

BİZMUT KATKILI KURŞUN İÇERİĞİ AZALTILMIŞ ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT
PEROVSKİT NANOKOMPOZİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

HAZAL AYDOĞMUŞOĞLU

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Ağustos-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hazal AYDOĞMUŞOĞLU tarafından hazırlanan “Bizmut Katkılı Kurşun İçeriği Azaltılmış Organik-İnorganik Hibrit Perovskit Nanokompozit Güneş Pillerinin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

18/08/2020

Prof. Dr.Şahmurat ARIK
Enstitü Müdürü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Prof. Dr. İskender IŞIK
Anabilim Dalı Başkanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Danışman, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa TUNCER
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Cengiz SOYKAN
Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Ahi Evran Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %2 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Hazal AYDOĞMUŞOĞLU

BİZMUT KATKILI KURŞUN İÇERİĞİ AZALTILMIŞ ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT PEROVSKİT NANOKOMPOZİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Hazal AYDOĞMUŞOĞLU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2020

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

ÖZET

Bu tez çalışmasında kurşun içerikli perovskit güneş pillerinin doğaya verdiği zararı azaltabilmek amacıyla kurşun içeriği azaltılmış bizmut katkılı organik-inorganik hibrit perovskit güneş pilleri üretilerek karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Perovskit güneş pilleri konfigürasyonu FTO/ c-TiO₂/ m-TiO₂/Perovskit/ HTM/ Au olacak şekilde üretilmişlerdir. Güneş pili üretiminde perovskit tabakanın organik kısmı ve karşıt elektrot tabakası hariç tüm katmanların üretiminde spin kaplama yöntemi uygulanmıştır. Perovskit tabakanın organik kısmının üretimi için daldırma yöntemi ve altın elektrot tabakası için ısı buharlaştırma tekniği kullanılmıştır.

Üretilen güneş pillerine yapılan kristal yapı analizleri X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda istenen fazların yapıda olduğu görülmüştür. UV spektrofotometre ile bant aralıkları ölçülen (CH₃NH₃PbI₃ için 2,39 eV ve CH₃NH₃Pb_{1-x}Bi_xI₃ için 2,84 eV) perovskit hücreler 500 nm absorpsiyon spektrumundadır. Dalga boyu aralığı 420-720 nm arasında olan tabakalara ait % geçirgenlik değerlerinin Bi⁺² katkılı hücre, katkısız nazaran daha düşük olduğu görülmüştür.

Hücrelere yapılan SEM yüzey görüntülemesi sonucunda her tabakanın homojen şekilde kaplandığı ve kullanılan katkı malzemelerinin varlığını sürdürdüğü tespit edilmiştir. Son olarak yapılan I-V ölçümlerinden alınan değerler literatürle uyum sağlamasına rağmen beklenen yüksek verim sağlanamamıştır. Bu durumun perovskit hücrelerin stabil olmayan davranışından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, Spin kaplama, TiO₂, Bizmut, Güneş pili.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BISMUTH-DOPED LEAD-FREE ORGANIC-INORGANIC HYBRID PEROVSKITE NANOCOMPOSITE SOLAR CELLS

Hazal AYDOGMUSOGLU

Material Science And Engineering, M. S. Thesis, 2020

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

SUMMARY

In this thesis, in order to reduce the harm caused by lead-containing perovskite solar cells to nature, characterization processes were produced by producing organic-inorganic hybrid perovskite solar cells with reduced bismuth content. Perovskite solar cells is produced to be FTO / c-TiO₂ / m-TiO₂ / Perovskite / HTM / Au configuration. Spin coating method has been applied to the all layers except the organic part of the perovskite layer and the opposite electrode layer in solar cell production. The dipping method was used for the production of the organic part of the perovskite layer and the thermal evaporation technique for the Au electrode layer.

Crystal structure analyzes of the produced solar cells were made using by X-ray diffraction device (XRD). As a result of the analyzes, it was observed that the desired phases are in the structure. Perovskite cells measured by UV spectrophotometer are in the 500 nm absorption spectrum (2,39 eV for CH₃NH₃PbI₃ and 2,84 eV for CH₃NH₃Pb_{1-x}Bi_xI₃). It has been observed that the % transmittance values of layers with wavelength range between 420-720 nm are lower than that of Bi⁺² doped cell.

As a result of SEM surface analysis to the cells, it was determined that each layer was homogeneously coated and the additives used still remain. Although the values obtained from the recent I-V measurements conform to the literature, the expected high efficiency could not be achieved. It was found that this situation was caused by the unstable behavior of perovskite cells.

Anahtar Kelimeler: Perovskite, Spin coating, TiO₂, Bismuth, Solar cell.



TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında gerekli olanakları sağlayan, çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle çalışmalarımı yönlendiren, her aşamada ilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli fikirleriyle bana destek olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımındaki en güncel gelişmeleri ve teknolojik imkânları bana sunarak çalışmalarımda bana ışık tutan Doç. Dr. Mustafa TUNCER'e, yardımlarını esirgemeyen her engelde yanımda olan, tecrübe ve bilgi birikiminden çok şey öğrendiğim çalışma arkadaşlarım Seher ÇETİN'e ve Sinan ŞAHİNKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

İhtiyacım olan her konuda yardımları, tecrübesi ve sonsuz desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, farklı bakış açısıyla çalışmalarım boyunca beni motive eden Sayın Sait Altun'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, her sorunumda beni benden çok düşünen başta biricik annem Deniz AYDOĞMUŞOĞLU olmak üzere hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, beni yetiştiren aileme minnetle teşekkür ederim.

Hazal AYDOĞMUŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. GÜNEŞ PİLLERİ	3
3. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ.....	7
4. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİNDE Bi^{+2} KATYONUNUN ETKİSİ	10
5. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ	14
6. PEROVSKİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	16
6.1. Tek Adımlı Biriktirme Yöntemi	17
6.2. Çift Adımlı Biriktirme Yöntemi	18
6.3. Çift Kaynaklı Buhar Birikimi.....	20
6.4. Buhar Destekli Çözelti işlemi	20
7. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNDE KARŞILAŞILAN SORUNLAR	22
7.1. Stabilite	22
7.1.1. Nem ve oksijen	24
7.1.2. UV ışığı	24
7.1.3. Sıcaklık	25
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
8.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar	28
8.2. FTO (Flor Katkılı Kalay Oksit) Camın Aşındırılması.....	28
8.3. Döndürerek Kaplama ile Kompakt TiO_2 Tabakası Hazırlama	30
8.4. Döndürerek Kaplama ile Mezo Gözenekli TiO_2 Tabakası	32
8.5. Döndürerek Kaplama ile PbI_2 Tabakası Hazırlama	33

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
8.6. Daldırma Yöntemi ile MAI Tabakası Hazırlama	35
8.7. Spiro-Ometad Katmanı	36
8.8. Elektrotun Buharlaşması	37
9. KARAKTERİZASYON	38
9.1. Akım Gerilim (I-V) ölçümü	38
9.2. X-Işını Kırınımı (XRD)	38
9.3. UV-vis Spektroskopisi	39
9.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	40
10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	42
10.1. XRD Analiz Sonuçları.....	42
10.2. SEM Analiz Sonuçları.....	43
10.3. Bant Aralığı- Enerji Analiz Sonuçları	46
10.4. Akım- Gerilim Ölçüm Sonuçları.....	48
11. ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	51
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fotovoltaiklerin temel sınıflandırması	3
3.1. Organik- inorganik hibrit perovskit kristal yapısı ve kimyasal bileşimi.	7
3.2. Perovskit tabanlı güneş hücresinin katmanları.....	9
4.1. a) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (MBI) 'nın kristal yapısı: a) Bi_2I_9 -3 anyon; b) birim hücredeki katyon ve anyon pozisyonları	10
5.1. Güneş hücrelerinin temel çalışma mekanizması	14
6.1. Perovskit biriktirmenin dört ana yöntemi: a) tek aşamalı biriktirme işlemi; b) iki aşamalı biriktirme işlemi; c) buhar biriktirme ve d) buhar destekli çözelti işlemi.	16
7.1. Perovskit güneş pillerinin bozunum örneği	22
8.1. FTO tabakanın aşındırma işleminin gösterimi.	29
8.2. FTO tabakanın aşındırılma işlemi.	29
8.3. Sol-Gel Yöntemi ile kompakt TiO_2 film üretimi.....	30
8.4. a) Kompakt TiO_2 kaplı altlık; b) Kompakt TiO_2 SEM Yüzey Görüntüsü.....	31
8.5. Döndürerek kaplama yöntemi ile mezoporoz TiO_2 film üretimi.....	32
8.6. a) Sıyırma Yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama. b) Seyreltme sonrası döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama. c) Seyreltme ve filtreleme işlemleri sonrası döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama.	33
8.7. Perovskit tabaka üretim şeması.....	34
8.8. TiO_2 tabaka üzerine PbI_2 kaplama ve tavlama işlemi.	34
8.9. Perovskit tabaka üretimi.....	35
8.10. Boşluk taşıyıcı tabaka üretim şeması.	36
8.11. Karşıt elektrot üretim aşamaları.	37
9.1. Solar Simulator Keithley 2400.....	38
9.2. XRD Cihazı.....	39
9.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Konfigürasyon.....	40
9.4 SEM Cihazı.	41
10.1. a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kaplı filmin ve mezoporoz TiO_2 tabakasının, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbO},9\text{BiO},1\text{I}_3$ kaplı filmin X- ışını kırınım desenleri.	42
10.2. a) Sıyırma tekniği kullanılarak kaplanmış mezoporoz TiO_2 tabakasına ait SEM mikroyapı analizi b) Seyreltme ile modifiye edilmiş mezoporoz TiO_2 çözeltisinin döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmiş SEM mikroyapı analizi.	43
10.3. Saf $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'e ait SEM yüzey görüntüsü ve EDX analizi.	44
10.4. Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbO},9\text{BiO},1\text{I}_3$ ' e ait SEM yüzey görüntüsü ve EDX analizi.	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
10.5. Bi ⁺² katkılı CH ₃ NH ₃ Pb _{0,9} Bi _{0,1} I ₃ SEM yüzey görüntüsü EDX analizi.....	45
10.6. Bi ⁺² katkılı CH ₃ NH ₃ Pb _{0,9} Bi _{0,1} I ₃ filmine ait Haritalama metoduyla alınmış SEM görüntüsü.	46
10.7. Katkısız CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ve katkılı Bi ⁺² perovskit tabakasına ait bant aralığı-enerji eğrisi. ..	46
10.8. Katkısız CH ₃ NH ₃ PbI ₃ ve Bi ⁺² katkılı tabakasına ait % geçirgenlik-dalga boyu eğrisi.....	47
10.9. a) Katkısız CH ₃ NH ₃ PbI ₃ kaplı ince filme ait güç dönüşüm verimliliği. b) Bi ⁺² katkılı CH ₃ NH ₃ PbO ₉ BiO ₁ I ₃ kaplı filme ait güç dönüşüm verimliliği.....	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
8.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.....	28
10.1. Güç dönüşüm verimliliği değerleri	48



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°C	Santigrat derece
mm	Milimetre
m ² /g	Yüzey alanı
cm ⁻¹	Dalga numarası
η	Toplam pil verimi
ohm/sq	İletkenlik
rpm	Dönüş hızı
nm	Nanometre
M	Molarite
pH	Çözeltinin asitlik veya baziklik derecesi
ml	Mililitre
W/m ²	Işınım
μ m	Mikrometre
λ	Dalga boyu (nm)
Ma/cm ²	Akım
I _{sc}	Kısa Devre Akımı
V _{oc}	Açık Devre Gerilimi
K	Ortalama Sönümlleme Katsayısı
N	Ortalama Kırılma İndisi
M	Optik Absorbsiyon
E _g	Foton Enerjisi
A	Optik Bant Aralığı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SEM	Taramalı Eleketron Mikroskobu
XRD	X Işını Difraksiyonu
DSSC	Boya Duyarlaştırılmış Güneş Pilleri
FTO	Flor katkılı kalay oksit
eV	Elektron volt
FF	Doluluk Faktörü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PDPPDBTE	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]
OIHP	Organik-İnorganik Metal Halojenür Bazlı Optoelektronik Hücreler
PCE	Güç Dönüşüm Verimlilikleri
PSC	Perovskit Güneş Pilleri
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Selenid
CZTS	Bakır Çinko Kalay Sülfür
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
ETL	Elektron Taşıma Katmanı
OPV	Organik Fotovoltaik
HTL	Boşluk Taşıma Katmanı
ITO	İndiyum Kalay Oksit Cam
FTO	Florür Katkılı Oksit Cam
TCO	Şeffaf İletken Oksit Cam
PV	Fotovoltaik
DSVD	Çift Kaynaklı Buhar Biriktirme
DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
MAI	Metilamonyum İyodid
HTM	Boşluk Taşıyıcı Malzeme
UV	Ultraviyole
FA	Formamidinyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Yayımlı X-ışını Analizi
EG	Bant aralığı
CB	İletkenlik bandı
I / I ³	İyodür / Triiyodür Redoks Çifti

1. GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji, artan nüfus ve yükselen yaşam standardıyla birlikte, elektriğe duyulan ihtiyaçta artmaktadır. Bu ihtiyacın karşılanmasında fosil yakıtların yakılması enerji üretmek için kolay bir yol olsa da, gezegenimiz üzerindeki etkileri ciddi bir tehdit durumundadır. Dünya küresel ısınmadan zarar görürken, en iyi çözüm kirliliğin etkisini azaltabilmek için su, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak olacaktır. Yenilenebilir enerji dünyanın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olmasına rağmen, enerjinin çoğunluğunun (%77) fosil yakıtların yakılarak üretilmesi 2040 yılında beklenmektedir (EIA, 2017). ‘Fotovoltaik etki’ olarak adlandırılan güneş ışığının elektrik enerjisine doğrudan dönüşümü, ilk olarak 1839’da Becquerel tarafından asidik bir çözelti içinde gümüş klorür veya gümüş bromür kaplı platin elektrotlar kullanılarak tarif edilmiştir (Becquerel, 1839). 1941 (Ohl, 1941)’de Ohl tarafından üretim sürecinin iyileştirilmesiyle, ilk “modern” silikon güneş pili (Ohl ve Kingsbury, 1952), 1954’te Chapin, Fuller ve Pearson tarafından geliştirilip güneş ışığı enerjisinin %6’sını elektrik enerjisine dönüştürebilmişlerdir (Chapin vd., 1954). 1970’li yılların başlarına kadar ana uygulaması olan silikon imalat endüstrisi, uzayda kullanılan uydulara yönelik çalışmalar içermekteydi (Honsberg ve Bowden, 2018). O zamandan beri, güneş pillerinin araştırma çabaları ve etkinlikleri istikrarlı bir şekilde artarak devam etmiştir ve günümüzde >% 25’lik dönüşüm verimleri elde edilmiştir (Fraunhofer ISE, 2015; NREL, 2018). Bu değer, hali hazırda 1,4 eV’lik bir bant aralığı olan tek bir bağlantılı güneş pili için 1933 yılında Shockley ve Queisser tarafından hesaplanan güneş ışığında teorik termodinamik güç dönüşüm verim sınırına yaklaşmaktadır (Shockley ve Queisser, 1961; Rühle, 2016).

Literatür incelendiğinde, fotoelektrik dönüştürücü güneş pillerinde kullanılacak hücrelerin üretileceği kristal yapıların bazı fiziksel limitlerinin olduğu görülmektedir. Bunlardan biri, suda çözünebilir hücrelerde toksik elementlerin kullanılmasının çevresel kirlilik ve yasallaştırılabilme problemlerinin var olmasıdır. Toksik olmayan elementlerin Pb yerine dop edilmesi bir çözüm gibi gözükse de, Shockley Queisser limiti ve Goldschmidt tolerans faktörü gibi sınırlılıklar kullanılacak element sayısını belirlemektedir. Ayrıca, ideal dönüştürme verimliliği için kullanılacak malzemenin bant aralığının değeri de çok önemlidir.

OIHP (organik-inorganik metal halojenür bazlı optoelektronik hücreler) de kristal kafes parametrelerindeki değişiklikler tıpkı (Eperon vd., 2014; Slavney, vd. 2017) bir kurşun halid oktahedrasının eğim açısındaki değişim ile ilişkilendirilmektedir (Filip vd., 2014). Bi⁺³ katkılı MAPbBr₃ kristallerinde, kristal kafeslerinde böyle bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bi⁺³, MAPbBr₃’ün bant boşluğunu değiştirmemektedir (Abdelhady vd., 2016).

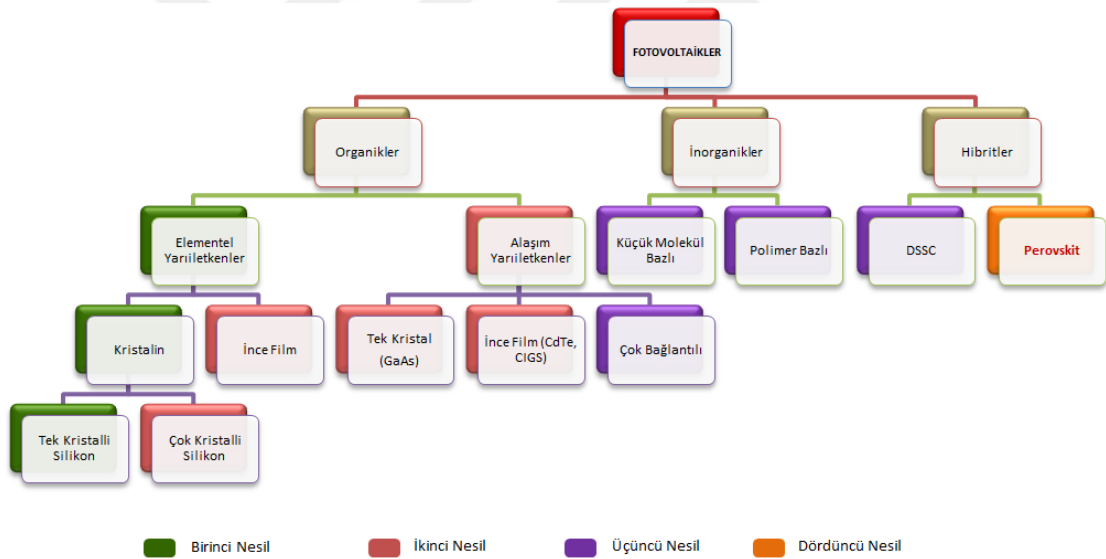
Bizmut bazlı organometal halojenür perovskit materyalinden $MA_3Bi_2I_9$ bir başka kurşunsuz organometal halojenür perovskit fotovoltaiklere aday olarak gösterilmiştir (Park, vd., 2015; Lyu vd., 2016). Miyasaka ve arkadaşları mezoyapılı TiO_2 tabanlı güneş pili en yüksek PCE'yi % 0,26 olarak bildirmiştir (Singh vd., 2016). Buna rağmen, şu anda Bi temelli güneş pili temelde oluşan sınırlı kısa akım nedeniyle elde edilen PCE (güç dönüşüm verimlilikleri) oldukça düşüktür. Şimdiye kadar, birçok Pb içermeyen halojen perovskit materyali incelenmiştir. Ancak güneş pillerinde yüksek verimli perovskit güneş pilleri için Pb hala gereklidir. Perovskit ve temas eden taşıma katmanları arasındaki ara yüzeyler güneş pili performansı üzerinde merkezi bir rol oynamaktadır (Berry vd., 2015). Ara yüzlerin kalitesi kullanılan sentetik yöntemlere ve üretim süreçlerine bağlıdır. Homojen bir ara yüzey elde etmek için hem kristalografik olarak hem de enerjisel olarak büyük kristal tanelerinin ortak yönlendirilmesi gerekmektedir (Saliba vd., 2014; Chen vd., 2014; Bretschneider vd., 2014). Ara yüzeylerin elektronik özellikleri ve enerji seviyesi uyumu ilgili bilgileri foto emisyon spektroskopileri ile belirlenmiştir (Schulz vd., 2014; Miller vd., 2014).

Bu bilgiler ışığında, bu tezde, kübik ($Pm3m$), tetragonal ($/m$ veya $I4/mcm$) ve ortorombik ($Pna21$) kristal yapılarında bulunabilen sitokiyometrik $CH_3NH_3PbI_3$ ve sitokiyometrik olmayan $CH_3NH_3Pb_{(1-x)}Bi_{(x)}I_3$ fazlarında ki Pb_{+2} iyonu yerine, sırasıyla $x= 0,1$ mol Bi_{+2} elementinin dop edilmesiyle, yeni hibrit güneş pili üretimi amaçlanmaktadır.

2. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş, bir yıl boyunca her gün dünyadaki mevcut nüfusa kıyasla daha fazla güneş enerjisine katkıda bulunmakadır (Tsao vd., 2017). Verimli olduğu kanıtlanan güneş enerjisinin toplanmasının birkaç yolu vardır. Bunlardan biri güneş ışığını elektriğe çeviren güneş pilleridir.

Şimdiye kadar, en yaygın ticarileşmiş güneş pilleri, kristalin silikon güneş pilleri (%69,5), çok kristalli silikon güneş pilleri (%23,9) ve CdTe güneş hücreleri (%6,6)'dir (Chu vd., 2017). Şimdiye kadar, en yaygın olarak ticarileştirilmiş güneş pilleri, kristalin silikon güneş pilleri (% 69,5), çok kristalli silikon güneş pilleri (% 23,9) ve CdTe güneş pilleri (% 6,6) olarak sıralanmıştır (Chu vd., 2017). Bu güneş enerjisi modüllerinin sertifikalı güç dönüşümü verimliliği (PCE) tek kristalli silikon için % 24,4, çok kristalli silikon için % 19,9 ve CdTe için % 18,6 kadar yüksektir (Green vd., 2017).



Şekil 2.1. Fotovoltaiklerin temel sınıflandırması (Chilvery vd., 2015).

Şekil 2.1’de fotovoltaik güneş pillerinin temel sınıflandırılması gösterilmektedir. En yaygın şekilde kullanılan güneş panelleri, birincil nesil olarak kabul edilen silikon bazlı güneş pillerinden üretilmektedir, ancak yüksek kaliteli kristalli silikon malzemelerin kullanımı nedeniyle bu tür güneş enerjisi hücresinin maliyeti yüksektir. Kristalin silikon malzemelerin üretim süreçleri şu anda oldukça maliyetlidir. Toplam maliyeti düşürmek için bilim adamları, düşük maliyetli materyaller ve üretim prosesleriyle birlikte, ikinci nesil ince film güneş pillerini geliştirmişlerdir. İkinci nesil güneş pillerinde genellikle kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum selenit, kadmiyum indiyum galyum di-selenid (CIGS) ve silikon tetraklorür gibi nadir ve toksik

maddeler kullanılmaktadır (Gratzel, 2009; Sengul vd., 2011). Bununla birlikte, kristalimsi silikonun dolaylı bir bant aralığı malzemesi olması, yarı-iletken katmanın nispeten kalın (-200 um) olmasını gerektirir, bu da panelleri nispeten ağır hale getirir ve esnek uygulamaları neredeyse imkânsız hale getirmektedir. Bu sırada, yeni bir “mezoskopik güneş pilleri” (üçüncü nesil) kavramı gündeme gelmiş olup bu konu son yıllarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu konseptte dayalı ilk verimli güneş pili 1991 yılında boyaya duyarlı güneş pilleri (DSSC'ler) adıyla üretilmiştir (Grätzel ve O'regan, 1991). DSSC'lerde Işık hücreye girdiğinde, nano yapı malzemelerine (mezoskopik TiO_2 , SnO_2 vb.) fotojenere edilmiş serbest taşıyıcılar enjekte edilir ve bu nanomalzemelerden geçirilebilir ve son olarak elektrotlar tarafından toplanabilir. Bu nano yapı malzemeleri içermeyen diğer pillerle karşılaştırıldığında, serbest taşıyıcıların toplu yarı iletken katmanın tüm kalınlığı boyunca taşınması gerekir, bu da birçok taşıyıcıyı rekombinasyona yönlendirmektedir (Grätzel ve O'regan, 1991; Hardin vd., 2012). DSSC'lerin genel PCE'leri, silikon bazlı güneş pilleriyle karşılaştırıldığında hala düşük olmasına rağmen, mezoskopik güneş pilleri, maliyet verimliliği, hafiflik ve esnek pillerin imalatında potansiyel gibi bazı avantajlar göstermiştir (Tao, 2017).

Güç dönüştürme verimliliği (PCE), tek kristal için %24,4, çok kristal silikon için %19,9 ve CdTe için %18,6'dır (Green vd., 2017). Silikon güneş pilleri ve diğer ticari alternatiflerle rekabet edebilecek perovskit güneş pilleri günümüzdeki en umut verici teknolojidir. Organik-inorganik halid perovskit güneş pillerinin hızlı gelişme kaydetmesinin nedeni ayarlanabilir bant aralığı, yüksek açık devre voltajı (Voc), uzun elektron boşluk difüzyon uzunlukları ve mükemmel emilimleridir. 2016'dan bu yana organik-inorganik halid güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliği %22'yi aşmıştır (Kim vd., 2012; Grätzel ve Park, 2014; Yamada vd., 2014; Bi vd., 2016).

