı (Yüksek Lisans)
- 2013-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı (Doktora)
- 2017-2018, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratory of Photonics and Interfaces (Misafir Doktora Öğrencisi)

### **Mesleki Geçmişi:**

- 2011-2013, Araştırma Görevlisi, Karamanolu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü
- 2013-Halen, Araştırma Görevlisi, Karamanolu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

### **Yayımları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:**

SCI, SCI-Expanded, SSCI ve AHCI tarafından taranan dergilerde yayımlanan tam makale

Li, Y., Akin, S., Pan, L., Uchida, R., Arora, N., Milic, J.V., Hinderhofer, A., Schreiber, F., Uhl, A. R., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., Dar, M. I., Grätzel, M. (2019). Ultra-hydrophobic 3D/2D fluoroarene bilayer-based water-resistant perovskite solar cells with efficiencies exceeding 22%. Science Advances, (Basımda)

- Ñ Wanchun, X., Zaiwei, W., Dominik, J. K., Tress, W., Luo, J., Prochowicz, D., Akin, S., Lyndon, E., Jiangtao, Z., Dietler, G., Grätzel, M., Hagfeldt, A. (2019). Europium-doped CsPbI<sub>2</sub>Br for stable and highly efficient inorganic perovskite solar cells. *Joule*, 3, 205-214.
- Ñ Vidal, S., Izquierdo, M., Filippone, S., Fernandez, I., Akin, S., Seo, J. Y., Zakeeruddin, S. M., Gratzel, M., Nazario, M. (2019). Site-selective synthesis of [70]PCBM-like fullerenes: Efficient application in perovskite solar cells. *Chemistry – A European Journal*, 25, 1-6.
- Ñ Seo, J. Y., Kim, H. S., Akin, S., Stojanovic, M., Simon, E., Fleischer, M., Hagfeldt, A., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M. (2018). Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, 2985-2992.
- Ñ Akin, S., Liu, Y., Dar, M. I., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Turan, S., Sonmezoglu, S. (2018). Hydrothermally-processed CuCrO<sub>2</sub> nanoparticles as inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 20327-20337.
- Ñ Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. (2018). Highly efficient tandem photoelectrochemical solar cells using coumarin6 dye-sensitized CuCrO<sub>2</sub> delafossite oxide as photocathode. *Solar Energy*, 169, 196-205.
- Ñ Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J. H., Sonmezoglu, S. (2018). Insight into interface engineering at TiO<sub>2</sub>/dye through molecularly functionalized Caf1 biopolymer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 1825-1836.
- Ñ Akin, S., Erol, E. ve Sonmezoglu, S. (2017). Enhancing the electron transfer and band potential tuning with long-term stability of ZnO based dye-sensitized solar cells by gallium and tellurium as dual-doping. *Electrochimica Acta*, 225, 243-254.
- Ñ Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Terzi, B., Mutlu, S., Sonmezoglu, S. (2016). An effective approach for high-efficiency photoelectrochemical solar cell by using bifunctional DNA molecules modified photoanode. *Advanced Functional Materials*, 26, 8776-8783.
- Ñ Akin, S., Acikgoz, S., Gulen, M., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. (2016). Investigation of the photoinduced electron injection processes for natural dye-sensitized solar cells: The impact of anchoring groups. *RSC Advances*, 6, 85125-85134.
- Ñ Akin, S., Gulen, M., Sayin, S., Azak, H., Yildiz, H. B., Sonmezoglu, S. (2016). Modification of photoelectrode with thiol-functionalized calix[4]arenes as interface

energy barrier for high efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 307, 796-805.

- Ñ Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2015). Impact of copper-doped titanium dioxide interfacial layers on the interface-state and electrical properties of Si-based MOS devices. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, 4150-4159.
- Ñ Akin, S., Ozel, F., Kus, M., Sonmezoglu, S. (2014). Improvement in electrical performance of half-metallic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GaAs structures using pyrolyzed polymer film as buffer layer. *Philosophical Magazine*, 94, 2678-2691.
- Ñ Acikgoz, S., Ulusu, Y., Akin, S., Sonmezoglu, S., Gokce, I., nci, M. N. (2014). Photoinduced electron transfer mechanism between green fluorescent protein molecules and metal oxide nanoparticles. *Ceramics International*, 40, 2943-2951.
- Ñ Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. (2013). Improvement of physical properties of CdO thin films by Au-Ag nanoclusters codoping. *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 272-278.
- Ñ Sonmezoglu, S., Termeli, T. A., Akin, S., Askeroglu, I. (2013). Synthesis and characterization of tellurium-doped CdO nanoparticles thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 67, 97-104.
- Ñ Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2013). Current transport mechanism of antimony-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles based on MOS device. *Sensors and Actuators A*, 199, 18-23.
- Ñ Sonmezoglu, S., Tas, R., Akin, S., Can, M. (2012). Polyaniline micro-rods based heterojunction solar cell: Structural and photovoltaic properties. *Applied Physics Letters*, 101, 253301.
- Ñ Sonmezoglu, S., Akyurek, C. ve Akin, S. (2012). High-efficiency dye-sensitized solar cells using ferrocene-based electrolytes and natural photosensitizers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45, 425101.
- Ñ Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2012). Nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films: Synthesis and characterisations. *Materials Technology*, 27, 342-349.
- Ñ Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2012). High performance GaAs metal-insulator-semiconductor devices using TiO<sub>2</sub> as insulator layer. *Current Applied Physics*, 12, 1372-1377.

Alanında uluslararası yayımlanan bilimsel kitap/kitap bölümü yazarlı 1

Ñ Akin, S. ve Sonmezoglu, S. (2018). *Emerging materials for energy conversion and storage: Metal oxide nanoparticles as electron transport layer for highly efficient dye-sensitized solar cells*, 39-79. Amsterdam: Elsevier.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanmış tam makale

Ñ Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Antimon katkılı TiO<sub>2</sub>/n-Si metal-yalıtkan-yarıiletken diyodun elektriksel parametrelerinin farklı yöntemlerle belirlenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26, 25-38.

Ñ Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Kapasitans-voltaj (C-V) yöntemiyle Sb katkılı TiO<sub>2</sub> / n-Si MIS yapısının seri direnç parametresinin hesaplanması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11, (011101), 1-8.

Ñ Sonmezoglu, S. ve Akin, S. (2011). Lien-so-Nicolet yöntemiyle antimon katkılı TiO<sub>2</sub>/n-Si metal-yalıtkan-yarıiletken diyodun seri direnç de erinin belirlenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dergisi*, 13, (1), 1-13.

Ñ Akman, E. Akin, S. Karanfil, G., Sonmezoglu, S. (2013). Organik güne pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, (1), 1-30,

Ñ Unver, E., Karanfil, G., Akin, S., Sonmezoglu, S. (2013). Boya duyarlı güne pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, (1), 31-58,

Ñ Sonmezoglu, S. Koc, M. ve Akin, S. (2012). nce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 28, (5), 374-386.

Ñ Yalcin, H., Ates Sonmezoglu, O., Akin, S., Sonmezoglu, S. (2014). Ortaö retim öğrencilerinin mühendislik bilimlerine yönelik ilgileri. *The Journal of Academic Social Science Studies*, 27, 135-153.

Uluslararası kongre, sempozyum, panel, çalıştay gibi bilimsel, sanatsal toplantılarda poster/sözlü olarak sunulan ve tam/özet metin olarak yayımlanan bildiri

- Akin, S., Eczacioglu, N., Terzi, B., Ulusu, Y., Ates Sonmezoglu, O., Sonmezoglu, S. An insight into genetically modified energy-How DNA enhances

photoelectrochemical solar cells. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.