Piyasadaki en yaygın güneş pili, güç dönüşüm verimliliğini (PCE) son 40 yılda % 12'den % 25'e yükselten silikon güneş pilleridir (NREL, 2017). Silikon güneş pilleri 20 yıldan daha uzun bir ömre sahiptir. Bununla birlikte, en yaygın güneş pili ile ilgili problemler, üretim işleminin kristalimsi silikon yapıların üretilmesinde çok fazla ısı enerjisi gerektirmesidir bu da silikon güneş hücrelerinin maliyetini arttırmaktadır (Advameg. Inc., 2017). Bu nedenle, güneş pilleri üzerine çalışanlar çoğunlukla boya duyarlı, organik ve perovskit güneş pilleri (PSC) gibi organik ve bulunurluğu bol materyallerden gelen diğer yapılandırılmış güneş pillerini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Bu alternatif güneş pilleri arasında PSC, 5 yıl boyunca en yüksek güç dönüşüm verimliliği (PCE) gelişimini %9,7 (Kim vd., 2012) ile %22 (NREL, 2017) arasında göstermiştir. Ancak bu hücre üretimi sırasında verimini kaybetmektedir (Kim vd., 2012), bu nedenle bu sorun giderilene kadar klasik silikon güneş pilleriyle rekabet

edememektedir. Yine de üretiminin kolaylığı (örnek olarak spin-kaplama ile farklı katmanları uygulamanın kolay olması ve plastik gibi esnek yüzeylere uygulanabilirliği), çok fazla ısı enerjisi gerektirmemesi, ayrıca hücre üretimi için gereken malzemelerin bol miktarda mevcut olması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı üzerine araştırmaya değer bir konudur.

Güneş pilleri için ince film silikon kullanımı, düşük malzeme maliyeti ve üretim kolaylığı nedeniyle hem yüksek performans hem de düşük maliyet gerçekleştirmek için en umut verici yaklaşımlardan biridir. Bu çalışmaların ardındaki motivasyonun bir kısmı, eğer bu hücreler yeterli ışığı hapsedecek şekilde inşa edilebilirse, fotoelektrik olan güneş pillerinde bile % 20'nin üzerinde fotoelektrik dönüşüm verimliliğine ulaşmak mümkün olacağı düşüncesidir (Spitzer vd., 1980). Son zamanlarda çalışmalar, cam gibi ucuz alt tabaka malzemeleri kullanılarak plazma CVD ile oluşturulan küçük tane boyutuna sahip kristal silikon ile yapılmış ince film güneş pillerine odaklanmıştır (Meier vd., 1994, 1996; Yamamoto vd., 1994, 1998, 1999; Yamamoto, 1999) ve bu yüksek sıcaklık işlemleri yerine alt tabaka türünden bağımsız olarak düşük sıcaklıklar kullanarak 1991 yılında, O'Regan ve Grätzel, % 7 civarında etkileyici bir güç dönüşüm verimliliği (PCE) olan bir DSSC geliştirmiştir. Bu hücrelerde, saydam bir mezoskopik TiO₂ filmi boya molekülleri tarafından hassaslaştırılıp fotojenere edilmiş serbest elektronlar için yollar sağlanmıştır. DSSC'lerin temel avantajı, nispeten yüksek pil performansı elde etmek için düşük maliyetli malzemelerin kullanılmasıdır. Her ne kadar yeni boyaların (ışık emiciler (O'regan ve Grätzel 1991)) sentezlenmesi, çeşitli gözenekli yarı iletken filmlerin (Saliba vd., 1989,1997; Kojima vd., 2009; Eperon vd., 2014; Kim vd., 2012; Stranks ve Snaith, 2015; Yang vd., 2017; Ye vd., 2017) üretilmesi, sıvı elektrolitin optimize edilmesi (D'innocenzo vd., 2014; Zhou vd., 2014; Ye vd., 2017) ve yeni karşı elektrotların keşfedilmesi (Ye vd., 2017) için yoğun çabalar sarf edilsede DSSC'lerin performansı hala düşük kalmaktadır ve en yüksek PCE laboratuvarında % 13'e ve prototip hücrelerde % 10'a kadar çıkmaktadır.

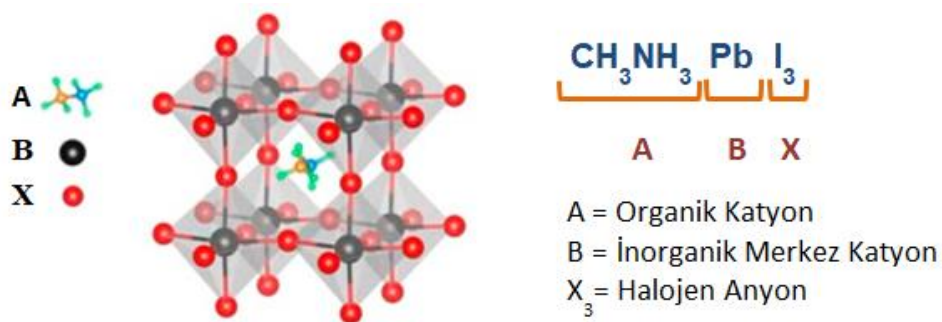
“Perovskit” terimi, ABX₃ yapılarına sahip kristal türlerini ifade eder. Bununla birlikte, başlangıçta yalnızca CaTiO₃'e atıfta bulunulmuş olup 1839'da Ural Dağları'ndaki Alman mineraloğu Gustav Rose tarafından keşfedildi ve Rus mineraloğu Kont Lev Perovskit'nin (1792 - 1856) ismini almıştır. Aynı ABX₃ kristal yapısıyla bulunan diğer birçok bileşikle birlikte, perovskit dünyadaki en yaygın mineral sınıflarından biri haline gelmiştir. 1926'da Victor Goldschmidt, ilk kez perovskitin kristal yapısını tanımladı ve tolerans faktörlerini göstermiştir (Goldschmidt,1926). Daha sonra 1945 yılında İrlandalı kristalografistler tarafından yapılan bir X-ışını kırınımı çalışması kullanılarak doğru bir kristal yapı yayınlanmıştır (Wenk ve Bulakh, 2004).

Perovskit güneş pillerinin dikkat çekici bir avantajı, pilin üretim sürecini büyük ölçüde kolaylaştıran basit bir düzlemsel yapıda üretilmesidir. Yaygın olarak kullanılan spin kaplama tekniğinin, perovskit güneş pillerini verimli bir şekilde hazırlamak için yeterli bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Öte yandan, buhar biriktirme tekniği de üretimi basitleştiren ve ince film kalite kontrol derecesini arttıran potansiyel bir imalat yöntemi olarak kabul edilmektedir. Örneğin, basit düzlemsel heterojunction perovskit güneş pilleri, buhar biriktirme tekniği kullanılarak karmaşık nanoyapılar olmadan imal edilmiştir (Burschka vd. 2013). Ek olarak, diğer ince film güneş pilleriyle karşılaştırıldığında, perovskit, nispeten düşük üretim maliyetleriyle sonuçlanan nadir eleman gereksiniminden muaftır.

Güneş pillerinde perovskit kullanımı için iki endişe alanı bulunmaktadır. Birincisi, hücre imalatında ağır metal (kurşun) kullanımınıdır. Düşük toksisiteye sahip diğer ikameler (örneğin kalay (Hao vd., 2014)) kullanılabilirdiğinden, bu büyük bir endişe kaynağı olmayabilir. Ayrıca, her yıl kurşun endüstrisinde kullanılan büyük miktardaki kurşunla karşılaştırıldığında, perovskit güneş pillerinde kullanılan miktar nispeten düşüktür. Perovskit güneş pili uygulaması için ikinci bir endişe organik-inorganik hibrid malzemelerin stabilitesidir. Hibrit materyaller çok hassas olduklarından, perovskit filmler standart ortam şartlarına maruz kaldıklarında hızlı bir şekilde bozulduklarından dolayı hücre dayanıklılığı şu anda ticari kullanım için yetersizdir (Burschka vd., 2013). Güneş pilini kullanım ömrünün uzunluğu, perovskit ince filmin stabilitesine bağlı olduğundan, perovskit yapının stabilite çalışmaları, pilin dayanıklılığını anlamak ve üretim koşullarını kontrol etmek için büyük önem taşımaktadır (Chen, 2014).

3. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİ

Perovskit terimi, ABX_3 olarak genel stokiometri ile kristal yapısından türetilmektedir; buradaki A, organik bir katyon, B, iki değerli bir metal iyonu ve X, bir anyondur (O_2 , Cl , Br^- , I , S^{2-}). Perovskit kristal yapısı oktahedral simetri içine düzenlenmiştir. İdeal yapısı elde edilmiş perovskit yapısı, A katyonlarının 12 koordinat içerdiği kübiktir. Katyonlar, X anyonlarının çevrelediği oktahedral alanlara yerleştirilmektedir (Johnsson ve Lemmens, 2007).



Şekil 3.1. Organik- inorganik hibrit perovskit kristal yapısı ve kimyasal bileşimi.

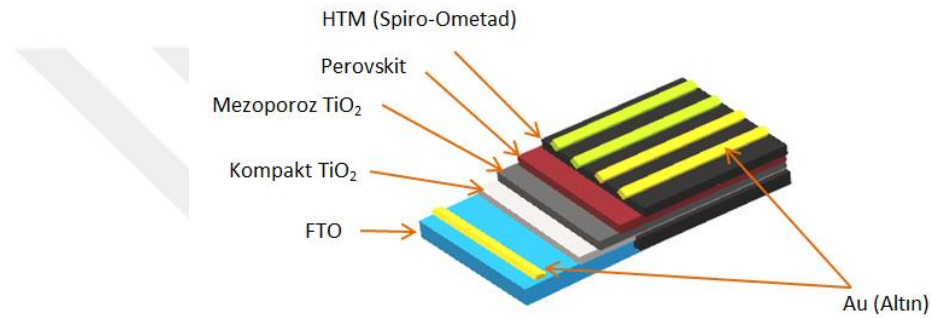
Şekil 3.1’de kristal yapısı ve kimyasal yapısı gösterilmiş olan organik-inorganik hibrit perovskit, gelecekteki uygulamalar için yeni bir fotovoltaik malzeme ailesi olarak ortaya çıkmıştır. Bu malzemeler, AMX_3 (A: CH_3NH_3 + (MA⁺) veya $NH(CH_3)_2$ + (FA⁺); M: Pb^{2+} ; X: Cl^- , Br^- veya I^-) formüllü; ışık emme katsayısı ($600\text{ nm'de} \sim 5,7 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$) (Xu vd., 2015), ambipolar yük hareketliliği ($\mu_h \sim 0,6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$) (Etgar vd., 2012), ayrıca uzun elektron ve boşluk difüzyon uzunluğu (> 1000 bant boşluğu ayrıca metal, inorganik anyon ve organik iyonların seçimi yoluyla da kolayca ayarlanabilen nm) özelliklerine sahiplerdir (Zhang vd., 2015; Cui vd., 2015; Shai vd., 2016). Bununla birlikte, organik-inorganik perovskitlerin neme, havaya, ısıya veya uzun süre güneş ışığına maruz kalmasının, toksisite sorunları ile birlikte gelişme sürecini yavaşlattığına dikkat edilmelidir. Bugüne kadar en çok bildirilen organik-inorganik kurşun halide perovskit $MAPbI_3$ 'tür. $MAPbI_3$ 'ün hızlı ve geri dönüşümsüz bozunması, neredeyse tüm ölçümleri hassas bir ortamda tutmaktadır. Örneğin, $MAPbI_3$ 'ün 85° C'de inert atmosferde bile tavlınması sırasında önemli ayrışma etkileri gözlenmiştir (Conings vd., 2015). 55° C'de $MAPbI_3$ için tetragonalden kübik yapıya dönüşen elverişli olmayan bir yapısal faz geçişi, perovskit güneş pillerinin foto-elektronik ve termal kararsızlığına neden olabilmektedir (Stoumpos vd., 2013). Bugüne kadar, istikrarsızlığı gidermek için harcanan çabaların performansı tehlikeye atacağı gösterilmiştir. Kurşun bazlı bileşiklerin toksisitesi

ayrıca MAPbI_3 'ün ötesinde alternatiflerin izlenmesini gerektirir. Bu nedenle, perovskit için ideal foto-elektronik özellikleri elde etmek ve çevreye zarar vermeden istikrarı güçlendirmek için doğru bileşenleri tanımlamak oldukça arzu edilmektedir (Shaia vd., 2017).

Perovskit güneş pilleri n-i-p ve p-i-n tipi organik-inorganik metal halojenürler olarak imal edilmişlerdir. Perovskit güneş pili topluluğu içinde, “n-i-p” mimarisi düzenli bir yapı olarak, ters “p-i-n” ise ters çevrilmiş bir yapı olarak kabul edilmektedir. Perovskit güneş pili alanının çok sayıda DSC ve organik fotovoltaiik (OPV) araştırmacısı tarafından çalışıldığı göz önüne alındığında, perovskit güneş pillerindeki boşluk taşıma katmanı (HTL) ve elektron taşıma katmanı (ETL) yarı iletkenleri olarak kullanılan malzemeler oldukça tanıdık gelecektir (Gao vd., 2014). P-i-n tersine çevrilmiş hücre yapısı sadece düzlemsel formda üretilirken, n-i-p düzlemsel veya mezoporoz olarak üretilebilir; burada mezoporoz, perovskitin içine sızdığı mezoporoz oksit bir iskele anlamına gelir (Cao, 2017). Perovskit malzemesinin rolü ışığı absorbe etmek, uyarılmış fotoelektronlar üretmek ve uyarılmış elektronları TiO_2 içine enjekte etmektir. Mezoporoz TiO_2 tabakası, enjekte edilen elektronların perovskit tabakasından şeffaf iletken alt tabakaya hareket etmesi için bir yol sağlamaktadır. Perovskit katmanı, elektron taşıma katmanı ve tipik olarak poli (3-heksiltiyopen-2,5-diil (P3HT) veya spiro-OMeTAD olan boşluk taşıma katmanı arasına sıkıştırılır, yük ayırma ve boşluktan taşıma için bir boşluk taşıma katmanı gereklidir. Boşluk taşıma malzemeleri, perovskit güneş pillerinin (PSC'ler) verimliliğini, histerezisini ve stabilitesini etkileyen önemli bir unsurdur. Mevcut son teknoloji boşluk taşıma malzemeleri, yeterli boşluk taşıma özellikleri elde etmek için ek oksitleyici katkı maddelerini gerektirir; ancak, bu katkı maddeleri çevresel açıdan zararlıdır ve PSC'lerin kararlılığını da bozmaktadır. Yüksek performanslı dopant içermeyen boşluk taşıma malzemelerinin geliştirilmesi, PSC'ler için önemli bir amaçtır. Katkı maddesi içermeyen küçük molekül bir boşluk taşıma materyali kullanan düşük sıcaklıktaki bir PSC hücresi, ihmal edilebilir histereziyle, katkılı spiro-OMeTAD (% 17,82) kullanan bir pilden daha yüksek bir %18,09 PCE sergilemiştir. Özellikle, dopant içermeyen küçük molekül boşluklu taşıma materyallerinin hidrofobik doğası, düşük sıcaklıktaki PSC'lerin (33 gün sonra% 81 alıkonma) mükemmel hava-depolama stabilitesini sağlarken, dopant içeren spiro-OMeTAD bazlı PSC'lerin aynı koşullar altında hızla bozunmaktadır (<1) (Azmiya, 2018).

Metilmonyum kurşun halid ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3) perovskit ilk önce boya duyarlılaştırılmış güneş hücrelerine Miyasaka ve arkadaşları tarafından bildirilen bir çeşit görünür ışık hassaslaştırıcı olarak kullanılmıştır. 2009 yılında %3,8' lik güç dönüşüm etkinliğine (PCE) ulaşılmıştır (Kojima vd., 2009). 2012 yılında Snaith ve arkadaşları tarafından %10,5'lik çözelti işlemi ile hazırlanan ışık emici tabaka olarak MAPbI_3 kullanılarak tüm katı-hal mezo üst

yapılı güneş pili tasarlanmıştır (Lee vd., 2012). Bugüne kadar, tek katmanlı perovskit güneş pillerinin (PSC) en yüksek sertifikalı güç dönüşüm kaydı % 22,1'e ulaşmıştır (NREL, 2016). Bununla birlikte, PSC'lerde maliyet azaltma ve istikrarın teşviki, daha önce çok çaba sarfedilmesine rağmen, sanayi üretimi için henüz çözümlenememiştir (Park vd., 2016; Luo vd.,2016). PSC'lerde perovskit filminin kalitesini arttırmak için, çift kaynaklı bir buhar biriktirme, çözücüyle indüklenen hızlı çökeltme-kristalizasyon ve vakumla buhar biriktirme prosedür dahil olmak üzere birçok ileri teknik, inert atmosfer koruması altında geliştirilmiştir (Burschka vd., 2013; Xiao vd., 2014; Li vd., 2016; Mali vd., 2016; Conings vd., 2017).

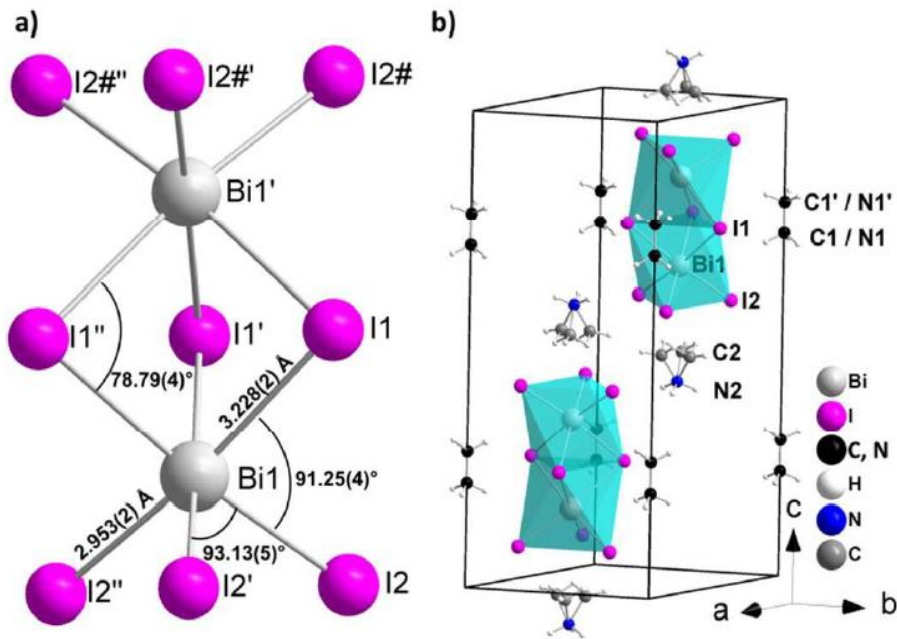


Şekil 3.2. Perovskit tabanlı güneş hücresinin katmanları.

Standart perovskit güneş pilinde p-i-n konfigürasyonu için üretim esnasında cam tabaka üzerine biriktirilen kaplamalar şekil 3.2’de verilmiştir. İndiyum kalay oksit (ITO) ve florür katkılı kalay oksit (FTO) gibi şeffaf iletken oksit (TCO) filmler, yüksek optik geçirgenliği, yüksek foto iletkenliği ve düşük elektriksel dirençleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Kwak vd., 2011). Buna rağmen, FTO'lar, yüksek termal kararlılıklarından dolayı ITO'lara kıyasla daha yüksek verimlilik üretirler. Şekil 3.2’de FTO cam tabaka üzerine ilk olarak kompakt TiO_2 kaplanmaktadır. Kaplanan TiO_2 yarıiletken özelliği ve uygun band aralığı nedeniyle tercih edilmektedir. Kompakt TiO_2 tabakası gelen güneş ışığı ile iletken hale gelir ve hücrede elektron oluşumunu sağlar. Mezoporoz TiO_2 katmanı güneşten gelen ışınlarla iletken hale gelir, hücre için elektron oluşturur ve boşluklu yapısı sayesinde elektron taşınmasını sağlar. Perovskit yapı, elektron taşıma katmanı ve tipik olarak poli (3-heksiltiyopen-2,5-diil (P3HT) veya spiro-OMeTAD) olan boşluk taşıma katmanı arasına sıkıştırılır, yük ayırma ve boşluktan taşıma için bir boşluk taşıma katmanı gereklidir. Son olarak, boşluk taşıma katmanının üzerine bağlantı devresini tamamlamak için elektrot (altın, gümüş vs.) ile kaplanır.

4. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİNDE Bi^{+2} KATYONUNUN ETKİSİ

1990'ların sonlarından beri bizmut bazlı hibrit organik / inorganik halid bileşikleri, optoelektronik uygulamalar için potansiyel yarı iletkenler olarak kabul edilmiştir (Mousdis vd., 1998; Mitzi, 2000; Mitzi ve Brock,2001). Bununla birlikte, çalışmaların çoğu kristal yapı ve optik özelliklerle sınırlı durumdadır. Pb esaslı halojenür perovskitler gibi Bi^{3+} da, A ve X bölgesi iyonlarının boyutuna bağlı olarak köşe, kenar ve yüz paylaşım oktahedra arasında değişen halojenürlerle çeşitli anyonik konfigürasyonlar sergilemektedirler (Wu ve Chen,2009; Mercier vd., 2009). Bununla birlikte, kurşun bazlı halid perovskitlerin aksine, Bi bazlı halid perovskitler $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ 'un kimyasal formülü ile boşluklu kristal yapıyı benimseme eğilimindedir. Bu yapı $\text{A}_3\text{Bi}_2 \square \text{X}_9$ ile kusur destekli bir perovskit yapı olarak görülebilir, burada \square bir Bi boşluğunu gösterir. Bununla birlikte, Bi bazlı halid perovskitlerin kristal boyutu, farklı A-bölgesi katyonları kullanılarak bir dereceye kadar kontrol edilebilir.



Şekil 4.1. a) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (MBI) 'nın kristal yapısı: a) Bi_2I_9-3 anyon; b) birim hücredeki katyon ve anyon pozisyonları (Eckhardt vd., 2016).

İki bazlı halid perovskitler uzun süredir zengin yapı bileşimleri nedeniyle incelenmiştir (Machulin vd., 2004; Girnyk vd., 2007; Motsnyi, 2010), ancak çalışmaların çoğu ferroelektriklik, faz dönüşümü ve doğrusal olmayan optik özellikler ile sınırlı durumundadır.

Son zamanlarda, şekil 4'te kristal yapısı gösterilen $A_3Bi_2X_9$ ailesinin Bi-perovskitleri ($A =$ alkali/organik katyon, $X =$ halojen anyon), fotovoltaikler arasında kurşunsuz emici malzemeler olarak araştırılmıştır. Lehner ve arkadaşları (Lehner, 2015), $A_3Bi_2I_9$ ($A = K^+, Rb^+, Cs^+$) bileşiklerinin kristal ve elektronik yapısını hem deneysel hem de teorik hesaplamalı olarak incelemiştir. İncelemeler sonucunda katyonların optik bant aralığı üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olduğunu, her üç katyon da yaklaşık 2 eV'lik bir optik bant aralığı sergilememte olduğu sonucuna varılmıştır. Daha sonra, Park ve arkadaşları (Park, 2015) mezoskopik güneş pili mimarisinde % 0.12 ve ~% 1 verime sahip $MA_2Bi_2I_9$ ($MA =$ Metilamonyum) ve $Cs_3Bi_2I_9$ bazlı güneş pillerini bildirmişlerdir. Bundan kısa bir süre sonra Lyu ve arkadaşları (Lyu vd., 2016), düzlemsel yapı mimarisinde % 0.19'luk bir verime sahip $MA_3Bi_2I_9$ tabanlı perovskit güneş pili bildirmişlerdir. $MA_3Bi_2I_9$ 'daki taşıyıcı yoğunluğunun yaklaşık 10^{16} cm^{-3} olduğunu, bunun da $MAPbI_3$ ince filmlerden yaklaşık yedi büyüklük derecesinde olduğunu bulmuşlardır. Bi, Pb ile benzer bir elektronik konfigürasyona sahip olmasına rağmen, $Cs_3Bi_2I_9$ tabanlı piller $MAPbI_3$ 'e kıyasla çok iyi performans göstermemektedir. Bununla birlikte, güneş pilleri oldukça kararlı olup Pb ve Sn bazlı PSC'lere göre belirgin avantajlar göstermişlerdir. Son zamanlarda, Hoye ve arkadaşları (Hoye vd., 2016), buhar işleme filmlerinin işlenmiş çözeltilere kıyasla daha iyi fotovoltaik performansı gösterdiğini belirtmiştir. Anataz TiO_2 mezoporoz tabakası üzerinde hazırlanan $MA_3Bi_2I_9$ bazlı PSC'ler, düzlemsel bir yapı veya brokit TiO_2 mezoporoz tabakası üzerinde hazırlananlardan daha iyi performans göstermiştir (Singh vd., 2016). Bu, Bi tabanlı perovskitlerin performansını daha da artırmak için pil düzeyinde ek optimizasyonların gerekli olduğunu göstermektedir.

İki bazlı perovskitler, Pb bazlı perovskitlere kıyasla toksik olmama ve daha iyi kimyasal stabilite göstermiştir (Hu vd., 2017). Alkali metal esaslı bizmut perovskitleri, $A_3Bi_2I_9$ ($A = K, Rb$ ve Cs), ilk kez PV uygulamalarında kullanılmıştır (Lehner vd., 2015). Pb^{+2} ve Bi^{+3} katyonları kimyasal olarak benzer olsa da, Pb bazlı perovskitler tarihsel olarak daha fazla ticari ve bilimsel ilgi görmüştür. Bizmut perovskit, $CH_3NH_3PbI_3$ 'teki toksik kurşun yerine, toksik olmayan, benzersiz özellikleri ve taşıyıcı ömrünün yanı sıra, hibritin iki ana sınırlamasının (toksikite ve kararsızlığı) üstesinden gelmesi nedeniyle, havaya karşı yüksek stabilitesinin (Hoye vd., 2016) kullanılmasıyla incelenmiştir. Bizmut esaslı organometal halid perovskit malzemesi $MA_3Bi_2I_9$, kurşunsuz başka bir organometal halid perovskit fotovoltaik adaydır (Park vd., 2015; Eckhardt vd., 2016; Singh vd., 2016; Lyu vd., 2016). Miyasaka ve arkadaşları mezoyapılı TiO_2 bazlı bir $MA_3Bi_2I_9$ içerikli güneş pili için % 0,26 ile en yüksek PCE'yi bildirmişlerdir (Singh vd., 2016).

Perovskitler organik-inorganik hibritlerin en geniş ailelerinden biri olsa da, diğer çeşitli metal halid bazlı sistemler de benzer potansiyel olarak olumlu özellikler sergilemektedirler. Bizmut halid örgüler genellikle oktahedral olarak koordine edilmiş bizmuttan oluşur, oktahedra değişen derecelerde bozulma gösterir (Mitzi ve Brock, 2001). PV materyali olma potansiyeli bizmut sülfid (Martinez vd.,2013), bizmut iyodür (Brandt vd., 2015; Coutinho vd., 2018), bizmut kalkohalitler (Hahn vd., 2012; Ganose vd., 2016), hibrit bizmut iyodür (Park vd., 2015), gümüş bizmut iyodür (Kim vd., 2016; Turkevych vd., 2017) ve bizmut bazlı çift perovskitler ile kanıtlanmıştır (Gao vd., 2018; Greul vd., 2017). Şimdiye kadar, inorganik Ag_3BiI_6 ile % 4,3'lük bir verime ulaşılmıştır.

Kurşunsuz halid perovskitler, son zamanlarda $MAPbI_3$ 'ün fotovoltaikteki benzersiz başarısını takiben büyük ilgi görmüştür (Li, 2019). Pb bazlı halid perovskitlere kıyasla iyi bir ortam stabilitesi sunan toksik olmayan bizmut bazlı halid perovskitler, kurşunsuz emici malzemelerin geliştirilmesi için kritik alanlardan biri olmaya devam etmektedir. Pb bazlı halid perovskitler gibi, Bi bazlı perovskitler de zengin yapısal çeşitler ve ayarlanabilir optoelektronik özellikler sergiler.

Periyodik tablodaki grup 15 elementleri, özellikle Bi, optoelektronik uygulamalar için Pb'nin uygun bir yedeği gibi görünmektedir. Bi, benzer kimyasal özellikler bekleyen kurşun ile benzer elektronik konfigürasyonlara sahiptir. Ayrıca, bizmut halojenürler, ortam atmosferinde oldukça kararlardır ve organik çözücüler içinde çözünürler, perovskitlerin çözelti ile işlenebilir yol yoluyla kolay üretilmesine yol açmaktadır. Çift bazlı halid perovskitler, zengin yapısal çeşitliliği ve yarı iletken özellikleri nedeniyle ilginç bir malzeme sınıfıdır (Wu vd., 2009). Bizmutun çok çeşitli koordinasyon geometrilerinde (kümeden 1D, 2D veya hatta 3D'ye) var olma yeteneği, optoelektronik uygulamalar için yeni bileşikler tasarlamaya yönlendirmektedir. Bizmut halidlerin koordinasyon kimyası üzerinde birkaç on yıl boyunca yapılan çalışmalar, metal anyonik motifler ağının, katyonların boyutu ve geometrisi, reaksiyon ortamları ve kristalleşme koşulları değiştirilerek kolayca manipüle edilebileceği sonucuna varmıştır (Cornia vd., 1994; Clegg vd., 1991; Mitzi, 2001). Pb bazlı halid perovskitlerle yakın zamanda elde edilen başarıya dayanarak, $[Bi_2I_9]$ 3- bileşik ailesine (Lehner, 2015) kristalleşen Bi bazlı perovskitleri sentezlemek için benzer girişimlerde bulunulmuştur. Daha önce bu bileşik ailesi üzerinde, ancak çoğunlukla yapısal karakterizasyonlar üzerinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Lazarini, 1987; Mitzi vd., 2001).

Genel olarak, ticarileşmesine yol açmak amacıyla halojenür perovskit içinde kullanılan kurşun toksisitesini önlemek gibi bir yaklaşım kullanılmıştır. Bu nedenle, yeni tür perovskitler

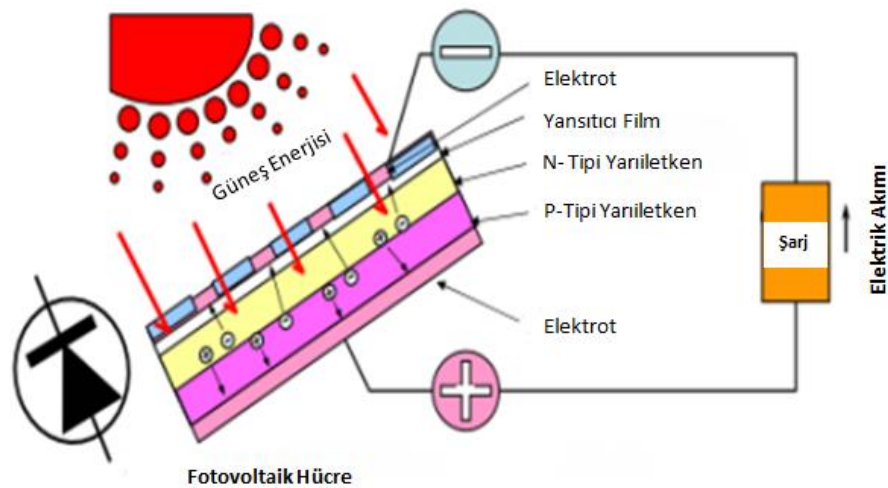
alternatif olarak görülmelidir. Özetle, temel motivasyon, kurşunun kendine özgü özelliklerini denemek ve korumak ayrıca toksisiteyi önlemek için periyodik tablodaki daha yakın bir elementle yer değiştirmeyi araştırmak ve ayrıca toksisiteden kaçınmak için, bizmut (Bi) büyük bir adaydır. Fotovoltaik güneş pilleri için iyi bir absorbe edici tabaka olması gerekliliklerini karşılayıp karşılamadığını görebilmek için elektronik, optik ve taşınım özellikleri üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bizmut seçiminin avantajlarından biri, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ için bulunan görünür bölgeye ek olarak kızılötesi bölgede absorbe etme olasılığıdır, ikinci avantaj, bizmut bolluğudur ve ayrıca toksik olmayan bir çevre dostu olmasıdır. Ayrıca, en çok kullanılan emici tabaka (silikon) dolaylı bir bant aralığına sahip olmasına rağmen, zayıf optik absorpsiyona neden olduğunu bilerek dolaylı bant boşluğundan uzak durmaya çalışılmaktadır, bu nedenle, hareketlilikler düşükse sorunlu olabilen daha kalın bir tabakaya ihtiyaç duyulmaktadır.

5. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Güneş pilleri genellikle bir n-tipi yarı iletken ve bir p-tipi yarı iletkenen oluşmaktadır. Güneş ışığı, güneş hücresindeki aktif katman üzerinde parlarırken, iki eksi-elektron ve boşluk üretebilir. N-tipi yarı iletkenler (ayrıca alıcı olarak da adlandırılır) yoluyla negatif yük taşıyan elektronlar sonunda katot etrafında toplanırken, p-tipi yarı iletkenen (ayrıca verici olarak adlandırılır) pozitif yük taşıyan boşluklar sonunda anotun etrafında toplanır. Hücreye yük uygulandığında, katot ve anot arasında akım akışı olacaktır (Li ve Y., 2016).

PEDOT: PSS' ler için p-tipi boşluk taşıma katmanı, perovskit ve elektron taşıma malzemesi PCBM'nin altında kullanılır. Perovskit ve metal elektrotun tepesinde kullanılan tampon bir tabakadan bağlanır. Genel pil yapısı, PSC'lerin ters yapısı olarak da bilinen ITO / HTL / perovskit / ETL / Ag'dir (Hassan, 2017).

Işık, perovskit tabakası tarafından emilir daha sonra elektronlar ve boşluklar üretilir. Elektronlar bir elektron taşıma katmanına enjekte edilirken, boşluklar bir boşluk taşıma katmanına enjekte edilir. Enjekte edilen elektronlar, TiO_2 parçacıkları boyunca foto-elektrot yüzeyine doğru hareket eder ve elektrik akımı oluşturur. Bununla birlikte, TiO_2 'nin düşük içsel hareketliliği dengesiz şarj taşınması ile sonuçlanır. Bu, TiO_2 'nin Al_2O_3 gibi diğer elektron taşıma malzemeleriyle değiştirilmesinin nedenidir (Hendry vd., 2006).



Şekil 5.1. Güneş hücrelerinin temel çalışma mekanizması (Dong vd., 2015).

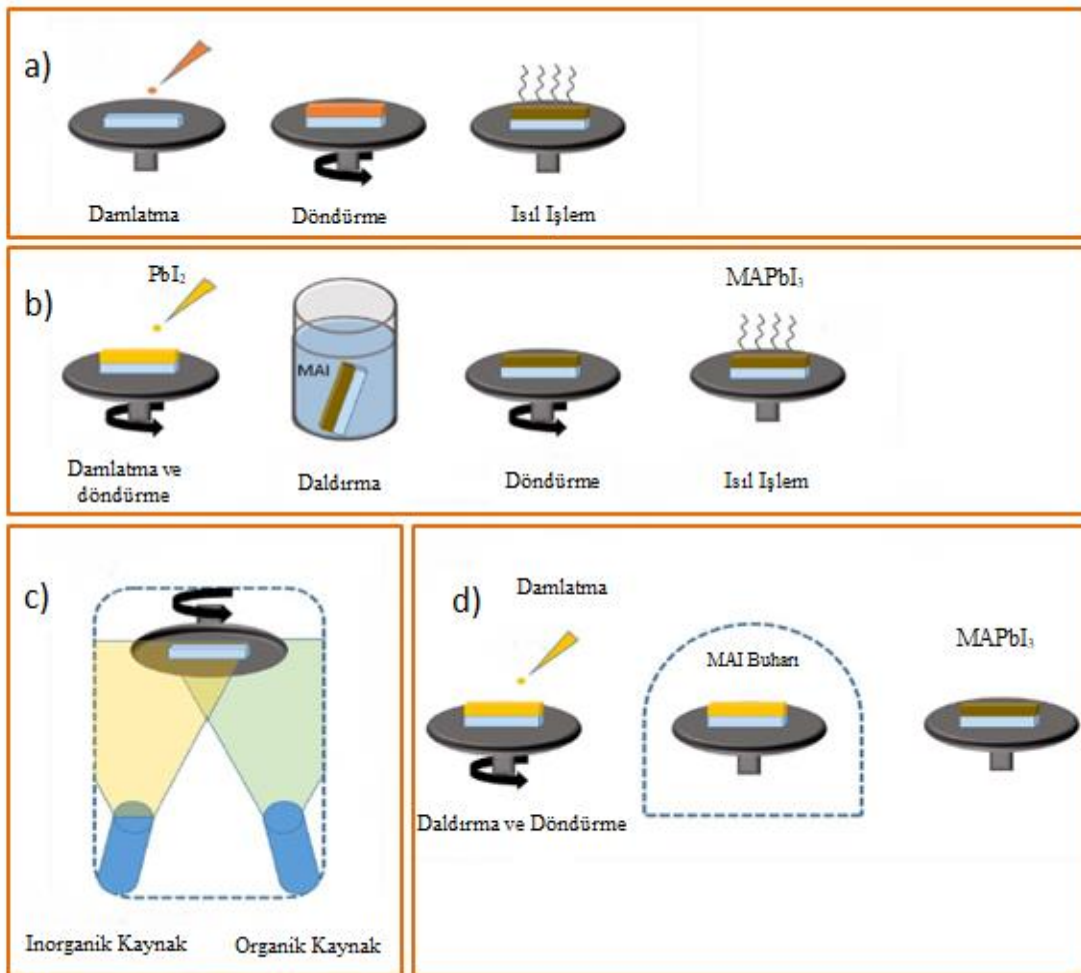
Perovskit güneş pillerinin fotoakımı, gelen ışık yoğunluğuna, uyarılmış haldeki şarj enjeksiyonunun etkinliğine, elektronların ve boşlukların rekombinasyon hızına ve TiO_2 'nin iletken bandında yük elektrotunun elektrotlara taşınmasına bağlıdır. Perovskit güneş pillerinde açık devre gerilimi, TiO_2 tabakasının iletim bandı ile boşluk taşıma tabakasının fermi seviyesi arasındaki enerji aralığıdır (Yang vd., 2016; Iefanova, 2016).

Bir foton perovskit emici tabaka tarafından emildiğinde elektronlar ve boşluklar üretilmektedir. Perovskit emici katmanın bant aralığı, emilebilecek foton sayısını belirlemektedir. Enerjisi emici katmanın bant aralığından daha yüksek olan fotonlar, serbest elektron ve boşluk yükü taşıyıcılarına emilir ve parçalanırken, enerjileri bant aralığından daha düşük olan fotonlar, absorpsiyon olmadan geçmektedir. Düşük bant aralıklı malzemeler fotonların daha fazla emilmesini sağlar; bununla birlikte, dar bant boşlukları, foto voltajı tehlikeye sokarak pile zarar verebilmektedir. Foto üretilen yükler, elektron ve boşluk taşıma katmanları yoluyla karşılık gelen elektrotlara taşınmaktadır. Genel olarak, aktif katmandaki daha büyük difüzyon uzunlukları, yükler yeniden birleştirilmeden önce tampon katman arayüzlerine erişebildiğinden, yüklerin taşınmasında faydalıdır. Yük toplama işleminde metal katodunda (Al, Ag) elektronlar elektron taşıma katmanı aracılığıyla toplanmaktadır ve ITO anotunda boşluk taşıma katmanı boyunca boşluklar toplanır. Bu yük seçici elektron ve boşluk taşıma katmanları, yük taşıma ve toplama işleminde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu katmanlar, perovskit emici katman ve ilgili elektrotlar arasındaki enerji bariyerini azaltmaya yardımcı olarak yüklerin arayüzey rekombinasyonunu en aza indirmektedir.

Güç dönüşüm verimliliği (PCE), akım ve voltaj ölçümü ile karakterize edilebilir. Akım hücre alanına bağlı olduğundan, akım yoğunluğu güneş pillerinin performansını karakterize eden parametredir. PCE, maksimum elektrik gücü çıkışının gelen ışık gücüne oranıdır. Doluluk faktörü (FF) olarak adlandırılan diğer bir parametre, maksimum çıkış gücünün, kısa devre akımı (J_{sc}) ve açık devre voltajı (V_{oc}) ürününe J-V eğrisinin şekli, kareler şeklinde gösterilen oranıdır. JV eğrisi doğru orantılı olarak FF'yi yükseltir. Kısa devre akımı, güneş hücresi kısa devre yapıldığında meydana gelen akımdır, hücre boyunca voltaj sıfırdır. Açık devre voltajı, akım sıfıra ayarlandığında güneş hücresinden geçen maksimum voltajdır. Bir güneş pilinin verimliliği kısa devre akım yoğunluğu, açık devre voltajı ve doluluk faktörü (FF) ile belirlenir. Bir güneş pilinin güç dönüşüm verimliliği, bu parametrelerin artırılmasıyla büyük ölçüde iyileştirilebilir (Shaik, 2017).

6. PEROVSKİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Perovskit biriktirme yöntemi, perovskitin morfolojik ve taşıma özelliklerinden sorumlu filmin yüzey kapsamını, kristalliliğini, kalınlığını ve kalitesini belirlediği için yüksek performans elde etmek için önemli bir faktördür. Şekil 6.1’de gösterildiği gibi birkaç biriktirme tekniği önerilmiştir; en çok kullanılanlar tek aşamalı biriktirme, iki aşamalı biriktirme, çift kaynaklı buhar birikimi (DSVD) ve buhar destekli çözelti işlemi olarak ayrılabilir. Çözelti işlemi yöntemleri, normal olarak bir spin-kaplama aşaması gerektirmektedir.



Şekil 6.1. Perovskit biriktirmenin dört ana yöntemi: a) tek aşamalı biriktirme işlemi; b) iki aşamalı biriktirme işlemi; c) buhar biriktirme ve d) buhar destekli çözelti işlemi.

6.1. Tek Adımlı Biriktirme Yöntemi

Tek adımlı bir biriktirme yönteminde, perovskit çözeltisi substrat üzerine belirli bir dönme hızında dağıtılmaktadır. Biriktirme sırasında fazla perovskit çözeltisi döndürülür ve perovskit, çözücünün buharlaştırılmasıyla kristalleşir. Substrat, üretim ortamı (hava veya N₂) ve uygulama yöntemi perovskitin nihai morfolojisini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Perovskit film morfolojisini geliştirmek için ayrı ayrı veya çeşitli kombinasyonların biraraya getirildiği yöntemler kullanılmaktadır. Tek adımlı biriktirme yönteminde kullanılan çözeltiler, p-bütanolakton (GBL) (Conings vd., 2014; Li vd., 2015), dimetilformamid (DMF) veya dimetil sülfoksit (DMSO) (Wu vd., 2014; Bae vd., 2015) gibi yaygın bir çözücüler PbX₂ ve CH₃NH₃X (X = Cl, Br veya I) karışımlarıdır (Snaith vd., 2014; Jeon vd., 2014).

Kristal oluşumu ve büyümesini daha iyi kontrol etmek için Jeon ve arkadaşları (Jeon vd., 2014) bir anti-solvent yönteminin kullanılmasını önermiştir. Proses, tek aşamalı birikmeye benzer, ancak döndürme sırasında tolüen benzeri bir anti-solvent, substrata damlatılır. Tolüen, CH₃NH₃I (Br) ve PbI (Br) 2 arasındaki hızlı reaksiyonu geciktirir, bu da daha yoğun ve daha homojen bir yüzeyin oluşumunu mümkün kılar (Jeon vd., 2014). Çok yakın zamanda Saliba ve arkadaşları (Saliba vd., 2016a; Saliba vd., 2016b), anti-solvent yöntemi ve iki farklı perovskit bileşimi (üçlü ve dördü katyonlar) kullanarak PCE'si % 20'nin üzerinde olan pilleri bildirmiştir. Sezyumun (Cs) MA / FA formülasyonuna dahil edilmesiyle, tolerans faktörünü perovskitin siyah fazına karşılık gelen kübik bir kafes yapısına doğru yönlendiren etkili Cs / MA / FA katyon yarıçapını azalmaktadır. Sarı faz, oda sıcaklığında stabil tutulur ve hücreleri üretim işleminin küçük değişikliklerine daha az duyarlı hale getirir; % 20 PCE'ye sahip hücreler daha kolay elde edilir (Saliba vd., 2016b). Yazarlar, PCE'nin % 20'si ile Cs / FA / MA hücrelerini 250 saat sonra tam aydınlatma, oda sıcaklığında ve azot atmosferi altında tutarak PCE'nin % 18'i gösterdiğini bildirmişlerdir (Saliba vd., 2016b).

Perovskit film üzerine damlatılan toluen, spin-kaplama kristalleşme işlemini yavaşlatmaya katkıda bulunurken, daha büyük kristaller oluşturur (Jeon vd., 2014). Perovskit prekürsör çözeltisinde MAI (3: 1 MAI: Pb) yüksek miktarda molar kullanılması, daha sürekli bir film ile sonuçlanır, bu da doldurma faktörünü artırarak hücrelerin PCE'sini yükseltir (Wang vd., 2014; Yan vd., 2015). Ayrıca, Hidroiyodik asit (HI) ve Hidroklorik asit (HCl) gibi solvent katkıları eklenerek film yüzeyi iyileştirilebilir (Eperon vd., 2014; Heo vd., 2015; Li vd., 2015).

Perovskitlerin fotoaktif siyah fazı sadece tolerans faktörünün 0,8 ve 1,0 değerleri arasında bulunur; bununla birlikte rubidyum (Rb) alt sınırdan daha küçüktür. Bunu göz önünde bulundurarak, Saliba ve arkadaşları (Saliba vd., 2016a) dördü katyon konfigürasyonunda

kullanılmasını önermiştir. Yoğunluk ayarlı foto-akım spektroskopisi (IMPS) ile Rb / Cs / MA / FA perovskit tabakası içindeki yük aktarımının üçlü katyon konfigürasyonundan önemli ölçüde daha hızlı olduğunu göstermek mümkün olmuştur. Bu dört katyon ile üretilen nihai hücre, PCE'nin % 21,8'ini göstermiş olup test edilmiş bir hücre, tam aydınlatma altında 85 ° C'de 500 saat sonra PCE'nin % 95'ini korumuştur (Saliba vd., 2016a). Bu, hem güç dönüşüm verimliliği hem de kararlılık açısından önemli bir sonuçtur. Burschka ve arkadaşları (Burschka vd., 2013) aynı amaçla perovskit kristallerinin oluşumunu ve büyümesini kontrol etmek amacıyla çalışmışlardır.

Tek adımlı yöntem basit ve hızlı bir yöntemdir çünkü perovskit sadece bir spin-kaplayıcı üzerinde döndürerek filmin doğrudan kaplanmasını ve dönüştürülmesini içerir. Prekürsör çözeltisinin, bir spin-kaplayıcı kullanılarak substratın üstüne biriktirildiği ve homojen filmin, perovskit katı hale dönüştürmek ve perovskit oluşumunu tamamlamak için hemen tavlандığı görülebilmektedir. Kristalleşme süreci çekirdeklenme ile kontrol edilir. Ancak, avantajlarına kıyasla çok sayıda dezavantajı vardır; başlıca dezavantajları, perovskit kristallerinin kontrolsüz büyümesi ve çökmesi nedeniyle tekdüze olmayan bir film morfolojisidir (Wu vd., 2016). Bu, eksik bir yüzey kaplaması, film boyunca kalınlık değişimi nedeniyle artan film pürüzlülüğü, pim boşluklarının varlığı nedeniyle film sürekliliğinde eşitsizlik anlamına gelmektedir. Tüm bu sorunların sonucu olarak, perovskit güneş pilinin elektriksel kısılamasına, artan pil karanlık akımına ve hücrenin güç dönüşüm verimliliğini azaltan zayıf optik absorpsiyona yol açmaktadır (Im vd., 2014). Bununla birlikte, tek adımlı yöntem, büyük ve küçük boyutlu kristaller üreten kontrolsüz perovskit çökmesini meydana getirmektedir ve buda güneş pili performansının düşük tekrarlanabilirliğine neden olmaktadır (Burschka vd., 2013).

6.2. Çift Adımlı Biriktirme Yöntemi

Xiao ve arkadaşları (Xiao vd., 2014) MAPbI₃ perovskit filminin PbI₂ ve MAI tabakalarının iki aşamalı bir spin kaplama yöntemi ve müteakip DMF çözücü tavlaması ile biriktirilmesiyle oluşturulabileceğini öne sürmüştür.