- Tekin, B., Gulen, M., S., Akin, Akman, E., Carbas, B., Ozel, F., Sonmezoglu, S. Solution Processed  $\text{Cu}_2\text{XSnS}_4$  (X= Zn, Mn, Ni, Fe, Co) Photoelectrochemical solar cells via electrochemical process free-sulphurization. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Akin, S., Erol, E., Gulen, M., Akman, E., Carbas, B., Ozel, F., Sonmezoglu, S. Synthesis of CXTS (X=  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) thin films by two-step electrodeposition and their application in DSSC as counter electrode. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- M. Gulen, E. Erol, Akin, S., Sonmezoglu, S. Co-electrodeposited  $\text{Cu}_2(\text{Co/Fe})\text{SnS}_4$  catalyst-based dye sensitized solar cells with over 5% efficiency. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Kaya, I. C., Akin, S., Sonmezoglu, S., Akyildiz, H. P-type dye sensitized solar cells based on mg-doped  $\text{CuCrO}_2$  nanofiber. *The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit*, 18-21 September 2017, Warsaw-Poland.
- Akin, S., Ulusu, Y., Waller, H., Lakey, J.H., Sonmezoglu, S. Improved electron transfer and reduced recombination rate at  $\text{TiO}_2$ /dye interface by Caf-1 protein in dye-sensitized solar cells. *2<sup>nd</sup> International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials in Energy (ICNNE2017)*, 07-09 June 2017, Lyon-France.
- Oztürk, T., Arslan, H. Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of terbium doped titanium dioxide thin films under visible light. *International Congress on Semiconductor Materials and Devices (ICSMD-2017)*, 17-19 August 2017, Konya-Turkey.
- Arslan, H., Gülveren, B., S., Akin, Oztürk, T., Sonmezoglu, S. Enhanced efficiency of dye sensitized solar cells by modified photoanode with europium doping. *International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'17)*, 7-9 December 2017, Konya-Turkey.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Fabrication of pentenary  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Tey})_2$  thin film solar cells with 11.37% efficiency by hydrazine-free solution method. *The*

*European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.*

- Akin, S., Tas, R., Erol, E., Can, M., Sonmezoglu, S. A high performance zinc-embedded poly(aniline) conducting polymer as catalyst material in dye-sensitized solar cells. *The European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.*
- Akin, S., Kaya, I. C., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. Annealing effect on the performance of nanocrystal CuCrO<sub>2</sub> photocathodes for tandem dye sensitized solar cell applications. *The European Materials Research Society (E-MRS)-2016 Fall Meeting and Exhibit, 19-22 September 2016, Warsaw-Poland.*
- Ozturk, T., Arslan, H., Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Gallium-doped zinc oxide thin films: Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016), 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.*
- Ozturk, T., Arslan, H., Akin, S., Gulveren, B., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of tellurium doped zinc oxide thin films under visible light. *2nd International Advanced and Functional Materials Technologies (AFMAT 2016), 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.*
- Kaya, I. C., Akin, S., Akyildiz, H., Sonmezoglu, S. Exploring on synthesis of p-type CuCrO<sub>2</sub> nanoparticles and effect of photocathode thickness on photovoltaic performance in tandem-dye sensitized solar cells. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016), 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.*
- Yungevis, H., Acikgoz, S., Akin, S., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. Manipulation of the radiative decay rate of natural dye molecules by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *3th International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2016 (NaNONG 2016), 20-22 October 2016, Antalya-Turkey.*
- Turan, E. ve Akin, S., Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis technique. *International Science and Technology Conference 2016 (ISTEC 2016), 13-15 July 2016, Vienna-Austria.*

- Akin, S. ve Sonmezoglu, S., A novel catalyst material as counter electrode in DSSCs: Cu(InGa)(SeTe)<sub>2</sub> thin film. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, stanbul-Turkey.
- Erol, E., Akin, S., Tas, R., Can, M., Sonmezoglu, S. A high-performance counter electrode based on polyaniline via incorporation of silver for Pt-free dye-sensitized solar cells. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, stanbul-Turkey.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Effect of post-annealing process on photovoltaic performance of zinc stannate based photoanodes for highly-efficient dye-sensitized solar cells. *IV. International Energy Technologies Conference (ENTECH '16)*, 15-16 December 2016, stanbul-Turkey.
- Akin, S., Tas, R., Gulen, M., Akman, E., Can, M., Ozel, F., Sonmezoglu, S. The effects of solvents on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells based on copper doped polyaniline as counter electrode. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Sahin, A., Akin, S., Taskopru, T., Sonmezoglu, S. Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using Ga<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>ZnO nanoparticles as effective photoanodes. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Tas, R., Akin, S., Gulen, M., Akman, E., Can, M., Sonmezoglu, S. Synthesized in a different solvent medium of aluminium doped polyaniline conducting polymers and its application in dye-sensitized solar cells as counter electrode. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Sayin, S., Gulen, M., Azak, H., H.B., Yildiz, Sonmezoglu, S. Modification of titanium oxide electrode with thiol-functionalized calixarenes layer for high-performance of dye-sensitized solar cell. *SolarTR-3*, 27-29 April 2015, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Yungevis, H., Acikgoz, S., Sonmezoglu, S. Non-vacuum processed chalcopyrite CuInGa(SeTe)<sub>2</sub> thin films: Effect of pre- and post-annealing temperatures on photoinduced electron transfer efficiency. *6th International Conference on Nanotechnology, Fundamentals and Applications (ICNFA16)*, 15-17 July 2015, Barcelona-Spain.
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Fabrication and temperature dependent electrical characterization of poly(EDOT-CO-TAA)/P-Si device in wide temperature range. *1st*



*International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015)*, 25-28 March 2015, Elazı -Turkey.