Kurşun halid film morfolojisi, son perovskit film morfolojisini kontrol etmektedir. Kristalin ve amorf kurşun halojenür filmler, öncül çözücü olarak sırasıyla DMF veya DMSO seçilerek elde edilebilir (Sharenko ve Toney, 2016). Kaplama sonrası perovskit filmin tavllanması, hem bir aşamalı hem de iki aşamalı protokoller için aynı kalmaktadır. PbI₂ çözeltisi (örn., DMF içerisinde) önce TiO₂ tabakası üzerine döndürerek kaplama ile bırakılır ve kurutulur. Daha sonra, substrat belirli bir süre CH₃NH₃I çözeltisine (örneğin 2-propanol içinde)

daldırılır, ardından perovskitin döndürülmesi ve tavlanması işlemiyle sona ermektedir. Perovskit kristallerinin oluşumu, PbI_2 ve CH_3NH_3I arasındaki reaksiyondan meydana gelmektedir. PbI_2 'nin mezopoz TiO₂ filmi içinde hapsedilmesi, $CH_3NH_3PbI_3$ nanokristalleri elde etmek için CH_3NH_3I öncüllerinin hareketini kolaylaştıran katmanlı bir PbI_2 kristal yapısı ile sonuçlanmıştır (Burschka vd., 2013). Bu yeni yöntemin Burschka ve arkadaşları tarafından yayınlanmasından sonra, 2-propanolde ön ıslatma aşaması olan perovskit tabakasının gözenek dolgusunu ve yüzey kaplamasını iyileştirmek için sıcak substratların kullanılması gibi çeşitli yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. PbI_2 'nin $CH_3NH_3PbI_3$ 'e dönüşümünü iyileştirmek (Chung vd., 2016) ve düzgün bir amorf bir katman oluşturmak için daha kararlı olan DMSO kullanımı üzerine çalışılmıştır (Wu vd., 2014).

İki aşamalı yöntem için, önce PbX_2 tabakası bırakılır, ardından organik katyon / halid çözeltisi içinde perovskite dönüştürülür (Kojima vd., 2009; Kim vd., 2012; Arora vd., 2017). PbX_2 tabakasının biriktirme işlemleri ve kontrol stratejisi çok yönlü ve esnek olduğundan, perovskit filmin kalitesini artırma eğilimi gösteren düzgün ve tam kaplama kolayca elde edilebilir. PSC'ler için iki aşamalı yöntemle ilgili ilk başarılı çalışma Burschka ve arkadaşları tarafından 2013 yılında, % 15'lik bir rekor PCE elde edilmiştir (Burschka vd., 2013). Kısa süre sonra, bu yöntem üzerinde yüksek kullanılabilirlik ve iyi performans tekrarlanabilirliği konusunda muazzam bir çaba sarf edilmiştir. En önemlisi, reaksiyon / büyüme mekanizması üzerindeki büyük ilerleme, perovskit kalitesini ve geliştirilmiş pil performansını iyileştiren iki aşamalı işlemlerle sonuçlanmıştır.

MAPbI₃ perovskiti için iki oluşum mekanizması önerilmiştir: biri düşük metilamonyum iyodür (MAI) konsantrasyonunda doğrudan bir katı-sıvı arayüzey reaksiyonu ve diğeri yüksek MAI konsantrasyonunda bir çözünme kristalleşmesidir (Kojima vd., 2009; Lee vd., 2012). Fu ve arkadaşları bu iki oluşum mekanizmasını iki aşamalı biriktirme yönteminde incelemiştir (Fu vd., 2015). Bu çalışmada MAI konsantrasyonu 8 mgmL⁻¹'den az olduğunda kaplamanın bir bölgesinde arayüzler arası reaksiyon 2 dakika içinde ilerler. MA konsantrasyonu 10 mgmL⁻¹'den yüksekse, MAPbI₃ perovskit kristalleri hızlı şekilde katı bir sıvı arayüzey reaksiyonu yoluyla oluşmaktadır. MAI'nin alt katmanda bulunan PbI_2 ile başka bir reaksiyonu gerçekleştirerek eksik bir reaksiyona yol açmaktadır (Fu vd., 2015).

Çift adımlı biriktirme yönteminde PbI_2 çözeltisi ilk önce bir substrat üzerine döndürülerek kaplanıp ve kurutulur (Cohen vd., 2014). Daha sonra, izopropanol içindeki bir MAI çözeltisine daldırılıp ve perovskit kristallerine dönüştürülür (Cohen vd., 2014). İkinci adımda MAI ile karışımı kullanılması $MA_3PbI_3-xCl_x$ perovskit oluşumuyla sonuçlanmıştır

(Docampo vd., 2014). Karışık kation perovskitli yüksek verimli piller için Pellet ve arkadaşları tarafından ardışık biriktirme prosedürünü takiben (Pellet vd., 2014). PbI_2 aşamasının çift adımlı biriktirme yönteminde spin birikmesiyle nispeten kalın ve pürüzsüz bir film elde edilen tekrarlanabilir olan bu yaklaşım, modifiye edilmiş iki aşamalı biriktirme yöntemi olarak adlandırılmıştır (Shi vd., 2014).

İki aşamalı biriktirme yöntemine benzerlik gösteren başka bir çalışma Xiao ve arkadaşları (Xiao vd., 2014); bunu difüzyon yöntemi olarak adlandırmışlardır. Kompakt $CH_3NH_3PbI_3$ filmleri, PbI_2 ve CH_3NH_3I 'in spin kaplı biriktirme katmanlarının interdüzyonu ve ardından tavlama işlemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntem, tam PbI_2 dönüşümü ile filmin soyulması arasındaki dengeyi kontrol etmeyi sağlamaktadır.

Tek adımlı yönteme kıyasla, çift adımlı biriktirme yönteminde PbI_2 daha yüksek konsantrasyonlarda biriktirilebilir, bu da yüksek emme ve tekrar üretilebilirliğe sahip daha kompakt bir film elde edilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem, yüksek güç dönüşüm verimliliği ve kararlılığı ile çözelti ile kaplanmış fotovoltaiklerin üretimi için yeni fırsatlar açtığından dolayı önemlidir.

6.3.Çift Kaynaklı Buhar Birikimi

Düzlemsel yapılar söz konusu olduğunda, en etkili film bırakma tekniği buhar biriktirmesidir, çünkü CH_3NH_3I çözeltisine daldırma işlemi, $CH_3NH_3PbI_3$ filminin soyulmasına / çözünmesine yol açarak düşük kaliteli ve homojen olmayan bir perovskit film üretimi ile sonuçlanabilmektedir. Çift kaynaklı buhar birikimi (DSVD) ilk önce Liu ve arkadaşları (Liu vd., 2013) tarafından kullanılmıştır. Bu çalışmada CH_3NH_3I ve $PbCl_2$, sırasıyla $120^\circ C$ ve $325^\circ C$ 'ye kadar ısıtılıp daha sonra aynı anda yüksek vakum altında TiO_2 üzerine bırakılmıştır (Liu vd., 2013). Bu yöntem, boşluklar olmadan son derece homojen bir perovskit film elde edilmesine izin vermektedir.

6.4. Buhar Destekli Çözelti İşlemi

Çözücü bazlı ve süblimasyon tekniklerini birleştiren, buhar destekli çözelti işlemi adı verilen başka bir yöntem daha vardır. İkinci aşamada farklılık gösteren iki aşamalı biriktirme yöntemine benzemektedir. Bu işlemde CH_3NH_3I içine daldırmak yerine PbI_2 filmi, $CH_3NH_3PbI_3$ kristalleri oluşturmak üzere interkalasyon reaksiyonunu indüklemek için düşük sıcaklıklarda bir CH_3NH_3I buharına maruz bırakılmaktadır (Chen vd., 2014). Bu tekniğin avantajı vakum ve sıcaklık açısından düşük taleptir. Casaluci ve arkadaşları (Casaluci vd., 2015) bu biriktirme yöntemini kullanarak ortam havasında düzlemsel perovskitler hazırlayıp; PbI_2 'nin spin-kaplama

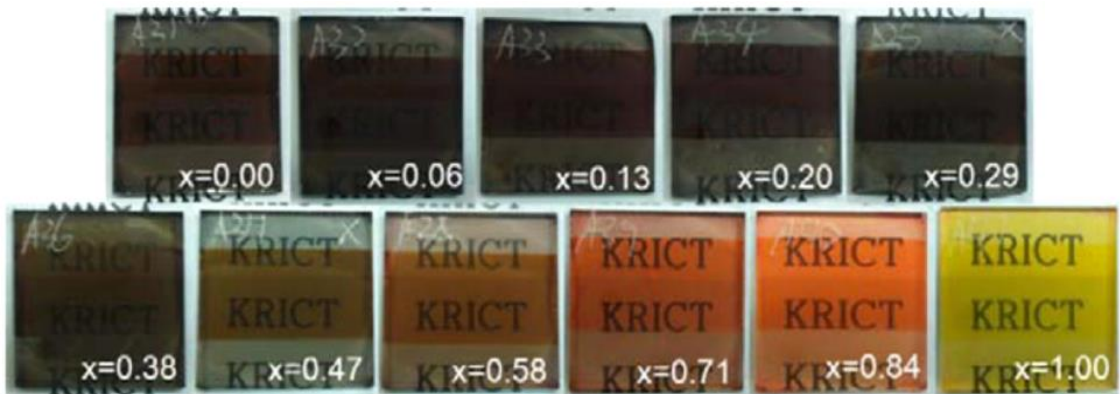
ile biriktirilmesinden ve tavlama aşamasından sonra numuneleri, perovskit filmin tam oluşumu için düşük vakum altında $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ tozu ile çevrelenen sıcak bir plakaya koymuşlardır. 14 gün boyunca (kapsülleme olmadan) havada % 50 bağıl nemde ve 20°C 'de iyi stabilite gösteren bu düzlemsel yapı ile % 12.7'lik bir PCE elde edilmiştir (Casaluci vd., 2015). Bu teknik, iyi biriktirilmiş taneli, termodinamik olarak stabil bir kompakt perovskit film oluşturmak için PbI_2 'ye kinetik olarak kontrol edilen bir $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ difüzyonundan faydalanmaktadır (Salim vd., 2015).



7. PEROVSKİT GÜNEŞ PİLLERİNDE KARŞILAŞILAN SORUNLAR

7.1. Stabilité

Odak noktası organik halid perovskit güneş pillerinin verimliliğini arttırmak olmasına rağmen, bu hücrelerin bozulması önemli bir endişe kaynağı olmuştur. Perovskit, güneş pillerinin mevcut fotovoltaik teknolojiler için uygun bir yedek olarak ticari olarak bulunabilmesi için, kararlılık ve bozulma probleminin üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Kararsızlığa neden olan ana sorunlardan biri, perovskit katmanlarının nem ve oksijene maruz kalmasıdır. Metilamonyum kurşun iyodürün hidrofilik ve uçucu doğası, onu nem ve ısı yoluyla bozunmaya eğilimli hale getirmektedir. Nem ve oksijenin varlığı, Metilamonyum (MAI) esaslı perovskit güneş pillerinde geri dönüşümlü olmayan bozunma sürecine neden olur, çünkü MAI nem ve oksijen varlığında hidrolize olmaktadır (Niu vd., 2015). Niu ve arkadaşları (2014), perovskit emici tabakada, ultraviyole (UV) ışığı, çözelti işleme tekniklerini ve termal etkileri ve nem ve oksijeni tanımlayan bozulmaya neden olan anahtar faktörler hakkında ayrıntılı bir çalışma rapor etmişlerdir Perovskit emici katmana polimer katkılarının eklenmesi, kristalliği geliştirdiğini ve pil stabilitesini arttırdığını göstermiştir. HI, alkali halojenürler, fosforyum halojenürler, NH₄Cl, CaCl₂ gibi halojen katkı maddeleri de hücre performansını arttırdığı bildirilmiştir (Zuo ve Ding, 2014; Dong vd., 2016). Polietilenimin (PEI) perovskit filmin kristal büyümesini kontrol ettiği gösterilmiştir. Perovskit öncüsüne Polietilenglikol (PEG) katkı maddesinin ilavesinin perovskit filmin morfolojisini geliştirdiği gösterilmiştir (Chang vd., 2015). Perovskit emici tabakanın stabilitesinin iki işlevli 4-ABPA amonyum katyonu ile arttığı gösterilmiştir (Li vd., 2015).



Şekil 7.1. Perovskit güneş pillerinin bozunum örneği (Wang vd., 2016).

Şekil 7.1’de Perovskit güneş pillerinin bozulmasına bir örnek gösterilmiştir. Perovskit solar hücrenin stabilitesini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerden biri olan üretim yöntemi pilin dengesine katkıda bulunabilir. Bir tabaka biriktirme yöntemi, 62 gün boyunca depolandıktan sonra, nem nüfuzunu önleyen tam yüzey kaplamalı yoğun bir perovskit tabakasının oluşumuyla ilişkili olduğuna inanılan ortam koşullarında % 91’ini muhafaza etmiştir (Yang vd., 2015). Ayrıca, çevre koşullarında sıyırma yönteminin, TiO₂ katmanında büyük kristallerin oluşumuna ve perovskit filminin düzgün kaplanmasına bağlanan bir düzlemsel PSC'nin (Kim vd., 2015) stabilitesini ve fotovoltaj performansını artırabildiği gösterilmiştir. Buna karşılık, spin kaplama yöntemiyle üretilen piller, perovskit malzemesinin bozunması nedeniyle daha düşük verimli pillere sahiptir.

Berson ve arkadaşları, eylemsiz bir atmosferde kimyasal bir buhar birikimi ile perovskit tabakaları büyütmek için bir hibrid buhar faz biriktirme (HVPV) geliştirmiştir (Berson vd., 2007). N₂ ortamında 1100 saate kadar uzun süreli stabilite ile % 11,8’lik bir üst verimlilik elde edilmiştir. Yüksek stabilitenin, filmin üretimi sırasında 160 ° C'nin üzerinde bir sıcaklık kullanılarak elde edildiğine inanılmaktadır.

CH₃NH₃PbI_{3-x}Br_x'e dayalı güneş pillerinin, güneş pilinin performansının 20 gün içinde değişmeden kalmasına izin veren CH₃NH₃PbI₃ ile üretilen pillerden daha iyi bir stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir (Noh vd., 2013). Perovskit sentezi için kullanılan farklı öncü maddeler PSC'nin stabilitesini etkileyebilmektedir. Perovskit malzemelerinin üretilmesinde kullanılan kurşun malzemesinin, perovskit tabakanın morfolojisini ve kristalleşmesini etkilediği görülmüştür. Bir öncü olarak Pb (OAc)₂ kullanılarak üretilen piller, PbI₂ ile hazırlananlara benzer, ancak daha düşük stabiliteye sahiptir (Dualet vd., 2014). Perovskit tabakanın üstündeki HTM tabakası, perovskiti nemden koruyarak stabiliteyi artırır. Spiro- OMeTAD'ın geleneksel HTM'sinin neme karşı hassas olmasından dolayı hidrofobik bir polimer malzemeyle değiştirilmesiyle stabilitenin daha da geliştirilebileceği gösterilmiştir (Habisreutinger vd., 2014). PSI, spiro-OMeTAD yerine tek cidarlı bir karbon nanotüp içererek daha iyi stabiliteye ve neme karşı dayanıklılığa sahiptir. Mei ve arkadaşları (Mei vd., 2014), bir PbI₂, CH₃NH₃I ve 5-amonyumvalerik asit iyodür çözeltisini bir mezoporoz karbon filmi içinden dökerek bir PSC üretti. Pil, karbonun hidrofobik yapısından dolayı olduğuna inanılan çevre havasındaki 1008 saatlik kullanımdan sonra başlangıç verimliliğinin % 80'ini koruyabilmiştir (Mei vd., 2014). Perovskit malzemenin inorganik ve organik bileşenleri arasındaki hidrojen bağlarının kuvvetinin de yapısal stabilitesi üzerinde dikkate değer bir etkisi vardır (Guarnera vd., 2015). Organik metilamonyum katyonunun daha polar bir katmanla ikame edilmesi, perovskit malzemenin gelişmiş bir stabilitesini göstermiştir (Kim vd., 2014; Dong vd., 2015). TiO₂-ZrO₂

gözenekli bir tabakaya sahip bir pil, oda sıcaklığında 1008 saat sonra bile etkinliğini korumuştur (Mei vd., 2014).

7.1.1. Nem ve oksijen

Başlangıçta, nem çoğunlukla perovskit tabakasını etkilediği düşünülüyordu. Bununla birlikte, sadece perovskitin kendisinin nemle bozunduğu değil, yaygın olarak kullanılan HTM, Spiro-OMeTAD'in de etkilendiği görülmüştür. Spiro-OMeTAD, boşluk iletkenliğini artırmak için eklenen Li-TFSI katkı maddesi nedeniyle hidrofiliktir.

Bu köklü bozulma mekanizmalarına rağmen, bazı yazarlar perovskitin kristalleşmesi sırasında nemin rolü hakkında farklı görüşlere sahiptirler. Zhou vd., (2014), hücre üretimi sırasında % 30'dan daha az olan belirli nem seviyelerinin kristal morfolojisini arttırdığını ve sonuç olarak pilin performansını iyileştirdiğini göstermiştir. You vd., (2014), azot ve oksijen kuru ortamda tavllanmış numunelerde yük taşımamasını engelleyen, rekombinasyonu indükleyen ve dolayısıyla fotovoltaik performansı düşüren boşluklar ve tane sınırları sunmaktadır. Ko vd., (2015), daha yüksek nem konsantrasyonlarında yüksek verimlilik, substratları PbI_2 biriktirmeden önce ön ısıtma yaparak elde edilebileceğini öne sürmüştür. Gratzel vd., (2014), çalışmalarında % 15'in üzerinde güç dönüşüm verimliliklerine son derece yüksek bir nem oranının <% 1'e ulaşmasının önemli olduğunu öne sürmüşlerdir. Niu vd., (2014), benzer bir eğilim bulmuş ve nem üzerinde durmuşlardır.

SpiroOMeTAD ile yapılan stabilite testleri, 1000 saatlik yaşlanma süresinden sonra PCE'nin % 27,6'lık bir düşüş gösterirken, PDPPDBTE ile pil performansı korunmuştur; perovskit güneş pilleri kapsülasyon olmadan hazırlanmış olup havada (~% 20 RH) ve oda sıcaklığında saklanmıştır. You vd., (2015), oda sıcaklığında sırasıyla boşluk ve elektron taşıma malzemeleri olarak p-tipi NiOx ve n tipi ZnO nanoparçacıkları kullanan, % 16,1'lik bir PCE sunan ve havada 60 gün bekletildikten sonra bu başlangıç değerinin %90'ını koruyan oldukça kararlı bir PSC hücresi bildirmişlerdir. Hazırlanan piller, cam / indiyum kalay oksit / NiOx / perovskit / ZnO / Al'dan yapılan bir pnnn yapısına dayandırılmıştır. ZnO, ortam koşullarında iyi bir stabilite sunmaktadır, böylece perovskit ve Al katmanlarını izole etmekte ve bozulmayı önlemektedir (Lee vd., 2007).

7.1.2. UV ışığı

UV ışığının özellikle TiO_2 mezoporoz tabakası olan pillerde PSC performansını güçlü bir şekilde etkilediği kanıtlanmıştır. TiO_2 'nin su ve organik bileşiklerin oksitlenmesi için iyi bir fotokatalist olduğu (Fujishima ve Rao, 2000) ve UV spektrumunda absorbe ettiği 3,2 eV bant

aralığı nedeniyle iyi bilinmektedir. Bu nedenle, UV aydınlatma altında TiO_2 'nin fotoaktivitesine dayanarak çeşitli bozunma mekanizmaları bildirilmiştir. Mezoporoz TiO_2 , elektron taşınımı yapan yerler olarak çalışan yakalama bölgeleri ve yüzey kusurlarını içermektedir (Schwanitz vd., 2007). Bu taşınım durumlarında lokalize olan elektronlar oksijene bağlanmaktadır (Aristidou vd., 2015). UV ışığı ile aydınlatıldıktan sonra TiO_2 'de bir elektron boşluk çifti oluşur ve boşluk oksijen adsorpsiyon bölgesinde elektron ile yeniden birleşir. Daha sonra, oksijen, foto-indüklü elektronlar için bir tuzak hali olarak işlev görebilecek boş bir bölgeyi terk eder ve HTM'deki boşluklar, tutulmuş elektronlarla yeniden birleşebilir. Ito vd., (2014), tarafından başka bir bozunma mekanizması önerilmiştir; bu yazarlar, TiO_2 katmanının, TiO_2 / perovskit arayüzeyinde (Eq) iyot anyonundan (I_2) oluşturan elektronları çıkarabileceğini varsaymaktadır. UV aydınlatmalı TiO_2 tabakasının neden olduğu dengesizliğin üstesinden gelmek için, Chander vd., (2014) bir UV filtresinin kullanılmasını önermiştir.

7.1.3. Sıcaklık

Nem gibi, sıcaklığın da PSC hücrelerinin bozulmasına iki tür etkisi vardır: biri perovskit malzemesinin kendisiyle diğeryse HTM davranışıyla ilgilidir. Metal halojenür perovskit malzemelerinin $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde stabil olduğu bildirilmiş olsa da (Heo vd., 2013), bazı çalışmalar organik bileşenlerin ayrışmasının $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermiştir (Dualet vd., 2014). Perovskit malzemesi düşük sıcaklıklarda tavlarken $CH_3NH_3PbI_3$ 'teki PbI_2 ve CH_3NH_3I 'nin tamamen dönüşümü için $80\text{ }^\circ\text{C}$ minimum sıcaklıktır (Dualet vd., 2014). Tan vd., (2014), N_2 atmosferinde $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ 'in $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ($1\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$. ısıtma hızı) ısıtılmasıyla, 3D perovskit yapısının $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluştuğunu ve perovskitin $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözle görülür şekilde bozunduğunu gözlemlemişlerdir. $CH_3NH_3PbI_3$ perovskit için, Pisoni vd., (2014), hem tek kristallerde hem de çok kristalli yapılarda çok düşük bir termal iletkenlik olduğunu bildirmişlerdir. Bu, pili ısıtırken ısının yeterince hızlı yayılmadığı ve PSC hücrelerinin ömrünü azaltan mekanik strese neden olabileceği anlamına gelmektedir. Misra vd., (2015), perovskit malzemenin (PbI_2) hazırlanmasındaki iki farklı inorganik öncülü karşılaştırmışlardır. Pb , Br_2 içerikli ve kapalı PSC'lerde hızlandırılmış yaşlanma testleri yapıldıktan sonra, $CH_3NH_3PbI_3$ hücrelerinin, $60\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $44\text{ }^\circ\text{C}$ ile $55\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda bozulmaya uğradığı, $CH_3NH_3PbBr_3$ hücrelerinin perovskit tabakasında renk bozunumu veya ayrışma göstermediği sonucuna varılmıştır (Garcia vd., 1994). Bununla birlikte, sadece inorganik öncülerdeki değişimlerin, pillerin termal stabilitesini arttırmazken aynı zamanda organik öncülerin kullanılması da pilin stabilitesinde önemli bir rol oynamaktadır. Eperon vd., (2014) ve Aharon vd., (2015), formamidinyum (FA) kurşun trihalid ($HC(NH_2)2PbI_3$) bazlı ve $CH_3NH_3PbI_3$ bazlı PSC hücrelerini karşılaştırdılar; her iki grupta formamidinyum bazlı pillerin

ısı kararlılığının daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir. $(\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3)$ perovskit, sadece 290°C 'de ayrışırken, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit, $\sim 230^\circ\text{C}$ 'de bozunmaya başlamıştır (Aharon vd., 2015).

HTM'lerin termal kararlılığı ile ilgili olarak, Malinauskas ve arkadaşları (Malinauskas vd., 2015), amorf polimer spiroOMeTAD'in, 100°C 'den yüksek sıcaklıklarda stabil olmadığını, çünkü bu sıcaklıkta kristalleşmenin başladığını göstermiştir. Amorf spiroOMeTAD filmi içindeki büyük kristaller morfolojik boşluk hatalarına neden olur ve bu boşluklarda yük taşınımını etkilemektedir. Yazarlara göre, spiroOMeTAD'in homojen olmayan çözünmesinden kalan küçük kristaller bile, termal buharlaşma sırasında kristalleşmeye neden olabilmektedir. Ayrıca, kristalizasyon işlemi, spiroOMeTAD'in cam geçiş sıcaklığını azaltarak, boşluk taşınımını arttırmak için kullanılan katkı maddeleri ile hızlandırılmaktadır. 80°C 'de, katkısız spiroOMeTAD ile hazırlanan piller, lityum katkılı spiroOMeTAD pillere göre termal olarak daha yavaş bozulmuştur ve bu durumu lityumun higroskopik yapısına bağlamışlardır (Habisreutinger vd., 2014). Domanski vd., (2016), üç katyonlu PSC pillerinde spiroOMeTAD kullanıldığında altın atomlarının göçü üzerine bir çalışma bildirmiştir. Metal kontağın buharlaştırılması sırasında gözlenen sıcaklık kontağın, gözenekli TiO_2 içinde boşluk hataları oluşturabilen spiroOMeTAD katmanına yayılmasına yetecek kadardır (Domanski vd., 2016).