- Gulveren, B., Ozturk, T., Akin, S., Gulen, M., Sonmezoglu, S. Improving the efficiency of dye-sensitized solar cells using manganese doped TiO<sub>2</sub> photoanodes. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Gulveren, B., Ozturk, T., Gulen, M., Akin, S., Sonmezoglu, S. The synthesis and characterization of cobalt doped thin films and their application on dye-sensitized solar cells as photoanodes. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Ozturk, T., Gulveren, B., Akin, S., Sahin, A., Sonmezoglu, S. Investigation of the photocatalytic properties of manganese-doped TiO<sub>2</sub> thin films. *2nd International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation 2015 (NaNoNG 2015)*, 29-31 October 2015, Antalya-Turkey.
- Karanfil, G., Akin, S., Gulen, M., Sonmezoglu, S., Enhanced photovoltaic performance of nanocrystalline CdTe solar cell using different morphologies of ZnO nanostructures. *The International Conference on Science, Ecology and Technology I*, 25-28 August 2015, Vienna-Austria.
- Gulen, M., Akin, S., Ulusu, Y., Gokce, I., Sonmezoglu, S., Lakey, J. H. Bio-sensitized solar cell based on green fluorescent protein as a sensitizer. *International Workshop On Flexible Bio- and Organic Printed Electronics*, 1-3 May 2014, Konya-Turkey.
- Sonmezoglu, S., Gulen, M., Akman, E., Akin, S., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. Effect of annealing temperature on the physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014)*, 20-22 August 2014, Elazı - Turkey.
- Sonmezoglu, S., Akin, S., Gulen, M., Akman, E., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. The effect of annealing temperature on the structural and morphological properties of CuInGaSeTe nanostructures grown by the sol-gel process. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNoNG 2014)*, 20-22 August 2014, Elazı -Turkey.
- Akin, S., Akyurek, C., Akis, H., Sonmezoglu, S. Fabrication of dye-sensitized solar cells with different counter electrodes and indigo natural dyes as photo-sensitizers.

*International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNONG 2014), 20-22 August 2014, Elazı -Turkey.*

- Unver, E., Akin, S., Sonmezoglu, S. The influence of Cu-doped TiO<sub>2</sub> oxide layer on electrical characteristic of MOS devices. *International Nanoscience and Nanotechnology for Next Generation Conference, 2014 (NaNONG 2014), 20-22 August 2014, Elazı -Turkey.*
- Sonmezoglu, S., Gulen, M., Akman, E., Akin, S., Gultekin, A., Unalan, H. E., Turan, R. Influence of Al concentrations on the physical properties of transparent conducting Al-doped ZnO thin films. *Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2014), 15-19 September 2014, Çe me ( zmir)-Turkey.*
- Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Synthesis and surface properties of Ga-Te co-doped ZnO nanorods. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 03-09 September 2013, Çe me ( zmir), Turkey.*
- Akin, S., Akyurek, C., Akis, H., Sonmezoglu, S. Natural juglon dye as a photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 03-09 September 2013, Çe me ( zmir), Turkey.*
- Akin, S., Akis, H., Akyurek, C., Sonmezoglu, S. Modification of juglon dye by different metal adding and its applications as a sensitizer. *9th Nanoscience and Nanotechnology Conference, 24-28 June 2013, Erzurum-Turkey.*
- Akman, E., Akin, S. ve Sonmezoglu, S. Improvement of physical properties of ZnO thin films by tellurium doping. *9th Nanoscience and Nanotechnology Conference, 24-28 June 2013, Erzurum-Turkey.*
- Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and surface characterizations of CdS QDs doped CdO thin films for photovoltaic devices. *SOLARTR-2, 07-09 November 2012, Antalya-Turkey.*
- Karanfil, G., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and optical characterizations of Au NPs doped CdO and TiO<sub>2</sub> thin films for solar cells. *SOLARTR-2, 07-09 November 2012, Antalya-Turkey.*
- Akin, S., Erdogan, B., Sonmezoglu, S., Askeroglu, I. The investigation of optical, structural and morphological properties of boron doped TiO<sub>2</sub> thin films. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.*
- Akin, S., Termeli, T. A., Sonmezoglu, S., Askeroglu, I. The influence of Te doping on micro/structural, optical and morphologic properties of CdO thin films prepared by

sol-gel dip-coating process. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.