Düşük maliyetli üretimlerde, çok fonksiyonlu hücrelere izin vermeyen kompakt bir tabaka oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda ($> 400^\circ\text{C}$) tavlama gerektiren elektron taşıyıcı tabaka olarak TiO_2 kullanılarak yüksek verimli PSC'ler elde edilmiştir (Wang vd., 2014). Yüksek sıcaklıkları kullanmaktan kaçınmak için, PEDOT: PSS, TiO_2 yerine tercih edilen bir EBL ikamesi olmuştur. Yüksek verimli PSC'ler üretmek için bir TiO_2 katmanının düşük sıcaklıklarda tavlanaabileceği kanıtlanmıştır. TiO_2 tabakasının 150°C 'de tavllanmasıyla bir çalışma yapılmıştır (Dkhissi vd., 2015). Geleneksel cam substratlar, % 15'in üzerinde verimlilik gösterirken bir polimer substrat, % 12'nin üzerinde verimlilik sağlamıştır (Dkhissi vd., 2015).

Grafen nano taneciklerin TiO_2 nanopartikülleri ile birleştirilmesiyle elde edilen nanokompozitlerin, düşük seri direnç ve rekombinasyon kaybı, pillerin % 15,6'ya kadar verim sergilemesine izin vermektedir (Wang vd., 2014). Bu yaklaşım, yeni alt tabakaların, düşük sıcaklıktaki üretiminden dolayı güneş pillerinin üretiminin göz önüne alınmasını sağlamaktadır. Tavlama sıcaklığı, perovskit güneş pillerinin yüzey morfolojisi, stabilitesi ve fotovoltaik performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Perovskit filmlerin tavlama için çok aşamalı yeni bir yaklaşım, başlangıç sıcaklığının düşük olduğu ve 90°C 'ye ulaşana kadar her 20 dakikada bir arttırıldığı düşünülmüştür (Huang vd., 2015). Çok aşamalı yavaş tavlama prosedürü ile

hazırlanmış perovskit içeren piller, geleneksel metotta tavlananlardan daha yüksek verimler üretilmiştir. Bu tavlama metodu ile perovskit filmleri yüksek kristal kalitesi ve iyi stabiliteye sahip olacak şekilde yeniden üretilmektedir.



8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Çalışmada Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar

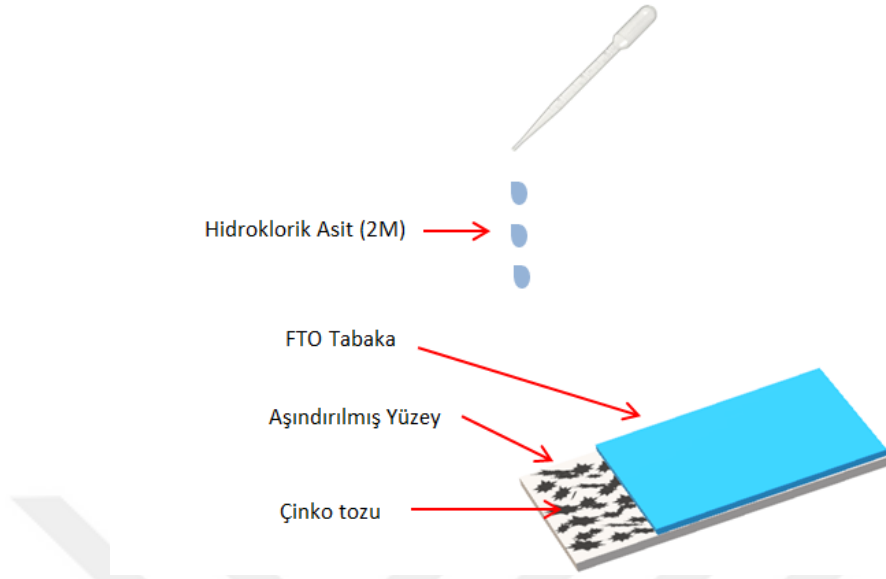
Çizelge 8.1’de çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları belirtilmiştir.

Çizelge 8.1. Çalışmada kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları.

Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar	Kullanım Amacı
Titanyum (IV) isopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)	TiO ₂ kaynağı
Degussa P25 (TiO ₂)	TiO ₂ kaynağı
Kurşun (II) İyodid	Perovskit Yapı Kaynağı
Metil Amonyum İyodid	Perovskit Organik Yapı Kaynağı
Spiro-OMeTAD	Boşluk Taşıyıcı Malzeme
Bismuth Iodide	Perovskit Yapı Kaynağı
Pluronic ($HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$)	P123 Boşluk Yapıcı Malzeme
İzopropil alkol	Çözücü Malzeme
Sitrik asit	Yoğunlaştırıcı
Li-TFSI	Katkı Maddesi
Çinko (Zn) Tozu	Aşındırıcı Malzeme
Asetil Aseton	Stabilizatör
Flor Doplu Kalay Oksit Cam (FTO)	Devre Anodu
Etanol (C_2H_5OH)	Çözücü Malzeme
Dimetilformamid	Çözücü Malzeme
Kloro benzen	Çözücü Malzeme
Etilen glikol	Çözücü Malzeme
Asetonitril	Çözücü Malzeme
HCl	Aşındırıcı Çözelti

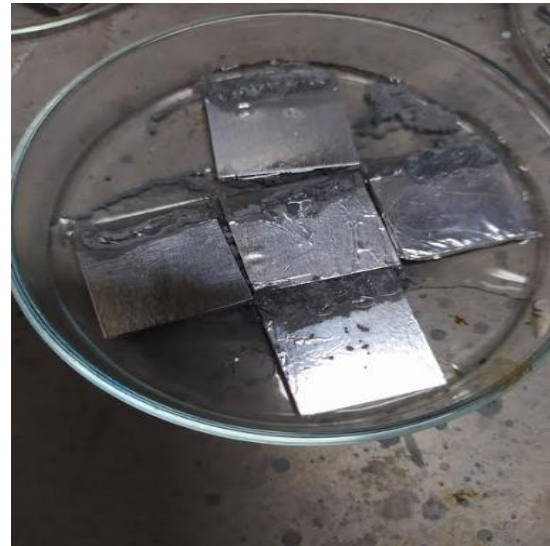
8.2. FTO (Flor Katkılı Kalay Oksit) Camın Aşındırılması

Aşındırma işlemi için, Şekil 8.1’deki işlem uygulanarak kaplama alanı değiştirilmiştir. Çünkü kaplamalarda kısa devre oluştuğu gözlenmiştir. Perovskit katmanların biriktirilmesi gereken alanın 1,2x2 cm²’lik kısmı aside dayanıklı alüminyum bant ile çerçeve oluşturularak çinko tozu ile hidroklorik asit (2M) reaksiyona sokularak aşındırılmıştır.



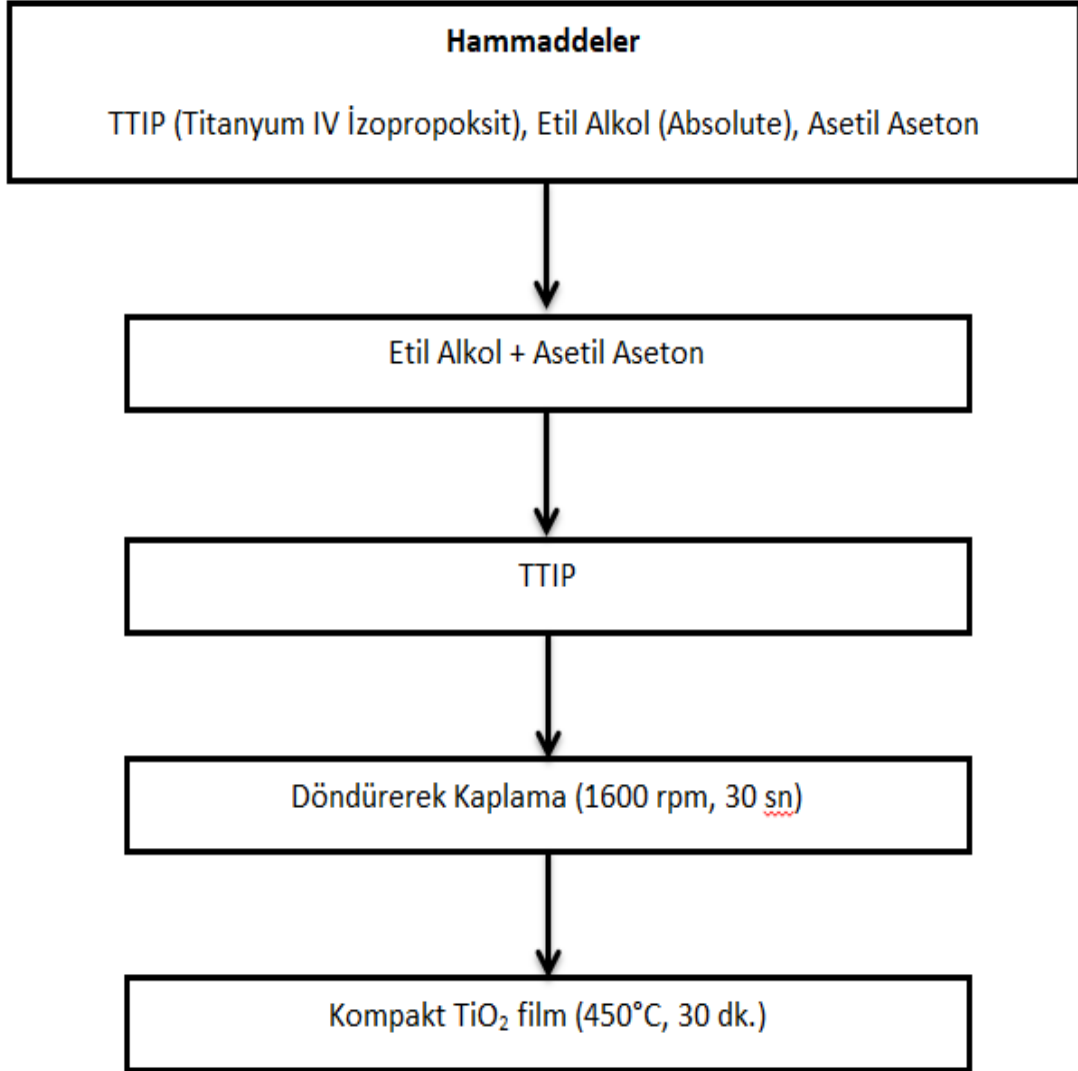
Şekil 8.1. FTO tabakanın aşındırma işleminin gösterimi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra, kalan HCl ve çinko tozu saf su ile temizlenip, aside dirençli maske çıkarılarak tabakanın tamamen yüzeyden aşındırıldığı multimetre ile test edilmiştir. Test edilen altlıklar FTO katmanının $0.4 \times 2 \text{ cm}^2$ 'lik alanın karşıt elektrot (altın) kaplanabilmesi için açıkta bırakılmıştır geri kalan kısım aşındırılmış alanı da kapsayacak ve $\text{TiO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 + \text{HTM}$ konfigürasyonuna sahip olacak şekilde üretilmiştir.



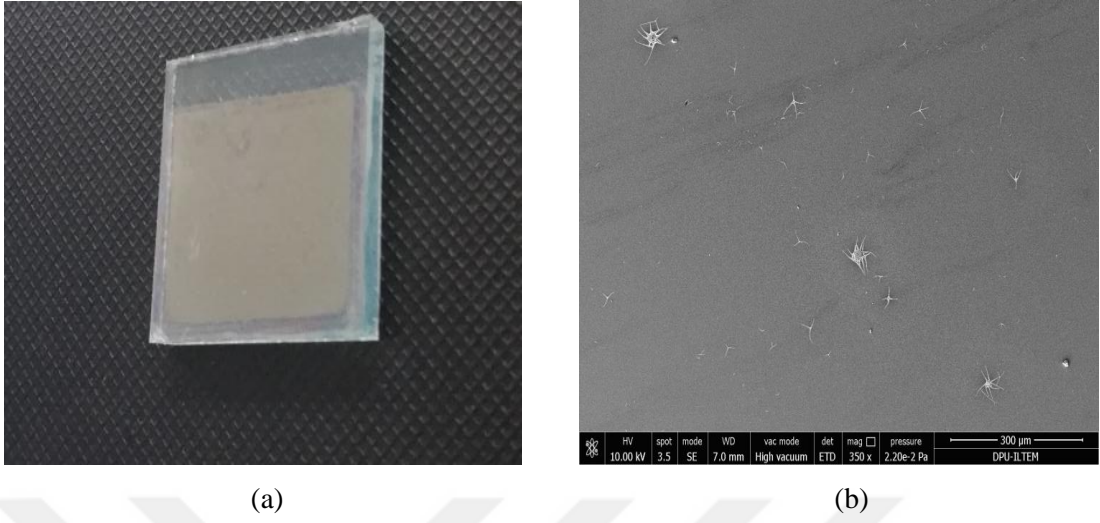
Şekil 8.2. FTO tabakanın aşındırılma işlemi.

8.3. Döndürerek Kaplama ile Kompakt TiO₂ Tabakası Hazırlama



Şekil 8.3. Sol-Gel Yöntemi ile kompakt TiO₂ film üretimi.

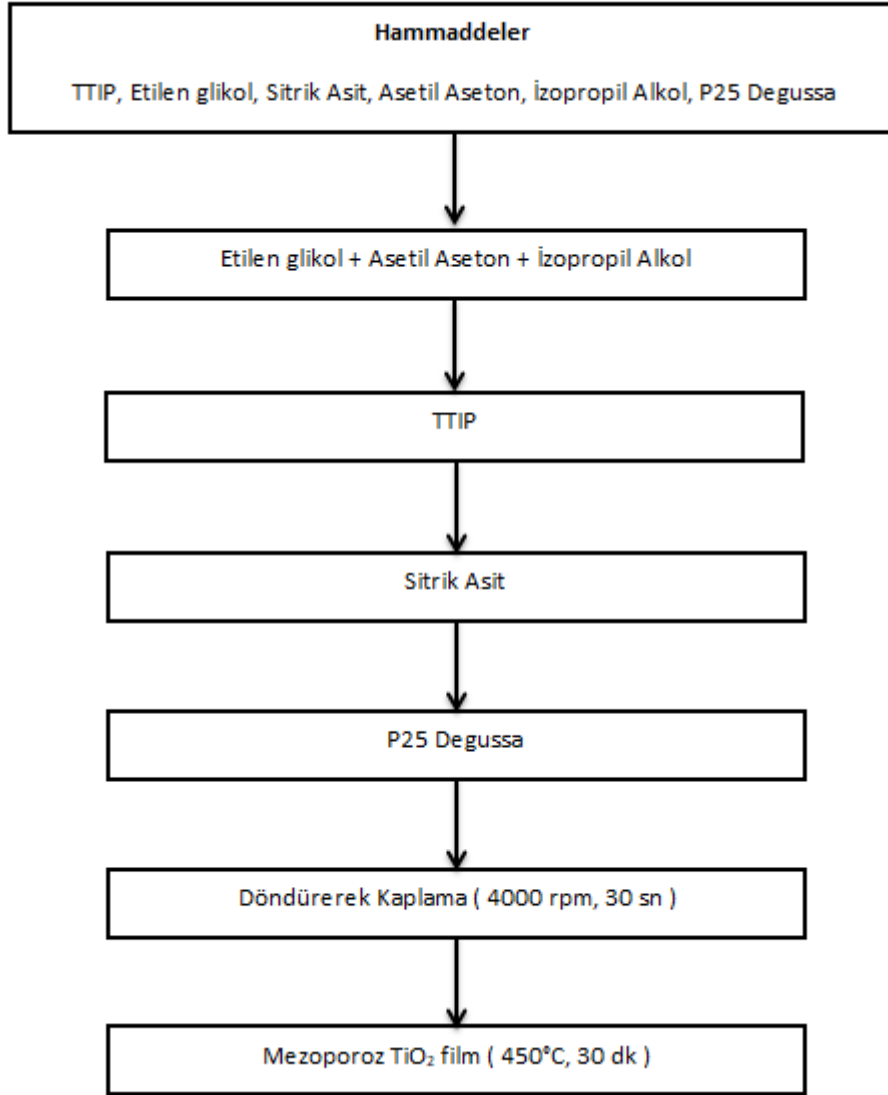
TiO₂ kompakt tabaka elde etmek için hazırlanan sol-jel çözeltisi için; TiO₂ yapıcı olarak titanyum tetraizopropoksit (IV) Ti(OCH(CH₃)₂), çözücü ortam olarak C₂H₆O (etil alkol), stabilizatör olarak C₅H₈O₂ (asetil aseton) kullanılmıştır. Daha kompakt bir yapı elde etmek amacıyla daha önceki rapor döneminde kullanılan por yapıcı Pluronic P123 hammaddesi kullanılmamıştır. Şekil 8.3'te belirtilen çözelti hazırlama işleminde görüldüğü gibi göreceli nemin %16 olduğu argon atmosferi altında gerçekleşmiştir. 1600 rpm de 30 sn kaplanan altıklar, 100°C'de 10 dk kurutularak 5°C/dk ısıtma hızıyla, 500°C sıcaklıkta 30 dk ısıl işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonrası Şekil 8.4a'da ki altıklar üzerine kaplanmış oksit tabaka elde edilmiştir.



Şekil 8.4. a) Kompakt TiO₂ kaplı altlık; b) Kompakt TiO₂ SEM Yüzey Görüntüsü.

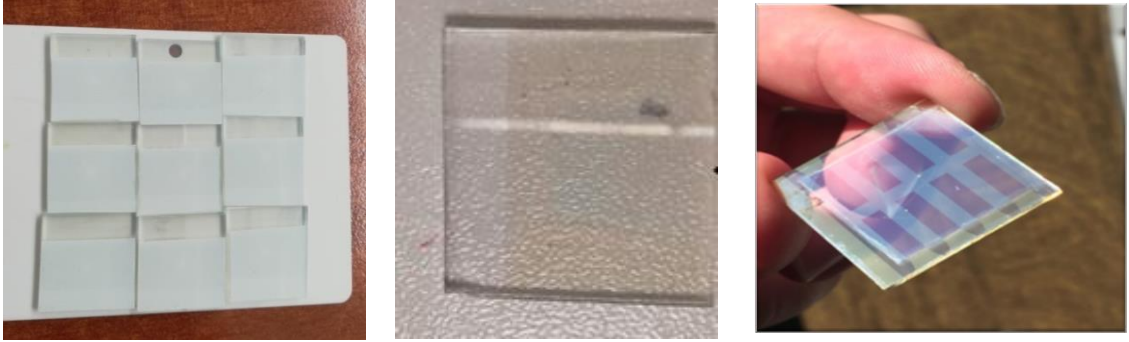
Üretim sonrası Şekil 8.4a'da ki FTO altlıklar üzerine kaplanmış oksit tabaka elde edilmiştir. Üretilen kompakt filmlerin SEM yüzey görüntüsü Şekil 8.4b'de gösterilmiştir. Yüzeyden alınan SEM görüntülerine göre elde edilen filmlerin homojenliği ve yüzey kalitesi yüksektir.

8.4. Döndürerek Kaplama ile Mezo Gözenekli TiO₂ Tabakası



Şekil 8.5. Döndürerek kaplama yöntemi ile mezoporoz TiO₂ film üretimi.

TiO₂ mezoporoz filmler, titanyum tetraizopropoksit (IV) Ti(OCH(CH₃)₂) %97, sitrik asit monohidrat (C₆H₈O₇.H₂O) %99,5 ve etilen glikol (C₂H₆O₂) %99,5 ile Şekil 8.5'teki akış diyagramına göre elde edilmiştir. Öncelikle 1:24 molar oranlarında tetraizopropoksit (IV)/ etilen glikol çözeltisi hazırlanarak Ploronik P123 (Poly(ethylene glycol)-block- poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)) ilave edilmiş ve kontrollü parçacık büyümesi sağlanmıştır. Daha sonra, titanyum tetraizopropoksit (IV) / sitrik asit 1:7 molar oranlarında karıştırılarak polimerik jel elde edilmiştir.

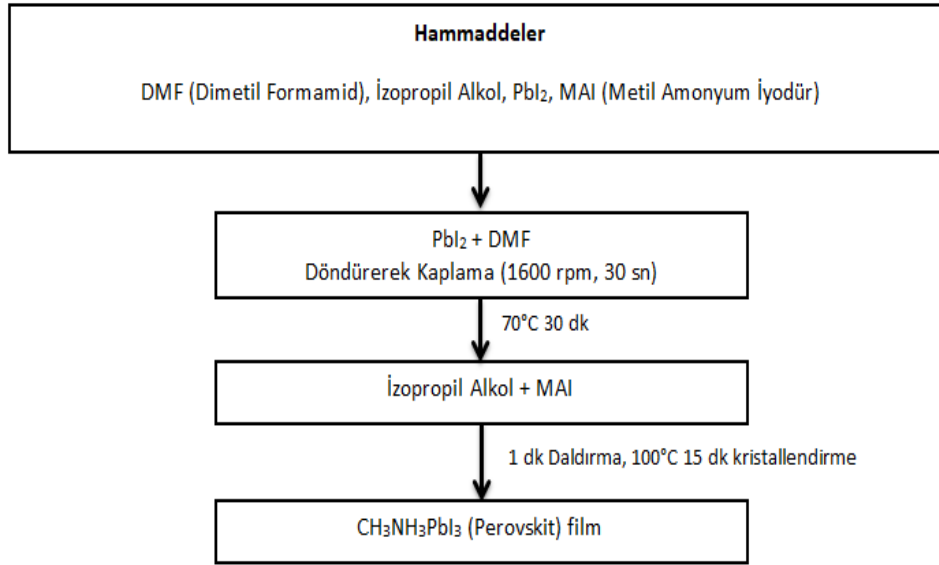


Şekil 8.6. a) Sıyırma Yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama. b) Seyreltme sonrası döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama. c) Seyreltme ve filtreleme işlemleri sonrası döndürerek kaplama yöntemi ile elde edilen Mezoporoz TiO_2 kaplama.

Fakat elde edilen mezoporoz yapıdan alınan SEM görüntülerinde yüzeyde çatlaklar gözlemlendiğinden dolayı sıyırma tekniği yerine döndürerek kaplama tekniği kullanılmaya başlanmıştır. Spin kaplama için çözelti yoğunluğunun sıyırma tekniğindeki yoğunluğa oranla daha düşük olması gerekmektedir. Bu sebeple 1:24 molar oranlarında tetraizopropoksit (IV)/etilen glikol çözeltisi hazırlanırken hacimce %50 izopropil alkol ile seyreltmeye gidilmiştir. Sitrik asit ile titanyum tetraizopropoksit reaksiyonu ile elde edilen karışım $90^\circ C$ 'ye ısıtılmış ve oda şartlarına getirilen çözelti, spin kaplama tekniğiyle FTO kaplı altlıklar üzerine kaplanarak organiklerin uzaklaştırılması amacıyla 10 dk. etüvde tutulmuş ve $5^\circ C/dk$ 'lık bir ısıtma oranı uygulanarak $500^\circ C$ 'de 30 dk. süreyle ısıtılma tabii tutulmuştur ve şekil 6b' deki nihai ürün elde edilmiştir.

8.5. Döndürerek Kaplama ile PbI_2 Tabakası Hazırlama

Perovskit filmler, iki aşamalı sıralı biriktirme prosedürü şekil 8.7'deki aşamalar uygulanarak hazırlanmıştır. Tüm süreç oluşturulan yapının kararlılığının bozulmaması amacı ile argon atmosferi altında glovebox içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.7. Perovskit tabaka üretim şeması.

PbI₂, dimetil formamid (DMF) solüsyonu içerisinde katkısız ve BiI₂ için ayrı ayrı çözünerek 70 °C de 30 dk. boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan saf PbI₂ ve Bi⁺² katkılı PbI₂ olmak üzere her bir çözelti, 1600 rpm’de 30 sn döndürülerek Şekil 8.8’de gösterildiği gibi TiO₂ kaplı altlıklar üzerine kaplanmış daha sonra da 70 °C’de 30 dk kristallendirilmişlerdir.



Şekil 8.8. TiO₂ tabaka üzerine PbI₂ kaplama ve tavlama işlemi.

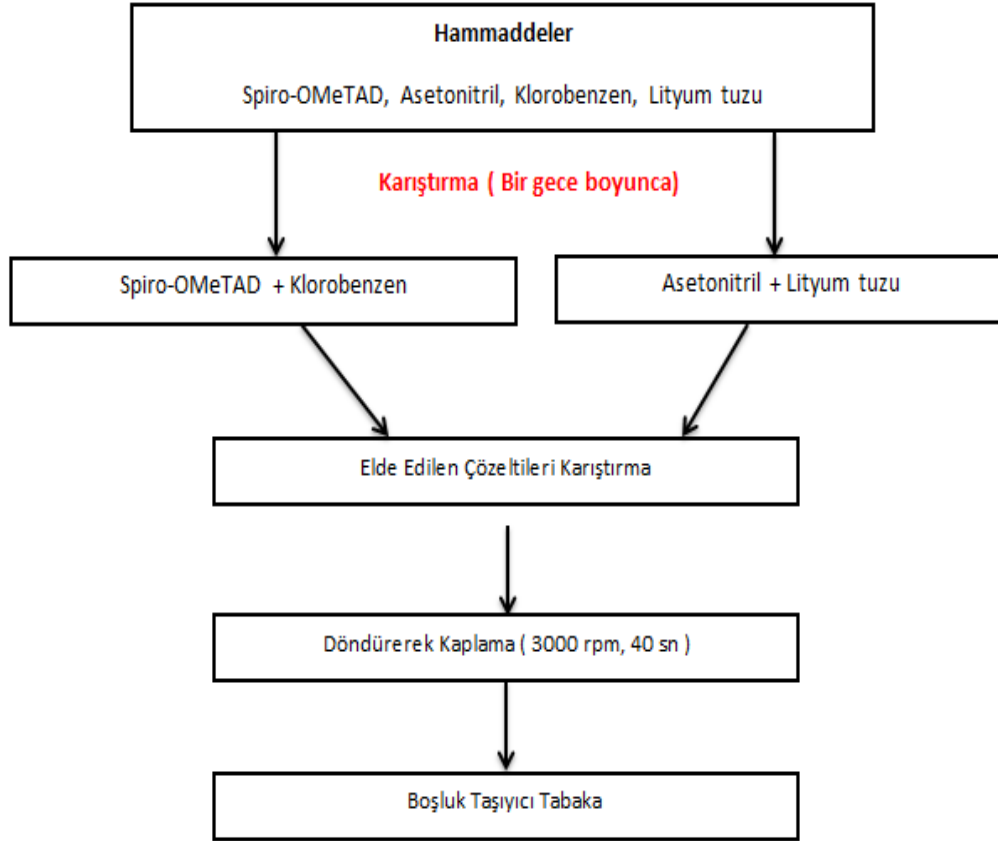
8.6. Daldırma Yöntemi ile MAI Tabakası Hazırlama

İzopropanol çözeltisi içerisinde çözünmesi sağlanan $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (metilamonyum iyodür) solüsyonunun içerisinde katkısız ve Bi^{+2} katkılı PbI_2 kapladığımız numuneler 1'er dk boyunca daldırılmıştır ve daldırılan numunelerde sarı tonlarından Şekil 8.9'da gösterilen siyah renge geçiş gözlemlenmiştir. Daha sonra, filmler 15 dk. boyunca $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir manyetik karıştırıcı üzerinde tavlansmıştır. Oluşturulan filmler 10 dk. soğumaya bırakılmıştır. Kaplama aşamasından önce belirlenen oran sırasıyla PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1:1) molar oranında hazırlanmıştır.



Şekil 8.9. Perovskit tabaka üretimi.

8.7. Spiro-Ometad Katmanı



Şekil 8.10. Boşluk taşıyıcı tabaka üretim şeması.

Boşluk taşıyıcı tabaka için belirlenen Spiro-OMeTAD, klorobenzen içerisine ilave edilerek çözündürülürken eş zamanlı olarak asetonitril çözeltisi içerisinde de lityum tuzu çözündürülmüştür ve her iki karışım gün sonunda birbirlerine karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 3000 rpm' de 40 sn. boyunca döndürerek perovskit tabaka üzerine kaplanmıştır. Fakat perovskit tabakanın kaplanmasının hemen ardından spinde kaplanan boşluk taşıyıcı tabakanın perovskit yapıyı doğrudan bozduğu gözlemlenmiştir.

Perovskit kaplamanın hemen ardından çözülerek kaplanan boşluk taşıyıcı tabaka çözeltisi yeterince karışmadığı şekil 8.10'da gösterildiği adımları uygulayarak kloro benzen içerisine eklenen Spiro-ometad ile asetonitril içerisinde çözdürülen lityum tuzu bir gece boyunca karışmaya bırakılmıştır. Gece boyu karışan her iki çözelti spin kaplama öncesinde birbiriyle karıştırılarak çözeltinin nihai hali elde edilmiştir. Elde edilen karışım 1600 rpm de 30 sn. boyunca döndürerek perovskit tabaka üzerine kaplanmıştır.

8.8. Elektrotun Buharlaşması

Kaplama yüzeylerine, UNIVEX 300 marka termal evaporator ile boyut kontrolü sağlanarak nm boyutunda altın kaplama yapılmıştır. Şekil 8.11’de termal buharlaştırıcıda kullanılmak üzere 1mm kalınlıkta paslanmaz çelik maskeler tasarlanarak TiO_2 / Perovskit / HTM tabaka yapısı üzerine yüksek vakum altında buharlaştırılarak iki farklı kontak atılabilmesi için iki farklı maske türü tasarlanmıştır. Daha önce 3 dakikalık kaplama sürecinde kaplama yüzeyinde oluşan ısıl gerilmeler nedeniyle altın perovskit yapının içine nüfuz etmiştir. Bu nedenle kaplama oranı düşürülüp 1 Angstrom oranında tutularak 13 dk. boyunca altın kaplanmıştır.

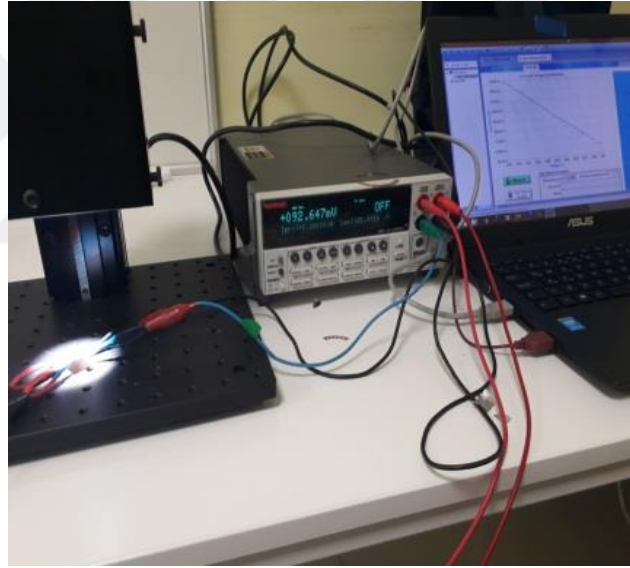


Şekil 8.11. Karşıt elektrot üretim aşamaları.

9. KARAKTERİZASYON

9.1. Akım Gerilim (I-V) ölçümü

Üretilen aydınlatma altındaki güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliği, pile belirli büyüklükte uygulanan voltaj sonucu hücre içinden geçen akım ölçülerek belirlenmiştir. Gerilim güç kaynağı (Keithley 2400), AM 1.5 filtreli Small Area Class BBA güneş simülatörüne tungsten (W) lamba bağlanmıştır. Tungsten lambanın ışık yoğunluğu referans hücre ile kalibre edildikten sonra, referans hücresi çıkarıldı ve ölçümü istenen hücreler güneş standına yerleştirildi, böylece ışık kaynağının yoğunluğu 100 mW/ cm^{-2} de sabitlenmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin verimliliğini ölçmek için devreye doğrudan bağlanan akımölçer probalar pil yüzeyini aşındırmaktadır bu sebeple hücreye yapılan ölçümler tek seferliktir.



Şekil 9.1. Solar Simulator Keithley 2400.

9.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

XRD, kristal malzeme tanımlaması için güçlü bir analitik tekniktir. Tipik bir XRD kurulumunda, X ışınları genellikle hareketli elektronların bakır hedefi ile olan etkileşimlerinden üretilir. X ışını bir numunenin yüzeyine uygulandığında, materyal yüzeyine nüfuz edebilir ve kristal numunesinin periyodik atomik yapıları tarafından kırılabilir. X-Işınları Kırınımı, genel anlamıyla maddenin iç yapısının X-Işınları ile incelenmesinde, kristal yapı tayininde, tane büyüklüğünün ölçülmesinde, polikristallerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde, günümüzde yaygın olarak kullanılan bir metottur.



Şekil 9.2. XRD Cihazı.

Bu çalışmada Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi bünyesinde bulunan PANalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak numuneler analiz edilmiştir.

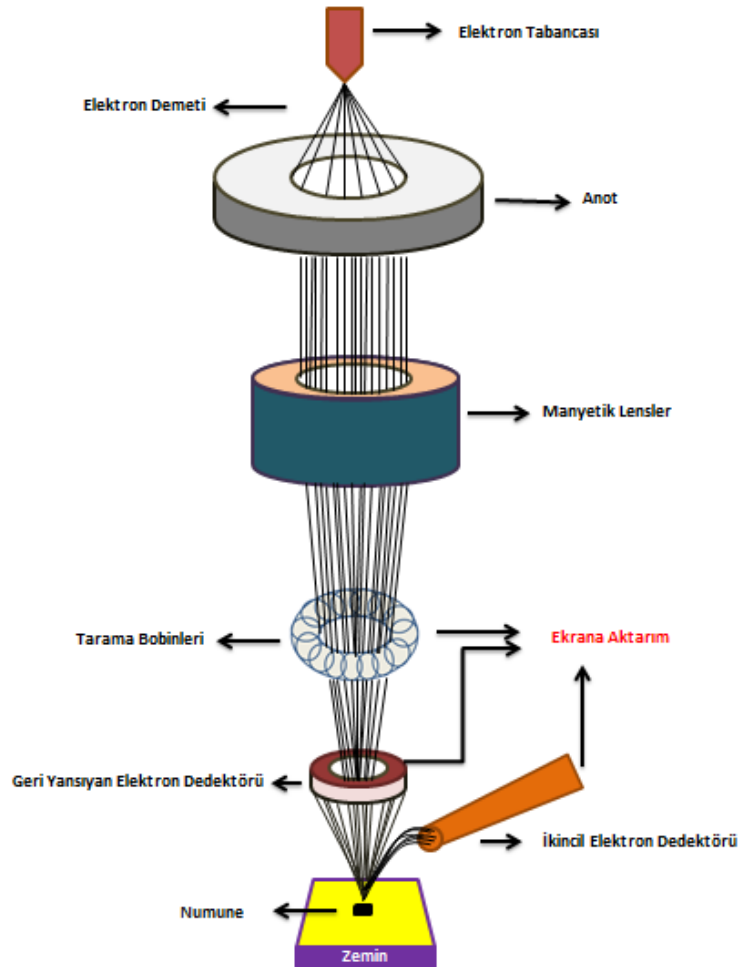
9.3. UV-vis Spektroskopisi

Ultraviyole-görünür veya kısa bir süre UV-Vis spektroskopisi tipik olarak elektromanyetik spektrumun ultraviyole, görünür ve yakın kızılötesi aralığında ışık Emilimini veya iletimini araştıran bir absorpsiyon spektroskopisi veya yansıtma spektroskopisidir. Işık bir malzeme ya da sıvı çözelti ya da ince bir film üzerine düştüğünde, malzeme ya da sıvı çözelti ya da ince film tarafından yansıtılabilir ya da emilebilir ve iletilebilir. Elektron zemin durumundan uyarılmış duruma geçerse ışık emilir. UV-Vis spektroskopisi, 280 - 1100 nm ışık dalga boyunu üretebilen ışık kaynağı olarak döteryum ark lambası ve tungsten lamba, bir monokromatör ve malzeme özelliklerini tespit eden bir dedektörden oluşur. Emici malzemenin kalınlığı, emilecek olan ışık miktarını belirler. Ayrıca bir malzemenin emme katsayısını, kırılma indisini ve dielektrik sabitini belirlemek için kullanılır.

9.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, örnek yüzeyini tarayarak örnek görüntüler üretmek için odaklanmış bir elektron ışını kullanan bir elektron mikroskobudur. Elektronlar ve numune yüzeyi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan sinyaller, numune için yüzey topografyası hakkında ayrıntılı bilgi edinmek için bilgisayar sistemi tarafından toplanabilir ve analiz edilebilir.

Genel olarak, SEM görüntüleri iletilen elektronlardan, geri saçılma elektronlarından, ikincil elektronlardan, karakteristik X ışınlarından ve örnek akımından gelen sinyallerle üretilir. Ancak, çoğunlukla, elektron ışını ile etkileşime giren atomlardan elastik olmayan saçılma ile yayılan ikincil elektronlar, SEM görüntüsü için tespit edilir. Numune yüzeyi ve elektron demeti arasındaki açı, ikincil elektronların sayısını belirleyebilir, bu da numune yüzey görüntüsü ile ilişkilidir. Ayrıntılı SEM cihazı konfigürasyonu Şekil 9.3'te gösterilmektedir.



Şekil 9.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Konfigürasyonu.



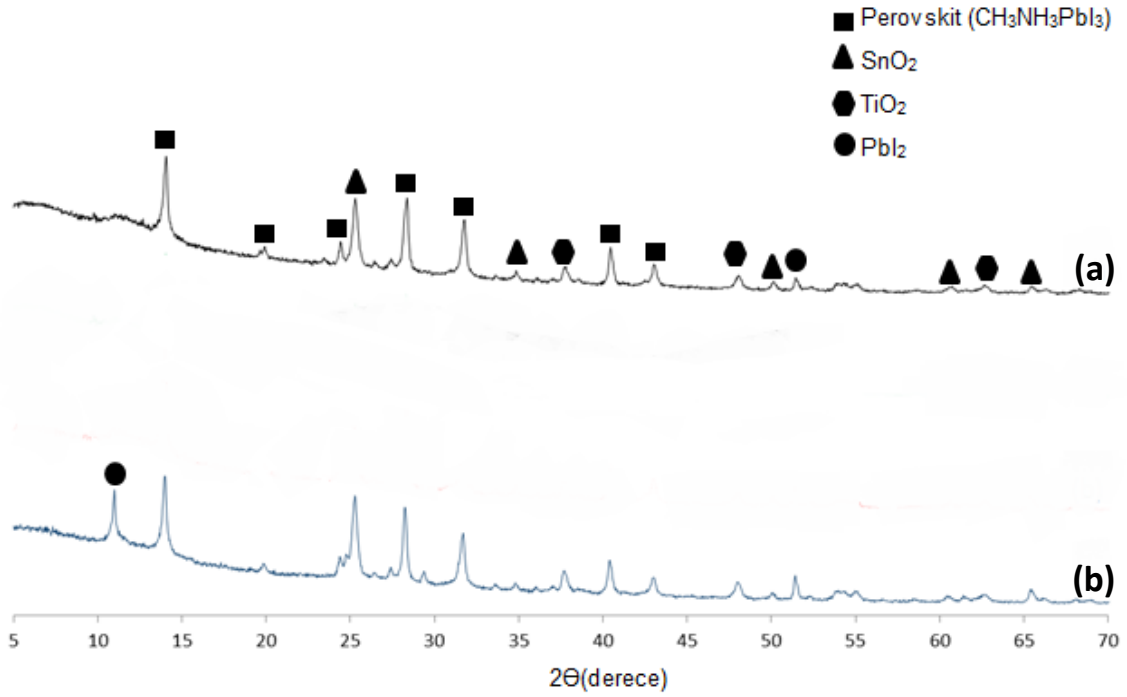
Şekil 9.4. SEM Cihazı.

Bu çalışmada Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler bünyesinde bulunan FEI-NOVA NANOSEM marka 650 model SEM cihazı kullanılarak numuneler incelenmiştir. Şekil 9.4'te FEI-NOVA NANOSEM marka 650 model SEM Cihazı gösterilmektedir.

10. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

10.1. XRD Analiz Sonuçları

Şekil 10.1, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ 'ün X-ışınım (XRD) analizlerini göstermektedir.

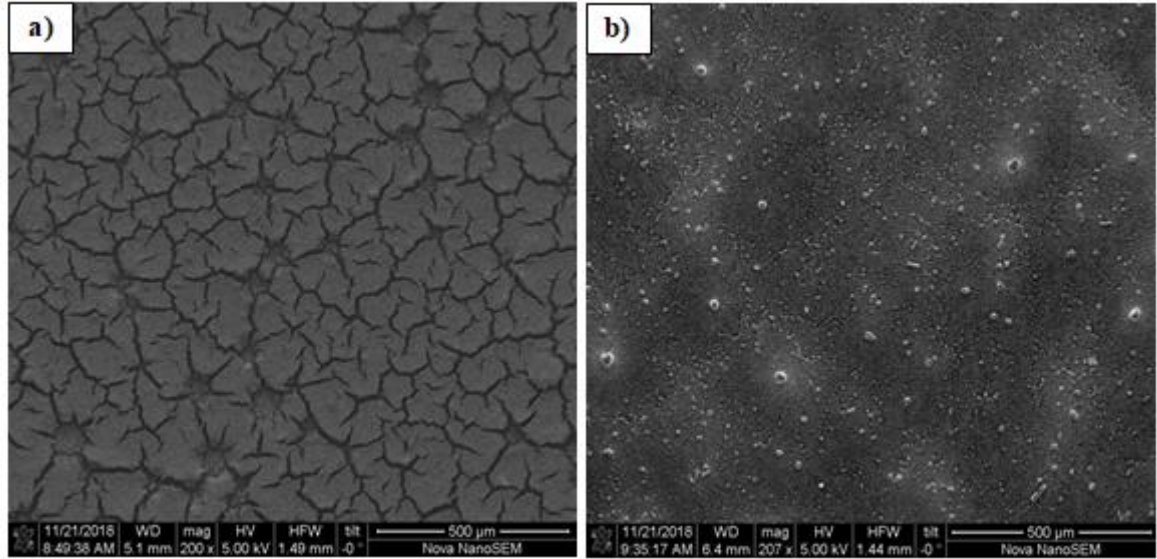


Şekil 10.1. a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kaplı filmin ve mezoporoz TiO_2 tabakasının, (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ kaplı filmin X-ışını kırınım desenleri.

Bariyer görevi gören mezoporoz TiO_2 katmanı üzerine kaplanan perovskit filmlerin güçlü kırınım noktaları 14.1° , 28.4° , 31.7° , 42.1° 'de (110), (220), (310), (330)'da gözlenmiş olup literatürle uyum göstermektedir (L. Zuo, vd., 2015). Bununla birlikte, 12.2° 'deki PbI_2 'e ait pik, Bi^{+2} ile birlikte modifiye edilmiş Şekil 10.1 (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskit yapısından numunede neredeyse kaybolmaktadır. Bu durum da PbI_2 'nin eksiksiz bir dönüşümüne işaret etmektedir. Elde edilen verilerden, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ organik katyonunun PbI_2 küçük kristallerinin içerisine erişmesi çok daha kolaydır, bu nedenle PbI_2 'den $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'e dönüşüm oranı modifiye edilmiş numunede geliştirilmiştir ve literatürle uyum gösterdiği tespit edilmiştir (Wu vd., 2014).

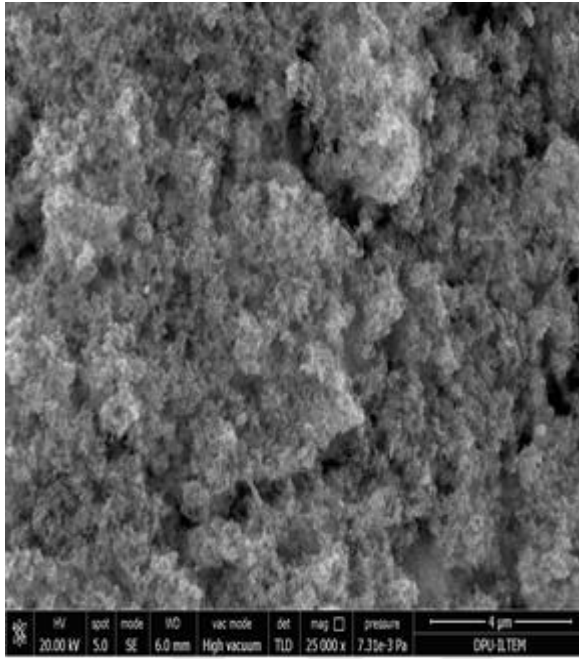
10.2. SEM Analiz Sonuçları

Şekil 10.2’de sıyırma yöntemi ve döndürerek kaplama yöntemi ile hazırlanmış olan mezoporoz TiO₂ tabakasına ait SEM yüzey analiz sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 10.2. a) Sıyırma tekniği kullanılarak kaplanmış mezoporoz TiO₂ tabakasına ait SEM mikroyapı analizi b) Seyreltme ile modifiye edilmiş mezoporoz TiO₂ çözeltisinin döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmiş SEM mikroyapı analizi.

Mezoporoz TiO₂ tabaka üretimi için kullanılan sıyırma yöntemiyle elde edilen kaplama için yapılan SEM analizi sonucunda Şekil 10.2 (a)’da yüzeyde çatlaklara rastlanmıştır. Bu çatlaklar yüzeyde elektron iletimini engellemesi beklenmektedir. Yüzey kalitesini yükseltmek amacıyla tez çalışması kapsamında üretilen TiO₂ pastada seyreltmeye gidilmiş olup kaplama yöntemi olarak döndürerek kaplama tekniği kullanılmıştır. Seyreltme işlemi ve döndürerek kaplama tekniği kullanılarak üretilen mezoporoz TiO₂ tabakalardan alınan SEM görüntülerine göre Şekil 10.2 (b)’ de yüzeydeki çatlakların giderildiği gözlemlenmiştir.

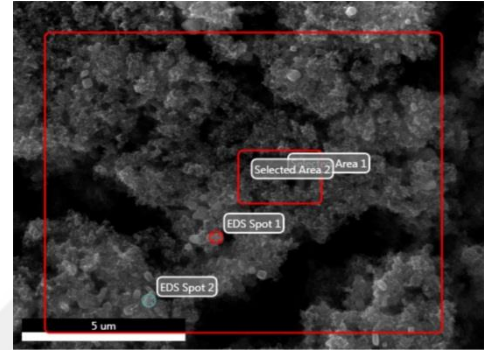


Seçilen Bölge 1

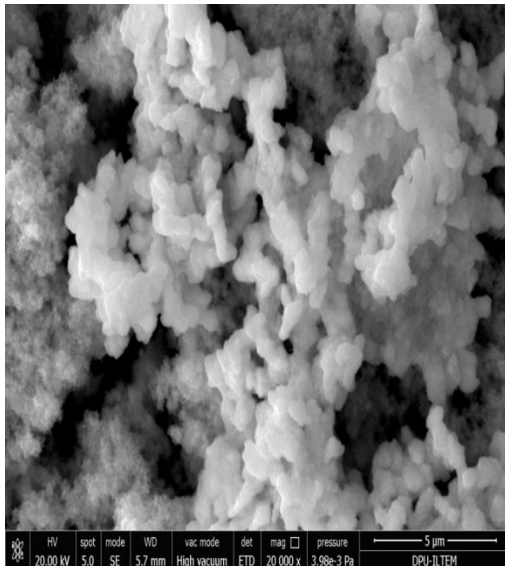
Element	Weight %	Atomic %
C K	11.09	30.92
N K	4.54	10.87
O K	15.11	31.63
SiK	0.32	0.39
PbM	14.78	2.39
SnL	1.60	0.45
I L	30.77	8.12
TiK	21.78	15.23

Seçilen Bölge 2

Element	Weight %	Atomic %
C K	11.20	30.97
N K	5.35	12.69
O K	14.73	30.57
SiK	0.55	0.65
PbM	15.37	2.46
SnL	1.68	0.47
I L	30.66	8.02
TiK	20.44	14.17

Şekil 10.3. Saf $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 'e ait SEM yüzey görüntüsü ve EDX analizi.

Şekil 10.3'te MAPbI_3 ince filmlerin yüzeylerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Biriktirilen perovskit ince filmler homojendir ve yoğun bir şekilde paketlenmiştir.