- Cirpar, T., Akin, S., Karanfil, G., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Determination of optical characteristics of CdS quantum dots-doped CdO thin films. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Karanfil, G., Cirpar, T., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Synthesis and optical characterizations of CdS quantum dots, Au and Au+Ag nanoparticles. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Akin, S., Karanfil, G., Cirpar, T., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Optical constants of Au nanoparticles-doped TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel spin coating method. *8th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 25-29 June 2012, Ankara-Turkey.
- Karanfil, G., Akin, S., Gultekin, A., Sonmezoglu, S., Tozlu, C. Optical characterizations of CdO-TiO<sub>2</sub> compound thin films. *Turkish Physical Society 29th International Physics Congress*, 05-08 September 2012, Bodrum (Mu la)-Turkey.
- Akin, S., Akyurek, C., Gultekin, A., Sonmezoglu, S. Enhancement of dye-sensitized solar cells. *Turkish Physical Society 29th International Physics Congress*, 05-08 September 2012, Bodrum (Mu la)-Turkey.
- Akin, S., Termeli, T. A., Erdogan, B., Koc, M., Turan, E., Sonmezoglu, S. The influence of antimony doping on optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Mu la)-Turkey.
- Termeli, T. A., Erdogan, B., Koc, M., Akin, S., Askeroglu, I., Turan, E., Sonmezoglu, S. Optical characterizations of aluminium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles thin films obtained by sol-gel dip coating. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Mu la)-Turkey.
- Erdogan, B., Koc, M., Akin, S., Termeli, T. A., Askeroglu, I., Turan, E., Sonmezoglu, S. The determination of optical constants of pure and copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Mu la)-Turkey.
- Koc, M., Akin, S., Termeli, T. A., Erdogan, B., Turan, E., Sonmezoglu, S. The influence of aluminium, copper and antimony doping on structural properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles thin films. *Turkish Physical Society 28th International Physics Congress*, 06-09 September 2011, Bodrum (Mu la)-Turkey.

- Turan, E., Akin, S., Kul, M., Aybek, A. S., Zor, M., Sonmezoglu, S. Structural and optical characterization of SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis method. *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, 27 June-1 July 2011, Istanbul-Turkey.

### **Sonuçlandırılmı /Devam Eden Ara tırma Projeleri:**

- “Yeni nesil inorganik nanoparçacıkların sentezi ve bo luk ta ıyıcı tabakası olarak perovskit güne hücreleri uygulamaları”, Anadolu Üniversitesi BAP, Proje No: 1610F667, Ara tırmacı, (Ocak 2016- ubat 2019).
- “Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle yeni nesil CuMSnS<sub>4</sub> (M=Zn<sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>,Ni<sup>2+</sup>) ince filmlerinin sentezi ve kar ıt elektrot olarak boya duyarlı güne gözesi uygulamaları”, European Cooperation in Science and Technology (COST)-TÜB TAK, Proje No: 115M762, Bursiyer, (Kasım 2015-Kasım 2017).
- “Terbium katkılı titanyum dioksit nanoparçacıkların hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi”, Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 16401045, Ara tırmacı, (Haziran 2016-Haziran 2017).
- "CdTe/ZnO heteroeklem güne pili üretimi ve karakterizasyonu", Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 05-M-14, Ara tırmacı, (Haziran 2014-Aralık 2015).
- “Tulyum (Tm<sup>+3</sup>) katkılı TiO<sub>2</sub> filmlerin büyütülmesi, karakterizasyonu ve boya duyarlı güne pili uygulamalarının incelenmesi”, Selçuk Üniversitesi BAP, Proje No: 15401110, Ara tırmacı, (Ekim 2015-Ekim 2017).
- “Ala ım CdTeSe kuantum noktalarının sentezi ve karakterizasyonu”, Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 14-M-13, Ara tırmacı, (Mayıs 2014-Mayıs 2015).
- “Sol-jel yöntemiyle Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>) (CIGST) yarıiletken ince filmlerinin büyütülmesi, karakterizasyonu ve güne pili uygulamalarının incelenmesi”, European Cooperation in Science and Technology (COST) -TÜB TAK, Proje No: 112T981, Bursiyer, (Nisan 2013-Ekim 2015).
- “Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli TiO<sub>2</sub> ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi”,

Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 23-M-11, Ara tırmacı, ( ubat 2011- ubat 2012).

Ñ “Ga<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>ZnO nanoparçacık sentezi ve güne pili uygulaması”, Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 30-M-12, Ara tırmacı, (Mayıs 2012-Mayıs 2013).

Ñ “Ceviz (Juglans regia) meyve dı kabu undan do al boyarmadde eldesi ve güne pili potansiyelinin ara tırılması”, Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 28-M-12, Ara tırmacı, ( ubat 2012- ubat 2013).

Ñ “Karaman ilinde yeti tirilen bazı elma çe itlerinin kurutma davranı ının ve dielektrik özelliklerinin belirlenmesi”, Karamano lu Mehmetbey Üniversitesi BAP, Proje No: 40-M-12, Ara tırmacı, (Mayıs 2012-Mayıs 2013).

Ñ “Karaman ilinde güne enerjisinden elektrik üretimi veriminin ara tırılması”, Mevlana Kalkınma Ajansı Do rudan Faaliyet Deste i Projesi, MEVKA-DFD-07, Ara tırmacı, (Eylül 2011-Kasım 2011).

#### **Di er Akademik Faaliyetler:**

Ñ TÜB TAK-B DEB 2214-A Yurt Dı ı Doktora Sırası Ara tırma Bursu programı ile 15/11/2017-15/11/2018 tarihleri arasında sviçre’de bulunan Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) bünyesindeki Laboratory of Photonics and Interfaces laboratuarlarında misafir doktora ö rencisi.

Ñ TÜB TAK-B DEB bünyesindeki "2237-Proje E itimi Etkinliklerini Destekleme Programı" tarafından desteklenen "Mühendislik ve Fen Bilimleri Alanında TÜB TAK Destekli Ara tırma Projeleri Hazırlama E itimi" 27-29 Ocak 2014, Karaman, Sekreteryaya.

Ñ TÜB TAK-4004 Do a E itimi ve Bilim Okulları Programı çerçevesinde; 02-09 Mayıs 2014 tarihleri arasında gerçekleştirilen “Biz Kimiz: Gelece in Mühendisleriyiz Bilim Kampı” adlı bilim kampı etkinli i, TÜB TAK Proje No: 213B726, Uzman.

Ñ KOSGEB Uygulamalı Giri imcilik E itimi (17.04.2014-04.05.2014).

Ñ “Computational Design and Development of Materials for Renewable Energy- Photovoltaics (ComMat-PV’13)” Yaz Okulu, 01 / 07 / 2013 - 06 / 07 / 2013, Bakü / Azerbaycan.

• Erasmus Personel De ğerim Programı ortaklı ğı ile 7-15 Temmuz 2014 tarihleri arasında Pisa Üniversitesi, Pisa, İtalya.

• Erasmus Öğrenci De ğerim Programı ortaklı ğı ile 15 Ocak 2008 -15 Haziran 2008 tarihleri arasında Eötvös Loránd Tudományegyetem Üniversitesi, Budapeşte, Macaristan.

### **Ödülleri:**

- 2017, TÜB TAK, B DEB 2214-A-Yurt Dışı Doktora Sırasında Araştırma Bursu
- 2017, The European Materials Research Society (E-MRS) 2017 Fall Meeting and Exhibit, (Varşova-Polonya), En İyi Sunum Ödülü
- 2017, International Conference on Engineering Technologies (ICENTE'17), (Konya-Türkiye), En İyi Sunum Ödülü
- 2015, Konya Teknokent Üniversite-Sanayi Birliği Yayın Ödülü

### **Mesleki Birlik/Dernek/Kurulu Üyelikleri:**

- 2014, Materials Research Society
- 2012, Türk Fizik Derneği