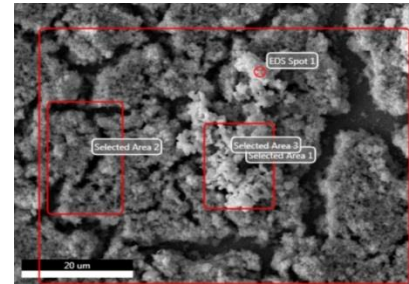


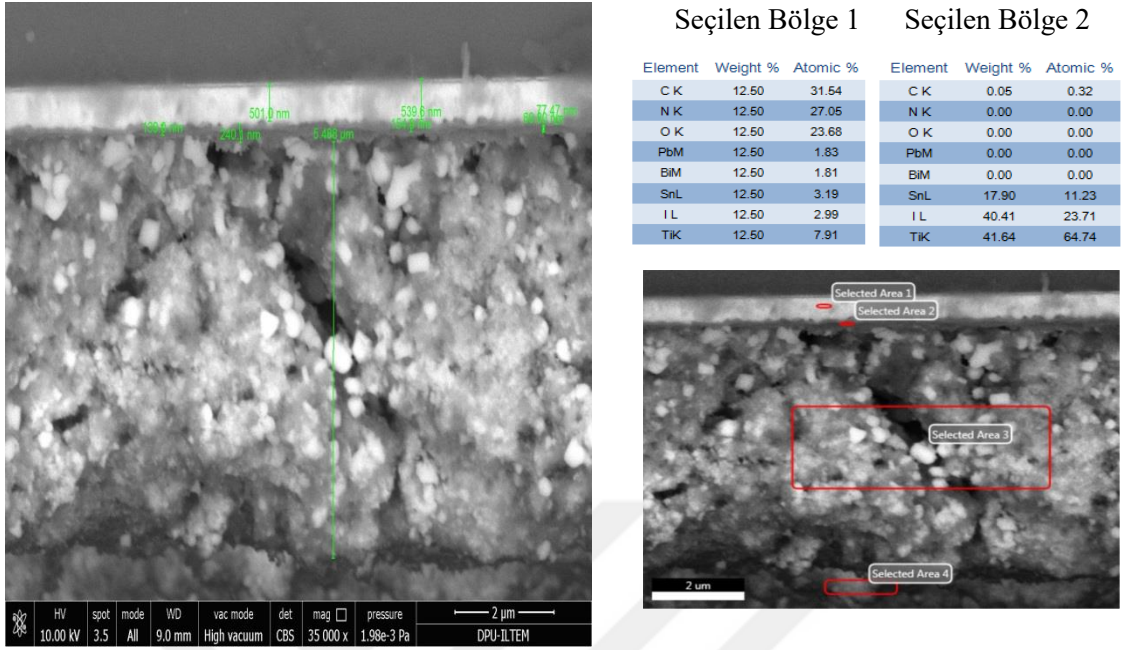
Seçilen Bölge 1

Element	Weight %	Atomic %
C K	7.57	34.38
N K	2.92	11.38
O K	3.32	11.30
PbM	11.35	2.99
BiM	10.33	2.70
SnL	0.47	0.22
I L	60.63	21.76
TiK	13.41	15.27

Seçilen Bölge 2

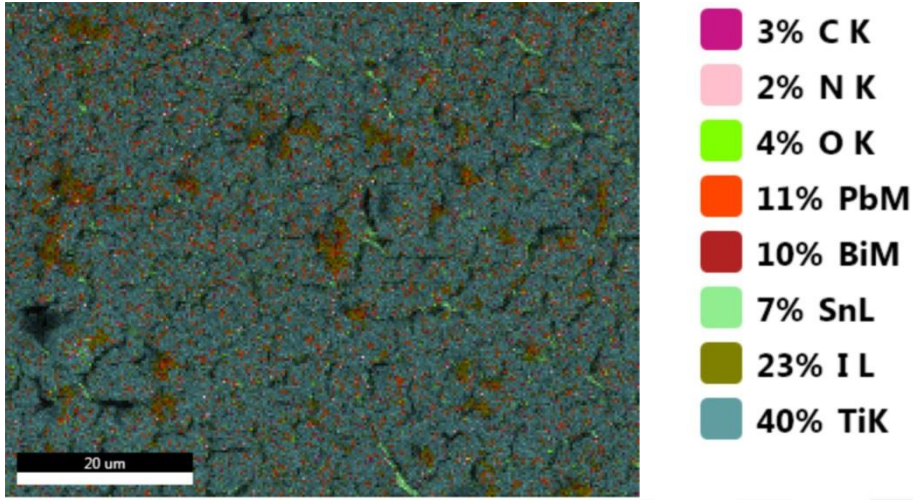
Element	Weight %	Atomic %
C K	8.70	28.00
N K	2.23	6.15
O K	12.61	30.44
PbM	11.05	2.06
BiM	0.57	0.11
SnL	4.29	1.40
I L	33.84	10.30
TiK	26.71	21.54

Şekil 10.4. Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{I}_3$ 'e ait SEM yüzey görüntüsü ve EDX analizi.



Şekil 10.5. Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{I}_3$ SEM yüzey görüntüsü EDX analizi.

Şekil 10.4'te $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{I}_3$ kaplı filme ait yüzey görüntüsü şekil 10.5'te ise kesit görüntüsü mevcuttur. Yüzey görüntüsü incelendiğinde perovskit kristallerinin iç içe geçtiği ve birbirine sıkıca bağlandığı gözlenmiştir.

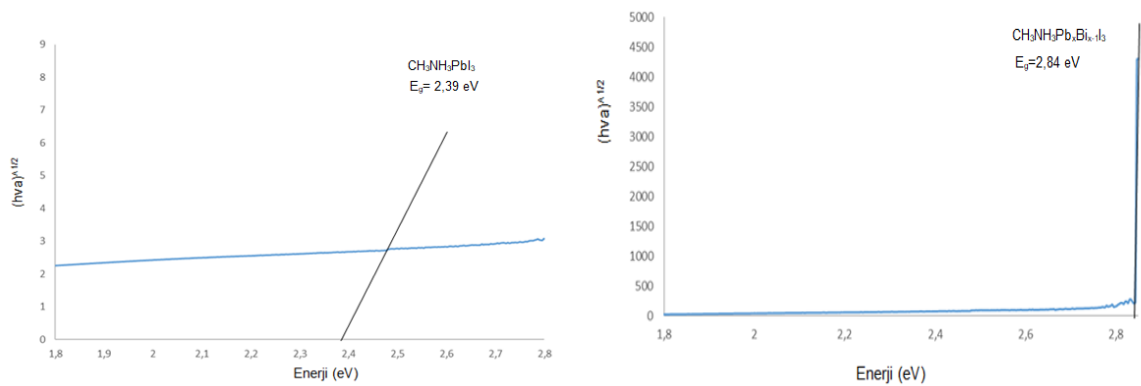


Şekil 10.6. Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ filmine ait Haritalama metoduyla alınmış SEM görüntüsü.

Şekil 10.6’da titanyum tabaka üzerine kaplanmış bizmut katkılı perovskit tabakada yapılan SEM haritalama analizinden alınan görüntüler verilmiştir. Bu görüntülere göre kullanılan bizmut katkısı kaplama yüzeyine homojen şekilde dağılmıştır. Yüzde miktarı en yüksek olan TiO_2 başta olmak üzere kullanılan tüm katkılar kaplama içerisinde varlığını korumuştur.

10.3. Bant Aralığı- Enerji Analiz Sonuçları

Şekil 10.7’de katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve katkılı Bi^{+2} perovskit tabakasına ait bant aralığı-enerji eğrisi gösterilmiştir.

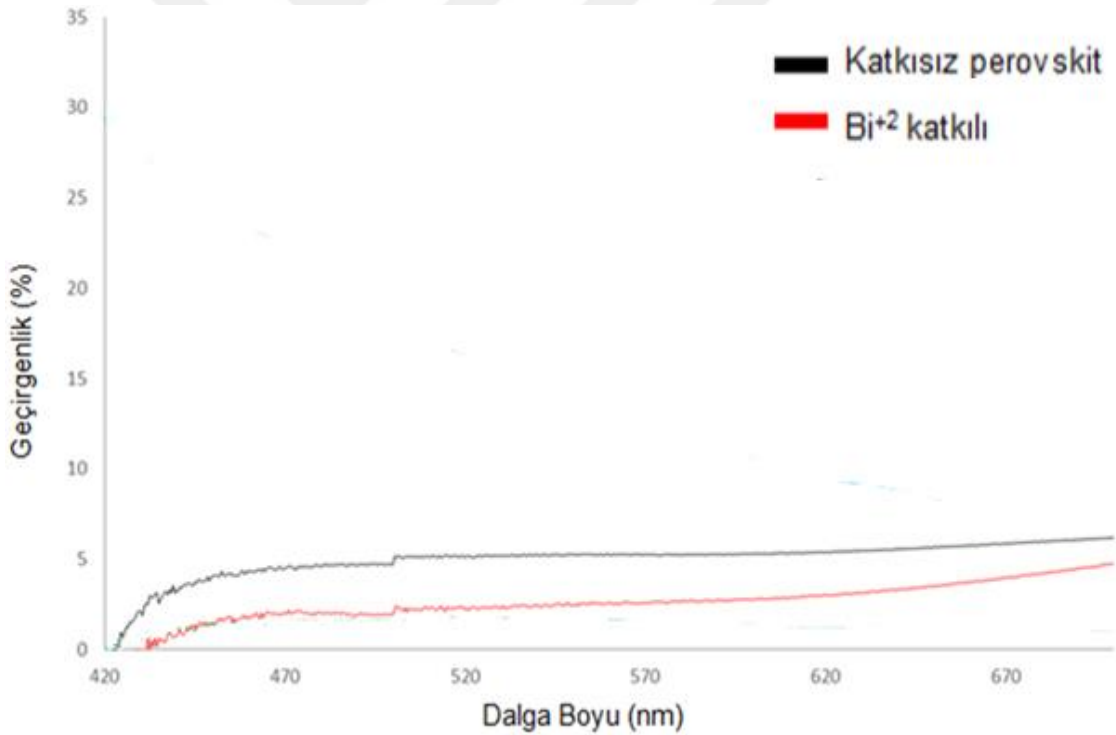


Şekil 10.7. Katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve katkılı Bi^{+2} perovskit tabakasına ait bant aralığı-enerji eğrisi.

Nicel olarak, bant aralığı enerjisi (E_g) yarıiletkenlerin dolaylı boşluğuna karşılık gelen denklemde (Tauc denklemi) açıklanmıştır.

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^r$$

Burada α , absorpsiyon katsayısı, $h\nu$, foton enerjisi, E_g , optik bant aralığı, A , foton enerjisine bağımlı olmayan ve r , dört sayısal değeri olan bir sabittir. 1/2 izin verilen doğrudan, 2 izin verilen dolaylı, 3 yasak doğrudan ve 3/2 yasak dolaylı optik geçişler içindir. Bu nedenle, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ve foton enerjisi (E_g) filmlerin geçirgenlik-absorpsiyon değerleri katkı ve katkısız perovskit tabakaların bant boşluğu enerjisinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Şekil 10.7'de Tauc denklemine göre hesaplanan kaplamaların bant aralıkları verilmiştir. Elde edilen değerlere göre perovskit tabakanın bant aralığı değeri katkısız için 2,39 eV ve Bi^{+2} için 2,84 eV olmak üzere her bir yapı 500 nm absorpsiyon spektrumundadır.



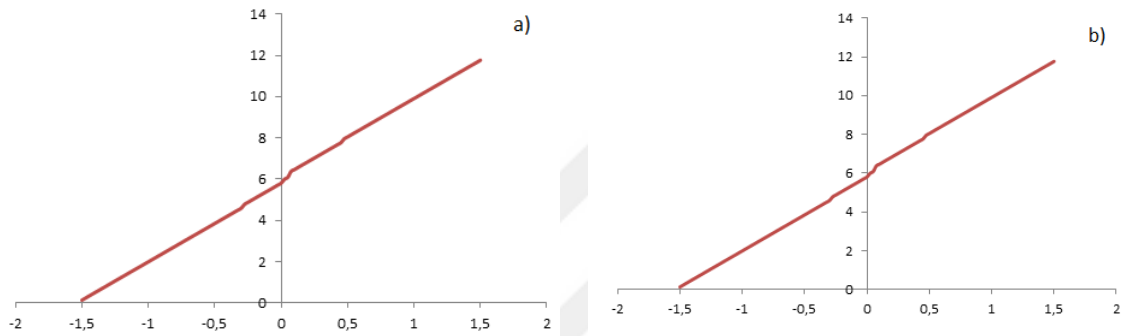
Şekil 10.8. Katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve Bi^{+2} katkılı tabakasına ait % geçirgenlik-dalga boyu eğrisi.

FTO tabakası üzerine biriktirilen dalga boyu aralığı 420-720 nm arasında olan katkı ve katkısız perovskit tabakalara ait % geçirgenlik değerleri Şekil 10.8'de gösterilmiştir. Şekil 10.8'de katkısız, Bi^{+2} katkılı perovskit kaplamaların 420-500 nm arasında geçirgenliklerinin artarken görünür ışık absorpsiyonunun azaldığı, 500-700 nm arasında ise ışık absorpsiyonunun

daha iyi olduğu gösterilmiştir. Bi^{+2} katkılı perovskit hücre katkısız ile karşılaştırıldığında geçirgenliğin katkısız nazaran daha düşük olduğu görülmüştür.

10.4. Akım- Gerilim Ölçüm Sonuçları

Şekil 10.9’ da katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ kaplı filmlere ait güç dönüşüm verimlilikleri gösterilmiştir.



Şekil 10.9. a) Katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ kaplı ince filme ait güç dönüşüm verimliliği. b) Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ kaplı filme ait güç dönüşüm verimliliği.

Çizelge 10.1. Güç dönüşüm verimliliği değerleri.

	V_{OC} (V)	I_{SC} (mA)	FF (%)	Verimlilik (%)
a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	0.1250	0.01456	18.63	0.00339
b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$	0.0500	0.01753	9.09	0.00079

Katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ perovskit hücreler termal evaporatörde başarılı bir şekilde kaplanmış olup bu işlem akabinde Şekil 10.9’ da belirtilen I-V ölçümü alınmıştır. Şekil 10.9’da alınan ölçümler öncesinde yapılan deneylerde hazırlanan mezopoz TiO_2 tabakası yeterince homojen şekilde seyreltilmediğinden yüzeyde pürüzler görülmekteydi. Söz konusu bu pürüzler mezopoz tabaka üretimi için seyreltmeye gidildiğinde incelen tabaka sayesinde daha net görülmüştür. Daha öncesinde seyreltme yapılmadan pasta şeklinde hazırlanan kalın tabakalı mezopoz TiO_2 ’deki yüzey hataları SEM’ de görüntülenmiş olup yüzeydeki bu hatalar hali hazırda hassas olan perovskit hücredeki elektron döngüsüne zarar verdiği sonucuna varılmıştır. Mezopoz TiO_2 tabaka için hazırlanan solüsyonun seyreltilip filtrelenmesi işleminden sonra yapılan sonuçlarda istenen yüksek verim elde edilememesine rağmen çizelge 10.1’deki değerler tutarlıdır. Yapılan akım-voltaj ölçümlerinden yüksek verim

değerlerinin alınamamasında perovskit yapının bozunmaya elverişli yapısının büyük rolü vardır. Perovskit yapının stabilitesini koruyamamasının başlıca sebepleri değişen ortam şartları, uzayan ölçüm süresi, hücrenin çok katmanlı yapıya sahip oluşu ve bu katmanların yarıiletken yapı barındırması olarak sıralanabilir. Kompakt ve mezoporoz TiO_2 katmanının üzerine kaplanan katkısız $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ve Bi^{+2} katkılı $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{I}_3$ perovskit hücrelere uygulanan akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen çizelge 10.1’de belirtilmiş olan ölçümlerde literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.



11. ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen analiz sonuçlarından yola çıkıldığında gelecek çalışmalar için alternatif olarak;

- a) Perovskit güneş pili hücrelerinin ortam şartlarında stabilitesini koruması için hücreye bir kapsülleme işlemi uygulanarak I-V ölçümü yapılabilir.
- b) Perovskit tabaka üretimi esnasında perovskit yapının organik ve inorganik kısımlarını oluştururken kullanılan spin kaplama yöntemi kullanarak kaplamak yerine buhar biriktirme yöntemi kullanılarak homojenite artırılabilir.
- c) Hücre içerisinde elektron ve boşlukların hareketiyle devredeki akım-gerilim değerlerini yükseltmek için boşluk taşıyıcı tabaka ile perovskit tabaka arasına elektron-boşluk hareketini arttırmak amacıyla p-tipi katkı malzemeleri kaplanabilir.
- d) Boşluk taşıyıcı malzeme olarak kullanılan spiro-Ometad yerine alternatif (PDPPDBTE gibi) malzemeler kullanılarak hücrenin bozunmasının önüne geçilebilir.
- e) Karşıt elektrot biriktirmesinde kullanılan tek çeşit malzeme yerine farklı kalınlık değerlerinde (Ag, Au, Pt) iki ayrı çeşit iletken sırasıyla biriktirilerek devreden toplanan akım artırılarak ölçüm yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aharon, S., Dymshits, A., Rotem, A. ve Etgar, L. (2015). Temperature dependence of hole conductor free formamidinium lead iodide perovskite based solar cells. *Journal of Material Chemistry A*, 3(17):9171–8.

Aristidou, N., Sanchez-Molina, I., Chotchuangchutchaval, T., Brown, M., Martinez, L., Rath, T. ve Haque, S. A. (2015). The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. *Angewandte Chemie*, 54(28):8208–12.

Azmi, R., Namb, S. Y., Sinaga, S., Akbar, Z. A., Lee, C.-L., Yoon, S. C., Jung, I. H. ve Jang, S.-Y. (2018). High-Performance Dopant-Free Conjugated Small Molecule-Based Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Nano Energy*, 44, 191-198.

Becquerel, A. E. (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus L'Academie des Sciences*, 9, 145–149.

Benabdallah, I., Boujnah, M., Kenz, A.-E., Benyoussef, A., Abatal, M. ve Bassam, A. (2019). Lead-free perovskite based bismuth for solar cells absorbers. *Journal of Alloys and Compounds*, 773,796e801.

Benavides-Garcia ve M., Balasubramanian, K. (1994). Bond energies, ionization potentials, and the singlet-triplet energy separations of SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , and their positive ions. *The Journal of Chemical Physics*, 100(4): 2821–30.

Berson, S., De Bettignies, R., Bailly, S., ve Guillerez, S. (2007). Poly(3-hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials*, 17, 8, 1377-1384.

Bi, D., Tress, W., Dar, M.I., Gao, P., Luo, J., Renevier, C., Schenk, K., Abate, A., Giordano, F., Baena, J.-P.C., Decoppet, J.-D., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. ve Hagfeldt, A. (2016). Efficient luminescent solar cells based on tailored mixedcation perovskites. *Science Advances*, 10, 1126.

Brandt, R. E., Kurchin, R. C., Hoye, R. L. Z., Poindexter, J. R., Wilson, M. W. B., Sulekar, S., Lenahan, F., Yen, P. X. T., Stevanović, V., Nino, J. C., Bawendi, M. G. ve Buonassisi, T. (2015). Investigation of Bismuth Triiodide (BiI_3) for Photovoltaic Applications. *The Journal of Chemical Physics*, 6 (21), 4297-4302.

Burschka, J., Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Nazeeruddin, M. K ve Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance Perovskite sensitized solar cells. *Nature*, 499(7458),316-319.

Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K. ve Grätzel, M. (2013). Sequential deposition as a route to high-performance perovskite sensitized solar cells, *Nature*, 499, 316e329.

Cao, D. H. (2017). Three- and Two-Dimensional Tin and Lead Halide Perovskite Semiconductors: Synthesis and Application in Photovoltaics. Doktora Tezi. Northwestern University: 68s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chander, N., Khan, A. F, Chandrasekhar, P. S., Thouti, E, Swami, S. K., Dutta, V., Vamsi, K. ve Komarala. (2014). Reduced ultraviolet light induced degradation and enhanced light harvesting using YVO₄: Eu³⁺ down-shifting nano-phosphor layer in organometal halide perovskite solar cells. *The Journal of Chemical Physics*, 105:3.

Chang, C. Y., Chu, C. Y., Huang, Y. C., Huang, C. W., Chang, S. Y., Chen, C. A., Chao, C. Y. ve Su, W. F. (2015). Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 4955.

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. *The Journal of Chemical Physics*, 25, 676–677.

Chen, D. (2014). Morphological Studies of Organometal Halide Thin Films for Perovskite Solar Cells. Yüksek Lisans Tezi, University of Toronto, 4s.

Chen, Q., Zhou, H., Hong, Z., Luo, S., Duan, H., Wang, H., Liu, Y., Li, G. ve Yang, Y. (2014). Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process, *Journal of the American Chemical Society*, 136,622e625.

Chilvery, A. K., Batra, A. K., Yang, B, Xiao, K., Guggilla, P., Aggarwal, M. D., Surabhi, R., Lal, R. B., Currie, J. R. ve Pennd, B. G. (2015). Perovskites: transforming photovoltaics, a mini-review. *Journal of Photonics for Energy*, 057402-1 Vol. 5.

Chu, S., Cui, Y. ve Liu, N. (2017). The path towards sustainable energy. *Nature Materials*, 16 16e22.

Clegg, W., Errington, R. J., Fisher, G. A., Green, M. E., Hockless, D. C. R. Ve Norman, N. C. (1991). A Phosphine Complex of Bismuth(III): X-ray Crystal Structure of [PMe₃H][Bi₂Br₇(PMe₃)₂]. *Chemische Berichte*, 124, 2457-2459.

Cohen, B. E., Gamliel, S., Etgar, L. (2014). Parameters influencing the deposition of methylammonium lead halide iodide in hole conductor free perovskite-based solar cells. *APL Materials*, 2, 081502.

Conings, B., Baeten, L., Dobbelaere, C. D., D'Haen, J., Manca, J. ve Boyen, H.-G. (2013). Perovskite-based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach. *Advanced Materials*, 2041.

Conings, B., Bretschneider, S.A., Babayigit, A., Gauquelin, N., Cardinaletti, I., Manca, J., Verbeeck, J., Snaith, H. J. ve Boyen, H. (2017). Structure-property relations of methylamine vapor treated hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ films and solar cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 8092e8099.

Cornia, A., Fabretti, A. C., Grandi, R. ve Malavasi, W. (1994). Structure of catena-(2-amino-1,3,4-thiadiazolium, 2-amino-1,3,4-thiadiazole bis(μ-iodo)-di-iodo-bismuth(III)). *Journal of Chemical Crystallography*, 24, 277-280.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Coutinho, N. F., Menlo, R. B., Borrero, N. F. V. ve Marques, F. C. (2018). Thermal Evaporated Bismuth Triiodide (BiI₃) Thin Films for Photovoltaic Applications. *MRS Advances*, 3 (55), 3233-3236.

Cui, J., Yuan, H., Li, J., Xu, X., Shen, Y., Lin, H. ve Wang, M. (2015). Recent progress in efficient hybrid lead halide perovskite solar cells. *Science and Technology of Advanced Materials*. 16, 036004.

D'innocenzo, V., Grancini, G., Alcocer, M. J., Kandada, A. R. S., Stranks, S. D., Lee, M. M., Lanzani, G., Snaith, H. J. ve Petrozza, A. (2014). Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications*, 5, 3586.

Dkhissi, Y., Huang, F., Rubanov, S., Xiao, M., Bach, U., Spiccia, L., Caruso, R. A., ve Cheng, Y. B. (2015). Low temperature processing of flexible planar perovskite solar cells with efficiency over 10%. *Journal of Power Sources*, 278, 325–331.

Docampo, P., Hanusch, F., Stranks, S. D., Döblinger, M., Feckl, J. M., Ehrensperger, M., Minar, N. K., Johnston, M. B., Snaith, H. J. ve Bein, T. (2014). Solution Deposition-Conversion for Planar Heterojunction Mixed Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 4, 1400355.

Domanski, K., Correa-Baena, J. P., Mine, N., Nazeeruddin, M. K., Abate, A. ve Saliba, M. (2016). Not all that glitters is gold: metal-migration-induced degradation in perovskite solar cells. *ACS Nano*, 10(6):6306–14.

Dong, Q., Fang, Y., Shao, Y., Mulligan, P., Qiu, J., Cao, L. ve Huang, J. (2015). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, *Science*, 347,967-970.

Dong, Q., Wang, Z., Zhang, K., Yu, H., Huang, P., Liu, X., Zhou, Y., Chen, N. ve Song, B. (2014). Easily accessible polymer additives for tuning the crystal-growth of perovskite thin-films for highly efficient solar cells. *Nanoscale*, 2016, 5552.

Dong, X., Fang, X., Lv, M., Lin, B., Zhang, S., Ding, J., ve Yuan, N. (2015). Improvement of the humidity stability of organic-inorganic perovskite solar cells using ultrathin Al₂O₃ layers prepared by atomic layer deposition. *Journal Materials Chemistry. A*, 3 (10), pp. 5360-5367.

Dualeh, A., Gao, P., Seok, S. I., Nazeeruddin, M. K. ve Gratzel, M. (2014). Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters. *Chemistry of Materials*, 26 (21), 6160–6164.

Dualeh, A., Tétreault, N., Moehl, T., Gao, P., Nazeeruddin, M. K. ve Grätzel M. (2014). Effect of annealing temperature on film morphology of organic-inorganic hybrid perovskite solid-state solar cells. *Advanced Functional Materials*, 24(21):3250–8.

Eckhardt, K., Bon, V., Getzschmann, J., Grothe, J., Wisser, F. M. ve Kaskel, S. (2016). Crystallographic insights into (CH₃NH₃)₃(Bi₂I₉): A new lead-free hybrid organic-inorganic material as a potential absorber for photovoltaics. *Chemical Communications*, 2015, 00, 1-3.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Eckhardt, K., Polly L. Arnold, Rodden, M., Davis, K.M., Scarisbrick, A. C., Blakea, A.J. ve Wilsona, C. (2016). Asymmetric lithium(i) and copper(ii) alkoxy-N-heterocyclic carbene complexes; crystallographic characterisation and Lewis acid catalysis. *Chemical Communications*, 52(14), 3058-60.

EIA, U.S. Energy Inf. Adm., 2017, IEO2017.

Eperon, G. E., Stranks S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M. ve Snaith, H. J. (2014). Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(3):982–8.

Etgar, L., Gao, P., Xue, Z., Peng, Q., Chandiran, A., Liu, B., Nazeeruddin, M. ve Grätzel, M. (2012). Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 134 17396–17399.

Fujishima, A., Rao, T. N. ve Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 1(1):1–21.

Ganose, A. M., Butler, K. T., Walsh, A. ve Scanlon, D. O. (2016). Relativistic electronic structure and band alignment of BiSI and BiSeI: candidate photovoltaic materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 2060-2068.

Gao, P., Gratzel, M. ve Nazeeruddin, M. K. (2014). Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications, *Energy & Environmental Science*, 7, 2448.

Gao, W., Ran, C., Xi, J., Jiao, B., Zhang, W., Wu, M., Hou, X. ve Wu, Z. (2018). High-Quality Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite Film for Lead-Free Inverted Planar Heterojunction Solar Cells with 2.2 % Efficiency. *Physics Chemistry*, 19 (14), 1696-1700.

Girnyk, I., Krupych, O., Martunyk-Lototska I., Motsnyi, F. ve Vlokh, R. (2009). Phase Coexistence in Cs₃Bi₂I₉ Ferroelastics: Optical, Dilatation and Ultrasonic Velocity Studies. *Ukrainian Journal of Physics*, 4, 4, 0709.0053.

Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21): 477-485.

Grätzel, M. (2014). The light and shade of perovskite solar cells. *Nature Materials*, 13, 838.

Gratzel, M. (2009). Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. 2009, *Accounts of Chemical Research*, 42, 11, 1788–1798.

Grätzel, M. ve Park, N.-G. (2014). Organometal halide perovskite photovoltaics: a diamond in the rough. *Nano*, 09, 1440002.

Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D., Levi, D.H. ve Ho-Baillie, A.W.Y. (2017). Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 25, 3-13.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Greul, E., Petrus, M. L., Binek, A., Docampo, P. ve Bein, T. (2017). Highly stable, phase pure Cs₂AgBiBr₆ double perovskite thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 19972–19981.

Guarnera, S., Abate, A., Zhang, W., Foster, J. M., Richardson, G., Petrozza, G. ve Snaith, H. J. (2015). Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a Porous Al₂O₃ buffer Layer. *The Journal of Physical Chemistry A*. Lett. 6 (3), 432–437.

Habisreutinger, S. N., Leijtens, T., Eperon, G. E., Stranks, S. D., Nicholas, R. J. ve Snaith HJ. (2014). Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14(10):5561–8.

Hahn, N. T., Rettie, A. J. E., Beal, S. K., Fullon R. R. ve Mullins, C. B. (2012). n-BiSI Thin Films: Selenium Doping and Solar Cell Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (47),24878-24886.

Hao, F., Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, Robert P. H. Chang ve Mercuri G. Kanatzidis. (2014). Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 8, 489-494.

Hardin, B. E., Snaith, H. J. ve McGehee, M. D. (2012). The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 162-169.

Hasan, N. (2017). Cathode Interface Engineering For High Performance Planar Perovskite Solar Cells. Yüksek Lisans Tezi. South Dakota State University: 23s.

Hendry, E., Koeberg, M., O'regan, B. ve Bonn, M. (2006). Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy. *Nano letters*, 6, 755-759.

Heo, J. H., Im, S. H. Noh, J. H. Mandal, T. N., Lim, C. S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H. J., Sarkar, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. ve Seok, S. (2013). Efficient inorganicorganic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 7(6):486–91.

Heo, J. H., Song, D. H., Han, H. J., Kim, S. Y., Kim, J. H., Kim, D., Shin, H. W., Ahn, T. K., Wolf, C., Lee, T.-W. ve Im, S. H. (2015). Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells with Constant 17.2% Average Power Conversion Efficiency Irrespective of the Scan Rate. *Advanced Materials*, 27, 3424-3430.

Heo, J. H., Han, H. J., Kim, D., Ahn, T. ve Im, S. H. (2015). Hysteresis-less inverted CH₃NH₃PbI₃ planar perovskite hybrid solar cells with 18,1% power conversion efficiency. *Energy & Environmental Science*, 8, 1602-1608.

How products are Made. Silicon Background. Advameg. Inc. (Online) (2017). (Cited: 05 29, 2017.)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hoye, R. L., Brandt, R. E., Osherov, A., Stevanovic, V., Stranks, S. D., Wilson, M. W., Kim, H., Akey, A. J., Perkins, J. D., Kurchin, R. C. ve Poindexter, J. R. (2016). Methylammonium bismuth iodide as a lead-free, stable hybrid organiceinorganic solar absorber. *Chemistry A European Journal*, 22 (8), 2605e2610.

<http://www.madehow.com/Volume-6/Silicon.html>.

<http://www.pveducation.org/pvcdrom/manufacturing/early-silicon-solar-cells>, (accessed 3 January 2018).

<http://www.sandia.gov/~jytsao/Solar%20FAQs.pdf>.

<https://www.ise.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2015/fraunhofer-ise-achieves-new-world-record-for-both-sides-contacted-silicon-solar-cells.html> (accessed 30 January 2018).

<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, (accessed 3 January 2018).

Hu, H., Dong, B. ve Zhang, W. (2017). Low-toxic metal halide perovskites: opportunities and future challenges. *Journal of Materials Chemistry A* 5 (23), 11436-11449.

Huang, L., Hu, Z., Xu, J., Zhang, K., Zhang, J., ve Zhu, Y. (2015). Multi-step slow annealing Perovskit films for high performance planar perovskit solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 377–382.

Iefanova, A. (2016). Lead Free CH₃NH₃SnI₃ Perovskit Thin-Film With P-Type Semiconducting Nature And Metal-Like Conductivity. Doktora Tezi. South Dakota State University:18-22s.

Im, J. H., Kim, H. S. ve Park, N. G. (2014). Morphology-photovoltaic property correlation in perovskit solar cells: One-step versus two step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *APL Materials*, 2, 081510.

Ito, S., Tanaka, S., Manabe, K. ve Nishino, H. (2014). Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskit solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30):16995–7000.

Jeon, N. J., Noh, J. H., Kim, Y., Yang, W. S., Ryu, S. ve Seok, S. (2014). Solvent engineering for high-performance inorganicorganic hybrid perovskit solar cells, *Nature Materials* 13, 897-903.

Johnsson, M. ve Lemmens, P. (2007). *Crystallography and chemistry of perovskites*. Handbook of magnetism and advanced magnetic materials, 19s.

Jung, H.S. ve Park, N. (2015). *Perovskit solar cells: from materials to devices*, Small 11,10e25.

Kim, J. H., William, S. T., Cho, N., Chueh, C. C., ve Jen, A. K. Y. (2015). Enhanced environmental stability of planar heterojunction perovskite solar cells based on blade-coating. *Advanced Energy Materials*, 5(4).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kim, Y., Yang, Z., Jain, A., Voznyy, O., Kim, G. H., Liu, M., Quan, F. P., De Arquer, G., Comin, R., Fan, J. Z. ve Sargent, E. H. (2016). Pure Cubic-Phase Hybrid Iodobismuthates AgBi₂I₇ for Thin-Film Photovoltaics. *Angewandte Chemie*, 55, 9586–9590.

Ko, H. S., Lee, J. W. ve Park, N. G. (2015). 15.76% efficiency perovskite solar cells prepared under high relative humidity: importance of PbI₂ morphology in two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16):8808–15.

Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. ve Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051.

Kwak, D. J., Moon, B. H., Lee, D. K., Park, C. S. ve Sung, Y. M. (2011). Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *Journal of Electrical Engineering and Technology*, 6, 684-687.

Lazarini, F. (1987). Structure of diethylammonium enneaiododibismuthate(III). *Acta Crystallographica Section C*, 43, 875-877, 1987.

Lee, K., Kim, J. Y., Park, S. H., Kim, S. H., Cho, S. ve Heeger, A. J. (2007). Air-stable polymer electronic devices. *Advanced Materials*, 19(18):2445–9.

Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. ve Snaith, H. J. (2012). Efficient Hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science* 338, 643e647.

Lehner, A. J., Fabini, D. H., Evans, H. A., Hébert, C. A., Smock, S. R., Hu, J., Wang, H., Zwanziger, J. W., Chabynyc, M. L. ve Seshadri, R. (2015). Crystal and Electronic Structures of Complex Bismuth Iodides A₃Bi₂I₉ (A = K, Rb, Cs) Related to Perovskite: Aiding the Rational Design of Photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 27, 7137–7148.

Li, T. (2019a). Bismuth Halide Semiconductors – A Combined Theoretical And Experimental Approach For Photovoltaics Biplab Ghosh, Doktora Tezi, The University Of Edinburgh.

Li, T. (2019b). Study of Bismuth-based Perovskite-like Materials for Solar Cell and Supercapacitor Applications, The University of Edinburgh.

Li, X., Bi, D., Yi, C., Decoppet, J., Luo, J., Zakeeruddin, S.M., Hagfeldt, A. ve Gratzel, M. (2016). A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science* 353, 58e62.

Li, Y. (2016). High performance perovskit hybrid solar cell via interfacial engineering, Yüksek Lisans Tezi, The University of Akron.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Luo, P., Xia, W., Zhou, S., Sun, L., Cheng, J., Xu, C. ve Lu, Y. (2016). Solvent engineering for ambient-air-processed, phase-stable CsPbI₃ in perovskit solar cells, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7,3603e3608.

Lv, M., Dong, X., Fang, X., Lin, B., Zhang, S., Ding, J. ve Yuan, N. (2015). A promising alternative solvent of perovskit to induce rapid crystallization for high-efficiency photovoltaic devices. *RSC Advances*, 5, 20521.

Lyu, M., Yun, J. H., Cai, M., Jiao, Y., Bernhardt, P.V., Zhang, M., Wang, Q., Du, A., Wang, H., Liu, G. ve Wang, L. (2016). Organic–inorganic bismuth (III)-based material: A lead-free, air-stable and solution-processable light-absorber beyond organolead perovskites. *Nano Research*, 9(3): 692-702.

Ma, L., Guo, D., Li, M., Wang, C., Zhou, Z., Zhao, X., Zhang, F., Ao, Z. ve Nie, Z. (2015). Temperature- and component-dependent degradation of perovskit photovoltaic materials under concentrated sunlight. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(3):326–30.

Machulin, V. F., Motsnyi, F. V., Smolanka, F. V., Svechnikov, G. S. ve Peresh, E. Y. (2004). Effect of temperature variation on shift and broadening of the exciton band in Cs₃Bi₂I₉ layered crystals. *Low Temperature Physics*, 30, 964-967.

Mali, S. S., Shim, C. S., Kim, H., Patil, P.S. ve Hong, C.K. (2016). In situ processed gold nanoparticle-embedded TiO₂ nanofibers enabling plasmonic perovskit solar cells to exceed 14% conversion efficiency, *Nanoscale* 8, 2664e2677.

Malinauskas, T., Tomkute-Luksiene, D., Sens, R., Daskeviciene, M, Send, R., Wonneberger, H., Jankauskas, V., Bruder, I. ve Getautis, V. (2015). Enhancing thermal stability and lifetime of solid-state dyesensitized solar cells via molecular engineering of the hole-transporting Material spiro-OMeTAD. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21):11107–16.

Martinez, L., Stavrinadis, A. S., Higuchi, Diedenhofen, S. L., Bernechea, M., Tajima, K. ve G. Konstantatos. (2013). Hybrid solution-processed bulk heterojunction solar cells based on bismuth sulfide nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 15, 5482-5487.

Mei, A., Li X., Liu, L., Ku, Z., Liu, T., Rong, Y., Xu, M., Hu, M., Chen, J., Yang, Y., Gratzel, M., ve Han, H. (2014). A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskit solar cell with high stability. *Science*, 295-298.

Meier, J., Flueckiger, R., Keppner, H. ve Shah, A., (1994). Complete microcrystalline p-i-n solar cell-Crystalline or amorphous cell behaviour. *Applied Physics Letters*, 65, 860–862.

Mercier, N., Louvain, N. ve Bi, W. (2009). Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids. *Cryst. Eng. Comm*, 11, 720-734, 2009.

Mitzi, D. B. (2000). Organic–Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers: The Templating Influence of the Organic Cation Layer. *Inorganic Chemistry*, 39, 6107-6113.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mitzi, D. B. (2001). Templating and structural engineering in organic–inorganic perovskites. *Society Dalton Transactions*, 1-12.

Mitzi, D. B. ve Brock, P. (2001). Structure and Optical Properties of Several Organic–Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra. *Inorganic Chemistry*, 40, 2096-2104.

Mitzi, D. B. ve Brock, P. (2001). Structure and Optical Properties of Several Organic-Inorganic Hybrids Containing Corner-Sharing Chains of Bismuth Iodide Octahedra. *Inorganic Chemistry*, 40, 2096-210.

Motsnyi, F. (2010). *Optical measurements of ferroelastics (Cs₃Bi₂I₉): New phenomena and optical devices*. International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers.

Mousdis, G. A., Papavassiliou, G. C., Terzis, A. ve Raptopoulou, C. P. (1998). Notizen: Preparation, Structures and Optical Properties of [H₃N(CH₂)₆NH₃]BiX₅ (X=I, Cl) and [H₃N(CH₂)₆NH₃]SbX₅ (X=I, Br). *Zeitschrift für Naturforschung B* 53, 927.

National Renewable Energy Laboratory. (Online) 2017. (Cited: 05 05, 2017.) <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.

Niu, G., Guo, X. ve Wang, L. (2015). Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 8970-8980

Niu, G., Li, W., Meng, F., Wang, L., Dong, H. ve Qiu, Y. (2014). Study on the stability of CH₃NH₃PbI₃ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 705.

Noh, J. H., Im, S. H., Heo, J. H., Mandal, T. N. ve Seok, S. I. (2013). Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 13(4), 1764-1769.

NREL, Solar Cell Efficiency Chart, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (Accessed August 2016).

Ohl, R. S. (1941). US patent, 2, 402, 602.

O'regan, B. ve Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737-740.

Park, B. W., Philippe, B., Zhang, X., Rensmo, H., Boschloo, G. ve Johansson, E. M. J. (2015). Bismuth Based Hybrid Perovskites A₃Bi₂I₉ (A: Methylammonium or Cesium) for Solar Cell Application. *Advanced Materials*, 27,6806–6813.

Park, N., Gratzel, M., Miyasaka, T., Zhu, K. ve Emery, K. (2016). Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nature Energy*, 1, 16152.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pellet, N., Gao, P., Gregori, G., Yang, T. Y., Nazeeruddin, M. K., Maier, J. ve Gratzel, M. (2014). Mixed-organic-cation Perovskite photovoltaics for enhanced solar-light harvesting. *Angewandte Chemie*, 53, 3151–3157.

Pisoni, A., Jaćimović, J., Barišić, O. S., Spina, M., Gaál, R., Forró, L. ve Horváth, E. (2014). Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 5(14):2488–92.

Robert, L., Hoyer, Z., Brandt, R. E., Osherov, A., Stevanovic, V., Stranks, S. D., Wilson, M. W. B., Kim, H., Akey, A. J., Perkins, J. D., Kurchin, R. C., Poindexter, J. R., Wang, E. N., Bawendi, M. G., Bulovic, V. ve Buonassisi, T. (2016). Methylammonium Bismuth Iodide as a Lead-Free, Stable Hybrid Organic–Inorganic Solar Absorber," *Chemistry – A European Journal*, 22, 2605 – 2610.

Rühle, S. (2016). Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130, 139–147.

Saffari, M., Mohebpour, M. A., Soleimani, H. R. ve Tagani, M. B. (2017). DFT analysis and FDTD simulation of CH₃NH₃PbI₃–xCl_x mixed halide perovskite solar cells: role of halide mixing and light trapping technique. *Journal of Physics D*, 50, 415501.

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. ve Grätzel, M. (2016). Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 9(6), 1989-1997.

Schwanitz, K., Mankel, E., Hunger, R., Mayer, T., Jaegermann, W. (2007). Photoelectron spectroscopy at the solid-liquid interface of dye-sensitized solar cells: unique experiments with the solid-liquid interface analysis system. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. 61(12):796–800.

Sengul, H. ve Theis, T. L. (2011). An environmental impact assessment of quantum dot photovoltaics (QDPV) from raw material acquisition through use., *Journal of Cleaner Production*, 19, 21e31, 19, 1.

Shai, X., Li, D., Liu, S., Li, H. ve Wang, M. (2016). Advances and Developments in Perovskite Materials for Solar Cell Applications. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 32, 2159–2170.

Shai, X., Zuo, L., Sun, P., Liao, P., Huang, W., Yaob, E-P., Li, H., Liu, S., Shen, Y., Yang, Y. ve Wang, M. (2017). Efficient planar perovskite solar cells using halide Sr-substituted Pb Perovskite. *Nano Energy*. 36, 213–222.

Shaik, S., 2017, Modeling And Process-Structure-Property-Performance Study Of Perovskite Solar Cells, Doktora Tezi, The University of Alabama, Department of Electrical and Computer Engineering, 10-11s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sharenko, A. ve Toney, M. F. (2016). Relationships between Lead Halide Perovskite Thin-Film Fabrication, Morphology, and Performance in Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2), 463-470.

Shi, J., Luo, Y., Wei, H., Luo, J., Dong, J., Lv, S., Xiao, J., Xu, J., Zhu, L., Xu, X., Wu, H., Li, D. ve Meng, Q. (2014). Modified Two-Step Deposition Method for High-Efficiency TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Heterojunction Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 9711–9718.

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.

Singh, T., Kulkarni, A., Ikegami, M. ve Miyasaka, T. (2016). Effect of Electron Transporting Layer on Bismuth-Based Lead-Free Perovskite (CH₃NH₃)₃ Bi₂I₉ for Photovoltaic Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(23), 14542-7.

Spitzer, M., Schewchun, J., Vera, E.S. ve Lofersky, J. J. (1980). In: Proceedings of 14th IEEE PV Specialists Conference. San Diego, USA, 375.

Stoumpos, C., Malliakas, C. ve Kanatzidis, M. (2013). Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry*. 52, 9019–9038.

Stranks, S.D. ve Snaith, H.J. (2015). Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature Nanotechnology*, 10(5), 391-402.

Tan, K. W., Moore, D. T., Saliba, M., Sai, H., Estroff, L. A., Hanrath, T., Snaith, H. J. ve Wiesner, U. (2014). Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer-directed alumina perovskite solar cells. *ACS Nano*, 8(5):4730–9.

Tao, Y. (2017). Interface Engineering For Efficient Perovskite Solar Cells. Doktora Tezi. Jilin University.

Turkevych, I., Kazaoui, S., Ito, E., Urano, T., Yamada, K., Tomiyasu, H., Yamagishi, H., Kondo, M. ve Aramaki, S. (2017). Photovoltaic Rudders: Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites. *Chem. Sus. Chem*, 10, 3754–3759.

Wang, J. T. W., Ball, J. M., Barea, E. M., Abate, A., Alexander-Webber, J., Huang, J., Saliba, M., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Snaith, H. J. ve Nicholas, R. J. (2014). Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14, 2, 724–730.

Wang, Q., Shao, Y., Dong, Q., Xiao, Z., Yuan, Y. H. (2014). Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy & Environmental Science*, 7 (7), 2359-2365.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wenk, H. R. ve Bulakh, A., (2004). Minerals: their constitution and origin. *Cambridge University Press*, 142 (3): 306.

Wu, L. M., Wu, X. T ve Chen, L. (2009). Structural overview and structure–property relationships of iodoplumbate and iodobismuthate. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 2787-2804.

Wu, X., Wang, J. ve Edwin, K. L. Y. (2016). Ultralong Perovskite Microrods: One- versus Two-Step Synthesis and Enhancement of Hole-Transfer During Light Soaking. *The Journal of Physical Chemistry, C*.120 (22), 12273-12283.

X. Li, Dar, M. I., Yi, C., Luo, J., Tschumi, M., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., Han, H., Grätzel, M. (2015). Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. *Nature Chemistry*. 7, 703.

Xiao, M., Huang, F., Huang, W., Dkhissi, Y., Zhu, Y., Etheridge, J., Gray-Weale, A., Bach, U., Cheng, Y. ve Spiccia, L. (2014). A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells, *Angewandte Chemie*. 53, 9898e9903.

Xiao, Z., Dong, Q., Bi, C., Shao, Y., Yuan, Y. ve Huang, J. (2014). Solvent Annealing of Perovskite-Induced Crystal Growth for Photovoltaic-Device Efficiency Enhancement. *Advanced Materials*, 26, 6503–6509.

Xu, X., Li, S., Zhang, H., Shen, Y., Zakeeruddin, S., Grätzel, M., Cheng, Y., ve Wang, M., (2015). A power pack based on organometallic perovskite solar cell and supercapacitor. *ACS Nano*, 9, 1782–1787.

Yamamoto, K., Nakajima, A., Suzuki, T., Yoshimi, M., Nishio, H. ve Izumina, M. (1994). Thin-film polycrystalline Si solar cell on glass substrate fabricated by a novel low temperature process. *In: Proceedings of the 1st Photovoltaic Energy Conversion*, Hawaii, USA, 1575–1578.

Yamamoto, K., Yoshimi, M., Suzuki, T., Tawada, Y., Okamoto, Y., Nakajima, A. ve Igari, S. (1998). Below 5m thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature. *In: Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, Austria, 1284–1289.

Yan, K., Long, M., Zhang, T., Wei, Z., Chen, H., Yang ve S., Xu. (2015). Hybrid Halide Perovskite Solar Cell Precursors: Colloidal Chemistry and Coordination Engineering behind Device Processing for High Efficiency. *Journal of the American Chemical Society*. 137, 4460-4468.

Yang, D., Yang, Z., Qin, W., Zhang, Y., Liu, S., ve Liu, C. (2015). Alternating precursor Layer deposition for highly stable perovskite films towards efficient solar cells using vacuum deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9401-9405.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W. ve Fang, G. (2016). Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 3970-3990.

Yang, W. S., Park, B. W., Jung, E. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Lee, D. U., Shin, S. S., Seo, J., Kim, E. K., Noh, J. H. ve Seok, S. I. (2017). Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science*, 356(6345), 1376-1379.

Ye, T., Ma, S., Jiang, X., Wei, L., Vijila, C. ve Ramakrishna, S. (2017). Performance Enhancement of Tri-Cation and Dual-Anion Mixed Perovskite Solar Cells by Au@SiO₂ Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 27(22).

Ye, T., Petrović, M., Peng, S., Yoong, J. L. K., Vijila, C. ve Ramakrishna, S. (2017). Enhanced Charge Carrier Transport and Device Performance Through Dual-Cesium Doping in Mixed-Cation Perovskite Solar Cells with Near Unity Free Carrier Ratios. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(3), 2358-2368.

Ye, T., Xing, J., Petrović, M., Chen, S., Chellappan, V., Subramanian, G.S., Sum, T.C., Liu, B., Xiong, Q. ve Ramakrishna, S. (2017). Temperature effect of the compact TiO₂ layer in planar perovskite solar cells: An interfacial electrical, optical and carrier mobility study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163, 242-249.

You, J., Meng, L., Song, T-B., Guo, T-F., Michael, Y., Chang, W-H., Hong, Z., Chen, H., Zhou, H., Chen, Q., Liu, Y., De Marco, N. ve Yang, Y. (2015). Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers. *Nature Nanotechnology*, 11(1):75-81.

You, J., Yang, Y., Hong, Z., Song, T-B, Meng, L. ve Liu, Y. (2014). Moisture assisted perovskite film growth for high performance solar cells. *Applied Physics Letters*, 105(18):183902.

Zhang, C., Sun, D., Sheng, C., Zhai, Y., Mielczarek, K., Zakhidov, A. ve Vardeny, Z. (2015). Magnetic field effects in hybrid perovskite devices. *Nature Physics*, 11 427-434.

Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T. B. ve Duan, H. S. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196):542-6.7.

Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z., You, J., Liu, Y. ve Yang, Y. (2014). Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196), 542-546.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : AYDOĞMUŞOĞLU Hazal
Doğum Tarihi ve yeri : 04/06/1995-Beypazarı/ ANKARA
e-mail : hazalaydogdu12@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi	2017
Lise	Şevket Raşit Hatipoğlu And. Lisesi	2013

Yabancı Dil: İngilizce